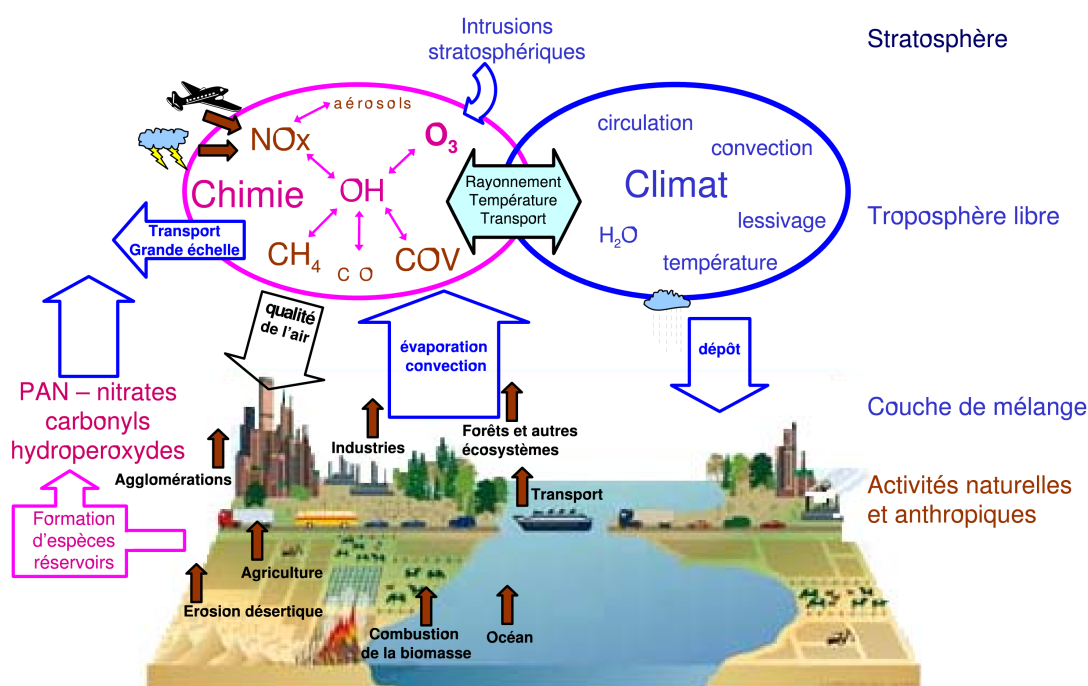


# Habilitation à Diriger des Recherches

## Etude par modélisation de la chimie photo-oxydante troposphérique à l'échelle de la Terre

Sophie Szopa

LABORATOIRE DES SCIENCES DU CLIMAT ET DE L'ENVIRONNEMENT LSCE-IPSL



Interactions entre chimie troposphérique et climat

PRESENTÉE À L'UNIVERSITÉ VERSAILLES SAINT QUENTIN

### JURY

#### RAPPORTEURS

**Valérie Thouret** (Physicienne CNAP [Conseil National des Astronomes et Physiciens], HDR)

**Eric Villenave** (Professeur à l'université de Bordeaux, HDR)

**Jean-François Müller**, BIRA-IASB- Senior Scientist

#### TUTEUR

**Slimane Bekki** (DR CNRS, HDR)

#### EXAMINATEURS

**Jérôme Chappellaz** (DR CNRS, HDR)

**Jean-Louis Dufresne** (DR CNRS, HDR)

**Guy Cernogora**, (Professeur Émérite à l'Université de Versailles Saint Quentin, HDR)



En voyant apparaître le mot Ozone, les savants se sont demandé : Qu'est-ce que l'Ozone?

Pour M. Schoenbein, inventeur de l'expression, l'Ozone fut d'abord un principe odorant, émanant d'un corps simple, élémentaire; plus tard, il le considéra comme un composé d'oxygène et d'hydrogène puis vinrent les belles recherches de MM. Marignac et de la Rive, Fremy et Ed. Becquerel, qui constatèrent que l'Ozone est de l'oxygène électrisé.

(...) Jusqu'à ce jour l'Ozone a été particulièrement étudié au point de vue chimique, et il a fait naître des travaux d'une grande valeur. Il a aussi préoccupé les météorologistes et les médecins qui ont cherché à constater sa présence dans l'air atmosphérique et à découvrir son influence sur la production de plusieurs maladies. Mais, jetés dans les incertitudes par les anomalies apparentes de ce corps, ils l'ont considéré comme un agent capricieux dont la présence ou l'absence ne méritait, en définitif qu'une attention secondaire. L'ennui et le découragement ont promptement succédé à un moment d'enthousiasme, et, n'apercevant ni but, ni résultat, les investigateurs ont généralement abandonné leurs expériences.

La science en était à ce point, lorsque, tout-à-coup, les sources de l'Ozone furent découvertes.

Entraîné par mes recherches, je poursuivis ce corps dans toutes ses manifestations, je le vis naître, grandir, et prendre une importance dont les limites ne sauraient être précisées. Dès lors, à nos yeux l'Ozone n'est plus seulement un agent chimique, c'est l'instrument dont se sert la Providence pour produire les grands phénomènes de la nature; c'est lui qui préside aux lois de l'électricité atmosphérique, qui vient expliquer la formation des météores aqueux, les oscillations périodiques et diurnes du baromètre, les moyens de restitution, à l'atmosphère, de l'oxygène détruit par la respiration des animaux, par les oxydations naturelles, la combustion du chauffage et des grandes industries métallurgiques.

(...), reprenons l'Ozone dans ses rapports avec les animaux et les végétaux ; là encore nous retrouverons ce corps exerçant sa puissance sur les êtres de la nature, excitant la vie, provoquant les maladies, déterminant la mort.

Nous verrons la chimie demander à l'Ozone le secret des combinaisons de l'oxygène naissant ; l'hygiène provoquer des expériences pour rendre salubres les lieux infectés par les miasmes ; la médecine chercher la cause des épidémies les plus redoutables et solliciter des remèdes efficaces contre les affections où elle est impuissante; enfin l'agriculture entrevoir, dans les applications habiles de cet agent, la source d'améliorations qui doivent augmenter la force et accroître la richesse de nos produits agricoles.

Telle est l'appréciation rapide du rôle de l'Ozone ; nous y trouvons une manifestation nouvelle de la puissance infinie du Créateur des mondes qui, avec des atomes et des rouages d'une merveilleuse simplicité, produit des effets dont la grandeur majestueuse frappe l'imagination d'étonnement, élève le cœur et le remplit de la plus fervente admiration.



Paris, 1856

Henri Scoutetten, Professeur en médecine (1799-1871)

Avant propos de son ouvrage « L'ozone, ou Recherches chimiques, météorologiques, physiologiques et médicales sur l'oxygène électrisé. »  
source gallica.bnf.fr

L'avant-propos du Professeur Scoutetten témoigne, non sans un certain lyrisme, de l'effervescence dans la communauté scientifique qui a suivi la découverte de l'ozone en 1839 par le professeur Schönbein, chimiste allemand, qui a presque immédiatement suspecté sa présence dans l'atmosphère. Les liens entre ozone, météorologie et vivant sont d'ores et déjà pressentis. Malheureusement, la connaissance de l'ozone n'en est qu'à ses balbutiements et les liens de causalité cités par Scoutetten sont pour la plupart incorrects. A sa décharge, les sources et puits de l'Ozone (et sa nature même) postulés à l'époque sont eux-mêmes erronés. Finalement, bien qu'il en ait ignoré les mécanismes, on ne peut, en lisant son avant-propos, que partager l'enthousiasme du Professeur Scoutetten devant les rouages « d'une merveilleuse simplicité » qu'il soupçonnait dans la chimie atmosphérique.

Sans retracer l'historique des progrès accomplis au 20<sup>ème</sup> siècle dans la connaissance de la chimie de l'ozone troposphérique, on peut toutefois noter deux jalons clés qui permettent aujourd'hui sa modélisation à l'échelle globale :

A l'orée des années 1950, le professeur Haagen-Smit, du Caltech, montre le caractère fortement oxydant du smog photochimique de Los Angeles et soupçonne l'ozone (O<sub>3</sub>) d'en être responsable. Il met alors en évidence, en 1952, la formation d'ozone à partir d'oxydes d'azote et de composés organiques réactifs, en présence de rayonnement solaire. Il démontre également les dommages causés par ce mélange sur les plantes, matériaux et le système respiratoire.

Au début des années 1970, Hiram Levy II propose que la production des radicaux OH à partir d'ozone induit une réaction en chaîne basée sur l'interconversion des radicaux OH/HO<sub>2</sub> permettant l'oxydation du méthane (CH<sub>4</sub>) et du monoxyde de carbone (CO) dans la troposphère de surface, en dehors des zones de smog, mais selon des mécanismes similaires. Le rôle du radical OH comme puits principal du CH<sub>4</sub> et CO dans la troposphère est alors établi et des mécanismes de plus en plus complexes décrivant la chimie de l'ozone seront mis en œuvre dans les modèles photochimiques dans le courant des années 70.

Le livre *Atmospheric Chemistry and Global Change* de Brasseur et al. (1999) décrit en détail le développement de modèles numériques de plus en plus complexes et intégrés en 0D, 1D (altitude) ou 2D (altitude/latitude) jusqu'à l'introduction de la chimie de la troposphère dans des modèles 3D globaux à la fin des années 1980. Cette dernière est postérieure aux premières applications à la stratosphère car elle nécessite de décrire les échanges à la surface (source, et dépôt), échange entre couche de mélange et troposphère libre et les interactions avec les nuages. L'objectif est en premier lieu d'établir un budget troposphérique de l'ozone et de ses précurseurs : oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>), monoxyde de carbone (CO) (Crutzen & Zimmerman, 1991), puis également de le faire en considérant les composés organiques volatiles (NMVOC) (Müller & Brasseur, 1995). Mais l'objectif s'inscrit plus largement dans le défi de déterminer l'impact des activités humaines sur la composition chimique de l'atmosphère et son effet sur le climat.

Je finirai cet avant-propos sur un extrait d'un essai de Gérard Mégie figurant dans le même ouvrage et qui donne un cadre intéressant aux travaux que je vous présenterai par la suite. Il stipule que le challenge à venir concernera « *les problèmes d'intégration d'échelles : les processus à l'échelle locale influencent directement les effets à grande échelle. Cela s'applique à des problèmes tels que par exemple l'évaluation des budgets régionaux et globaux des espèces, incluant l'interaction entre l'atmosphère et les biosphères marines et terrestres [ou] la quantification de l'influence de la pollution locale sur l'échelle régionale (...)* ».

## Références

- A.J. Haagen-Smit, The air pollution problem in Los Angeles, Engineering and Science, Volume XIV, December 2050.
- A.J. Haagen-smit, Smog research pays off, Engineering and Science, Volume XV, May 1952.
- H. Levy II, Normal Atmosphere : Large radical and formaldehyde concentrations predicted, Science, 1971.
- Atmospheric Chemistry and Global Change, edited by G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S. Tyndall, 1999, Oxford University Press.
- P.J. Crutzen & P.H. Zimmerman, The changing photochemistry of the troposphere, Tellus, 43, 136-151, 1991.
- J.-F. Müller & G. Brasseur, IMAGES : A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, J. Geophys. Res., Vol.100, D8, p16445-16490, 1995.

## Synthèse des Travaux : Chimie Photo-oxydante Troposphérique et Changements Globaux 5

Introduction.....	5
A. Bilan global actuel de l’ozone, Sensibilité et Incertitudes de sa modélisation .....	7
1. Bilan global de l’ozone.....	7
2. Variabilité spatiale de l’ozone troposphérique.....	9
3. Capacité des modèles globaux à simuler l’ozone .....	10
4. Sensibilité de la chimie photo-oxydante globale à ses précurseurs et au climat.....	13
• Sensibilité aux changements d’émissions.....	13
• Sensibilité de l’ozone de surface .....	15
• Effet du climat .....	16
Publications sur lesquelles est construite cette partie .....	17
B. Variabilité d’espèces primaires et secondaires de la chimie de l’ozone.....	19
1. Variabilité interannuelle naturelle du CO, du CH <sub>4</sub> et de l’O <sub>3</sub> .....	19
2. Répartition globale et variabilité saisonnière de composés oxygénés .....	20
3. Représentation des sources de précurseurs et quantification de leur rôle.....	24
• Sources Naturelles .....	24
Interactions entre la biosphère continentale et la chimie atmosphérique.....	24
Interactions entre la biosphère marine et la chimie atmosphérique.....	25
• Optimisation des émissions par l’inversion .....	26
• Attribution par secteurs d’émissions.....	26
Le cas des émissions par les transports.....	26
Publications sur lesquelles est construite cette partie .....	27
C. Evolution multi-décennale de l’ozone global.....	28
1. Les tendances sur les dernières décennies.....	28
2. De l’époque préindustrielle à aujourd’hui .....	30
3. Evolution future de la composition atmosphérique.....	32
4. Interactions chimie/climat.....	33
• Rôle des précurseurs dans le forçage radiatif.....	34
• Evolution future du forçage radiatif de l’ozone.....	34
Publications sur lesquelles est construite cette partie .....	35
D. Impact des changements globaux sur l’ozone en Europe .....	36
1. Le transport intercontinental à grande échelle (HTAP) .....	36
2. Changements globaux et pollution de l’air en Europe.....	37
• Rôle de la recirculation autour de l’Europe .....	37
• Impact des changements globaux futurs sur l’ozone en Europe.....	38
Publications sur lesquelles est construite cette partie .....	40
Conclusion .....	42

## Projet de recherche : Evolution de la chimie atmosphérique photo-oxydante au cours du

### Cénozoïque ..... 44

1. Contexte Général.....	44
2. Objectifs scientifiques et techniques .....	46
3. Programme Scientifique et Structure du projet.....	53
Références.....	56

### Curriculum Vitae ..... 59

### Liste des publications (dans des revues à comité de lecture)..... 62



# Synthèse des Travaux : Chimie Photo-oxydante Troposphérique et Changements Globaux

---

## Introduction

Durant ma thèse, j'ai développé un mécanisme chimique détaillé d'oxydation des hydrocarbures dans la troposphère destiné à simuler la chimie de l'ozone troposphérique dans différents régimes chimiques typiques d'atmosphères rurales, urbaines ou éloignées des sources de pollution. Ce mécanisme décrit l'oxydation des hydrocarbures au travers de plus de deux millions de réactions et je l'ai utilisé comme référence dans un modèle 1D pour évaluer certaines méthodes de réduction classiques de schémas chimiques. A la suite de ces travaux, j'ai souhaité étudier la chimie atmosphérique photooxydante<sup>1</sup> de manière plus intégrée, et me suis tournée vers la modélisation de la troposphère à l'échelle de la Terre.

L'objectif général de la modélisation de la chimie troposphérique à cette échelle est de caractériser la composition de la troposphère en espèces réactives à l'échelle de la planète, son évolution et ses interactions avec le climat et le vivant.

Cet objectif se décline en une multitude de questions plus ciblées. Voici celles auxquelles j'ai contribué à apporter des éléments de réponses et qui sont abordées successivement dans ce manuscrit :

- La question primordiale concerne le **bilan de l'ozone**. Quelle est sa distribution ainsi que celle de ses précurseurs dans la troposphère, quelle est la **sensibilité de l'ozone global et de la capacité oxydante** aux grands leviers de la chimie troposphérique (familles de précurseurs/type d'émissions, climat, dépôt sec et humide, apports stratosphériques) ? Cette question ne pouvant être abordée que par la modélisation, il est essentiel de s'interroger sur la confiance que l'on peut accorder aux modèles globaux actuels pour y répondre.

- Les données d'observations pluriannuelles permettent d'appréhender la **variabilité interannuelle des précurseurs/produits** de la chimie. J'ai abordé cette question en essayant de caractériser la variabilité saisonnière de composés encore peu observés et de déterminer la part de variabilité liée aux variations interannuelles du climat et des sources naturelles pour les espèces observées sur de longues périodes. Cette variabilité de la chimie est fortement liée aux sources naturelles de composés. De manière générale la qualité des simulations repose sur la connaissance de l'intensité et de la **répartition des émissions à l'échelle globale**. Différentes méthodologies développées afin d'établir de nouvelles données d'émissions pertinentes pour la modélisation globale seront discutées dans cette partie.

- Les changements induits par les activités humaines (climatiques, utilisations de l'énergie fossile, usage des terres, etc.) affectent directement la chimie troposphérique. L'un des enjeux de la modélisation est de reproduire les **changements en cours** observés de la **composition atmosphérique depuis quelques décennies**, de déterminer le rôle joué par la chimie dans ces changements (via l'impact radiatif de l'ozone, le dépôt de composés nocifs pour la biosphère, etc.) et, in fine, tenter de **projeter les changements de plus long-termes** (plusieurs décennies) passés et futurs de la composition atmosphérique.

- Enfin, la question qui m'est propre dans ces travaux concerne l'influence des changements globaux de composition atmosphérique sur l'ozone dans la couche de mélange à l'échelle régionale en Europe. Autrement dit, comment l'augmentation des niveaux d'ozone dans les régions émergentes ou leur baisse dans les régions ayant implémentées des politiques de réduction des émissions va impacter les autres régions du globe via le **transport intercontinental de pollution** et comment les **changements du niveau de fond d'ozone** peuvent affecter la **qualité de l'air régionale** ?

Du point de vue méthodologique, j'ai abordé ces questions à l'aide de la modélisation numérique au travers d'études de cas spécifiques que j'ai définies et/ou d'exercices plus vastes, coordonnés internationalement, auxquels j'ai participé. Ces travaux de caractérisation de la distribution des espèces traces ont constitué des préalables à des travaux sur l'impact de l'ozone sur le climat, sur les écosystèmes ou sur la santé humaine.

Ce travail repose sur la mise en œuvre de modèles de chimie couplés à des modèles de transport ou de circulation générale atmosphérique. Le principal modèle que j'ai utilisé est le modèle LMDz-INCA, développé à

---

<sup>1</sup> Chimie de l'ozone troposphérique, et plus généralement du système CH<sub>4</sub>/CO/NMVOC/NO<sub>x</sub>/OH

l'IPSL, adapté aux études à l'échelle de la Terre. Ce modèle couple le module de chimie atmosphérique INCA (modèle d'Interactions avec la Chimie et les Aérosols) et le modèle de circulation générale atmosphérique LMDz. J'ai eu la chance que ce modèle soit à jour et performant dès le début de mes travaux post-doctoraux. Didier Hauglustaine (DR CNRS au LSCE) avait mené son développement et décrit les fondements du modèle ainsi qu'une première évaluation du transport, du dépôt et d'une chimie simplifiée (ne comprenant pas les hydrocarbures) de l'ozone dans la publication de référence Hauglustaine et al. (2004)<sup>2</sup>. A la suite de ce travail, il a développé avec Gerd Folberth une version incluant l'oxydation des hydrocarbures (NMHC), décrite et évaluée par rapport aux observations disponibles dans Folberth et al. (2006)<sup>3</sup>. C'est sur cette version que repose mes premiers travaux puis, à partir de 2009, sur une version couplant chimie gazeuse et chimie des aérosols et une version revue du modèle LMDz (LMDz4). Pour les études régionales de qualité de l'air à l'échelle de l'Europe, j'ai utilisé le modèle CHIMERE développé à l'IPSL qui était déjà utilisé de manière opérationnelle pour la prévision de la qualité de l'air en France.

Enfin, chacune de ces études de modélisation repose également sur l'utilisation d'observations de la composition atmosphérique. Elles constituent parfois l'objet d'études à part entière permettant d'appréhender la variabilité de la composition atmosphérique et, dans ce cas, le modèle est un outil aidant à l'interprétation de ces observations. Dans les études centrées sur les résultats de modèles, les observations permettent d'évaluer la pertinence des simulations en regard de la question scientifique abordée. Les données que j'ai utilisées, et sans lesquelles les travaux rapportés ci-après auraient peu de valeur, sont issues des stations de mesures pérennes au sol, de vols commerciaux équipés d'instruments de mesure ou issus d'instruments spatiaux. Celles-ci sont référencées au fur et à mesure de ce manuscrit.

---

<sup>2</sup> Hauglustaine, Hourdin, Jourdain, Filiberti, Walters, Lamarque, Holland (2004), Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, J. Geophys. Res., 109, D04314, doi:10.1029/2003JD003957.

<sup>3</sup> Folberth, Hauglustaine, Lathière, Brocheton: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, Atmos. Chem. Phys., 6, 2273-2319, doi:10.5194/acp-6-2273-2006, 2006.

## A. Bilan global actuel de l’ozone, Sensibilité et Incertitudes de sa modélisation

Le préalable à toute discussion sur l’évolution de la composition atmosphérique et les impacts de cette évolution repose sur une caractérisation pertinente de la composition gazeuse actuelle, de sa variabilité spatiale, saisonnière et interannuelle.

En premier lieu, regardons comment les modèles globaux de circulation générale intégrant la chimie atmosphérique, et en particulier le modèle LMDz-INCA, répondent aux questions primordiales pour lesquelles ils ont été construits : quel est le budget troposphérique d’ozone (quantité, sources et puits)? Quelle est sa répartition? Quelle est sa sensibilité aux changements d’émissions de ses précurseurs ou au changement climatique?

Nous discuterons également dans ce chapitre du niveau de confiance que l’on peut avoir dans les sorties de ces modèles, de l’évolution de ce niveau de confiance durant ces dix dernières années et de la pertinence des études multi-modèles pour accroître la fiabilité de ces réponses.

*Ce chapitre s’appuie en grande partie sur les résultats tirés de 3 exercices multi-modèles PHOTOCOMP, HTAP (Hemispheric Transport of Air Pollutants) et ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project). Ces exercices permettent d’estimer en partie les incertitudes des modèles en s’appuyant sur les écarts inter-modèles et sur des confrontations à des climatologies.*

- *La finalité de PHOTOCOMP était essentiellement d’évaluer les changements d’ozone et leurs impacts d’ici à 2050 sur la base de 3 scénarios futurs en amont de l’IPCC-AR4<sup>4</sup> (2007). Il reposait sur 4 simulations courtes par modèle (voir protocole dans [Stevenson et al. 2006<sup>5</sup>](#)). 21 équipes y ont participé, ce qui permet de bien appréhender la dispersion entre les modèles.*

- *HTAP visait à quantifier le transport intercontinental via 17 simulations de sensibilité courtes en amont de la renégociation du Protocole de Göteborg (21 modèles impliqués, protocole dans [Fiore et al. 2009](#)).*

- *ACCMIP, en amont de l’IPCC-AR5<sup>6</sup> (2013) proposait d’évaluer les changements à long terme (1850-2100) de l’ozone sur la base de 14 simulations de 4 à 10 ans ou d’une simulation longue couvrant toute la période 1850-2000 puis 3 simulations suivant 3 trajectoires différentes d’ici à 2100 (protocole dans [Lamarque et al. 2013](#)). Afin de fournir des conditions aux limites en ozone et aérosols pour les simulations climatiques du modèle de Système Terre de l’IPSL (et finalement aussi du CNRM) j’ai opté pour la seconde option (décrite dans [Szopa et al. 2013](#)). Pour des questions de coût de calcul (et de temps de préparation) seuls 2 modèles (sur les 16 impliqués) ont réalisé des simulations transitoires continues. Il est à noter que tous les modèles sauf un considéraient l’oxydation des hydrocarbures non méthaniques.*

*Chacun de ces exercices a généré un grand nombre de publications examinant ces ensembles multi-modèles sous bien des aspects, généralement bien au delà de l’objectif fixé au départ. Il n’est bien sûr pas possible de résumer en quelques pages l’ensemble des résultats, j’ai donc essayé d’en extraire les informations plus spécifiques au comportement de LMDz-INCA et de les discuter en regard des moyennes d’ensemble.*

### 1. Bilan global de l’ozone

La difficulté d’établir un bilan pour l’ozone troposphérique tient à sa grande variabilité. A la fin des années 1990, moins d’une dizaine de modèles globaux étaient à même d’estimer le budget de l’ozone (IPCC-TAR 2001<sup>7</sup>). En parallèle, de rares mesures de profils atmosphériques d’ozone et les données satellites TOMS

---

<sup>4</sup> Contribution of WG I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.) Cambridge University Press, Cambridge, UK & NY, USA.

<sup>5</sup> Les publications auxquelles j’ai contribué sont listées à la fin du chapitre, les autres références sont détaillées en bas de page

<sup>6</sup> IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of WG I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK & NY, USA, 1535 pp.

<sup>7</sup> IPCC, 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of WG I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK & NY, USA, 881pp.

(destinées initialement à mesurer la colonne totale d'ozone) étaient utilisées pour contraindre ce budget. Lors de la dernière synthèse de l'IPCC, les résultats d'une vingtaine de réalisations, obtenues à partir de modèles globaux, ont été analysés et confrontés à des bilans issus de données de plusieurs capteurs embarqués sur des satellites (OMI, MLS, TES, TOMS) et de données de sondes d'ozone. Ces différentes méthodologies aboutissent à une estimation de la quantité troposphérique d'ozone de l'ordre de 320 Tg à 340 Tg (IPCC 2013)<sup>6</sup>. Les deux gros exercices multimodèles récents donnent respectivement des valeurs de 336±27 Tg sur 12 modèles et 337±23 Tg sur 15 modèles (Stevenson et al. 2006, Young et al. 2013). La masse d'ozone troposphérique simulée par INCA varie assez peu d'une configuration LMDz-INCA à l'autre et est comprise entre 314 à 343Tg pour le présent. Sa variabilité interannuelle simulée est inférieure à 1%. Le Tableau 1 détaille les éléments de ce bilan.

**Tableau 1 : Bilan de l'ozone troposphérique simulé par LMDz-INCA et synthétisé lors de l'exercice PHOTOCOMP par Stevenson et al. 2006. (En vert : INCA dans la gamme intermodèle, en bleu : INCA en dessous, en orange au dessus)**

	Strato Tropo Exchange (Tg/an)	Dépôt (Tg/an)	Prod chimique (Tg/an)	Perte chimique (Tg/an)	Prod nette chimique (Tg/an)	Masse (tropo-pause O <sub>3</sub> = 150ppb) (Tg)	Temps de vie (jours)	Référence
LMDz4-INCA3 (96x95xL19-vents GCM) Moyenne [1995-2010] ± écart-type interannuel	99±18	1199±9	5083±41	3983±39	1100±25	327±2	23.0±0.1	Szopa et al. 2013
LMDz4-INCA4 (96x95xL39- Vents nudgés)	410	1266	4931	4074	856	343	23.5	Dufour et al. (2016)
21 simulations (dont 2 réalisations LMDz-INCA)±écart-type intermodèle	552±168	1003±200	5110±606	4668±727	442±309	344±39	22.3±2.0	Stevenson et al. (2006)
Sélection de 12 simulations (dont 2 réalisations LMDz-INCA)±écart-type intermodèle	556±154	953±154	4974±223	4577±291	397±260	336±27	22.2±2.2	Stevenson et al. (2006)
Contrepoint disponible dans la littérature	489 Contrainte par obs. Olsen et al. 2013 <sup>4</sup>					335±10 Wild 2007 <sup>8</sup> basé sur 3 climato		

L'apport stratosphérique est de 410 Tg/yr (pour une simulation nudgée<sup>9</sup> L39x96x95) et donc dans l'intervalle des estimations multimodèles (556±154 Tg/yr, Stevenson et al. 2006). Mais cet apport est très sensible à la configuration du modèle de circulation générale. Ainsi, il a beaucoup varié lors du changement de la paramétrisation de la convection dans LMDz qui, si elle a amélioré la représentation de la circulation Hadley-Walker et en particulier les mouvements ascendants aux Tropiques (Hourdin et al. 2006<sup>10</sup>), a diminué les échanges stratosphère/troposphère (STE). Dans le cas des simulations pour lesquelles les vents ne sont pas rappelés sur des champs ECMWF, l'apport stratosphérique est sous-estimé de plus d'un facteur 2. C'est notamment le cas de la simulation présentée dans Szopa et al. 2013 dans laquelle ce flux était de 100±20 Tg/yr pour le présent tandis que la détermination la plus récente de ce flux via un modèle météorologique et des données satellites est de 489 Tg/yr (Olsen et al. 2013<sup>11</sup>). Le fait de rappeler les vents augmente leur variabilité haute fréquence ce qui stimule les STE. Il faut cependant souligner qu'en raison des incertitudes sur le transport, ce terme est très variable d'un modèle de chimie-climat à l'autre (écart type de 30% d'après Stevenson et al. 2006) et est déterminé indirectement par soustraction des différents terme de sources et de puits, en considérant l'ozone à l'équilibre et non via un diagnostique ad-hoc dans les modèles. Enfin, Olsen et al. (2013)<sup>11</sup> ont montré que la variabilité du STE est non seulement liée à la variabilité du flux de masse à la tropopause mais aussi à la variabilité de l'ozone de la basse stratosphère et que cette variabilité ne peut être reproduite dans les modèles utilisant, comme LMDz-INCA, une climatologie d'ozone stratosphérique.

<sup>8</sup> Wild O., Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models, Atmos. Chem. Phys., 7, 2643-2660, doi:10.5194/acp-7-2643-2007, 2007.

<sup>9</sup> Pour laquelle les vents sont rappelés sur les vents ECMWF

<sup>10</sup> Hourdin, Musat, Bony, Braconnot, Codron, Dufresne, Fairhead, Filiberti, Friedlingstein, Grandpeix, Krinner, LeVan, Li et Lott, 2006, The LMDZ4 general circulation model : climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection, Climate Dynamics, 27 : 787-813

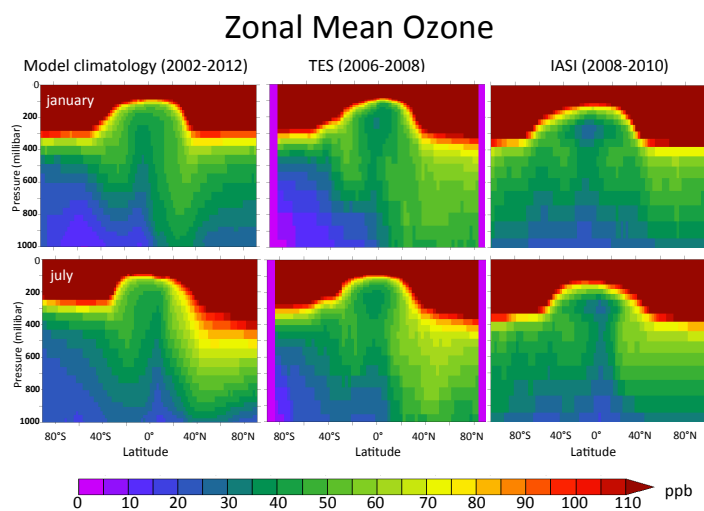
<sup>11</sup> Olsen, Douglass, and Kaplan (2013), Variability of extratropical ozone stratosphere–troposphere exchange using microwave limb sounder observations, J. Geophys. Res. Atm., 118, 1090–1099,doi:10.1029/2012JD018465.

Contrairement à la part d'ozone transportée depuis la stratosphère qui peut être évaluée via les données satellitaires, les contributions globales de production et perte chimiques et de dépôt sec en surface ne peuvent être évaluées que par les modèles (avec les limites que cela induit en terme de validation). La perte par dépôt est estimée par les modèles à  $1003 \pm 200$  Tg/yr. INCA dans ses différentes configurations se trouve au dessus de la limite haute de cet intervalle (voir Tableau 1).

La production nette chimique résulte du bilan net entre des flux de production et de perte chimique d'ozone. Elle est très variable entre les modèles avec un écart-type intermodèle de 70% (et l'un des modèles simulant un puits net chimique). Son estimation a considérablement augmenté ces quinze dernières années au fur et à mesure de la prise en compte d'hydrocarbures de réactivités croissantes dans les modèles mais également d'estimation des émissions de COV biogéniques croissantes. L'incertitude sur ces flux de production/perte chimique est de l'ordre de 600 à 730 Tg/yr (soit 12 à 15% des flux). La plus grande réactivité chimique des modèles globaux n'a pas induit de forte augmentation de la charge d'ozone troposphérique car dans le même temps les estimations du flux stratosphérique ont été revues à la baisse et le temps de vie de l'ozone a diminué en lien avec l'augmentation de la réactivité (Stevenson et al. 2006). Si la production d'ozone est pilotée globalement par les réactions de conversion  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  par les radicaux peroxy, la perte d'ozone est majoritairement liée aux réactions de l'ozone avec OH et  $\text{HO}_2$  et d' $\text{O}^1\text{D}$  avec la vapeur d'eau. D'autres réactions interviennent directement ( $\text{O}_3$ +alcènes et  $\text{NO}_x$ ) ou indirectement (réactions affectant les  $\text{O}^1\text{D}$ ,  $\text{O}^3\text{P}$ ,  $\text{NO}_2$  et PAN) mais minoritairement à l'échelle globale comme nous le verrons plus loin, Tableau 2.

De manière générale LMDz-INCA a une production nette chimique parmi les plus élevées allant de 730 à 1100 Tg/yr pour le présent en fonction des configurations et des émissions considérées (en considérant toutes les simulations nudgées que j'ai effectuées ces dix dernières années pour le présent).

## 2. Variabilité spatiale de l'ozone troposphérique



**Figure 1 : Moyennes zonales et mensuelles d'ozone pour janvier et juillet, simulées par LMDz-INCA et issues des données satellitaires TES et IASI (Szopa et al. 2013)**

Les écarts-types des modèles à la moyenne pour la répartition zonale de l'ozone sont le plus souvent inférieurs à 20% avec une variabilité élevée dans la basse troposphère à proximité des grande régions sources (comme l'Afrique tropicale et l'Amérique du Sud où l'incertitude des émissions biogéniques s'ajoute aux différences de représentation de la chimie de l'isoprène entre les modèles). Cependant les zones de basses concentrations en

La moyenne des modèles impliqués dans ACCMIP a permis d'établir une climatologie de l'ozone (Young et al. 2013). L'analyse de celle-ci montre (à l'instar de la figure ci contre pour INCA) une charge d'ozone troposphérique majoritairement dans l'hémisphère nord (57.5% de la masse) où l'apport depuis la stratosphère et les émissions de précurseurs sont plus importantes. Les plus grandes portions de cette charge sont dans la haute troposphère extratropicale, reflétant l'importance du transport stratosphère/troposphère, particulièrement dans l'hémisphère nord où les courants descendants de la circulation de Brewer Dobson sont plus importants. Ensuite les plus fortes portions sont simulées dans la basse troposphère polluée de l'hémisphère nord et dans la haute troposphère tropicale en raison du transport convectif de traceurs et des émissions par les éclairs (cf Young et al. 2013, Fig 2).

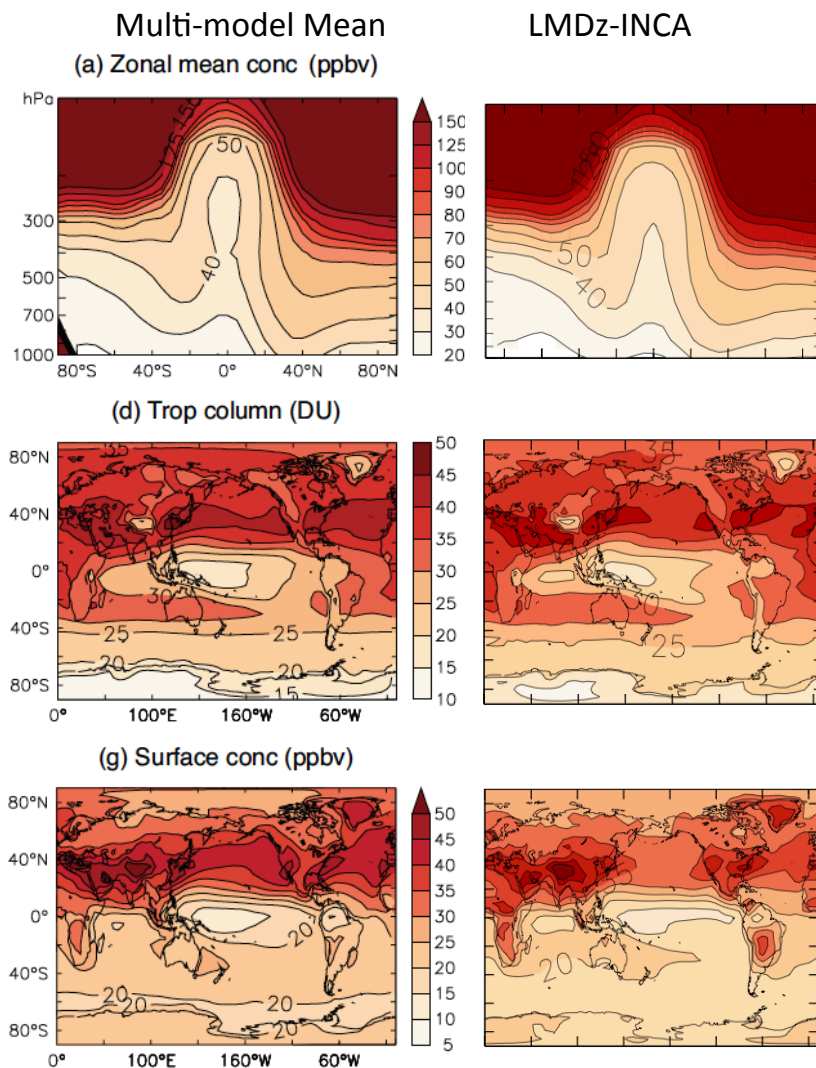


Figure 2 : Moyenne Annuelle d'O<sub>3</sub> pour l'année 2000 (Moyenne d'ensemble ACCMIP à gauche et LMDz-INCA à droite). Adapté de Fig 3 et du Supplementary Material de Young et al. 2003

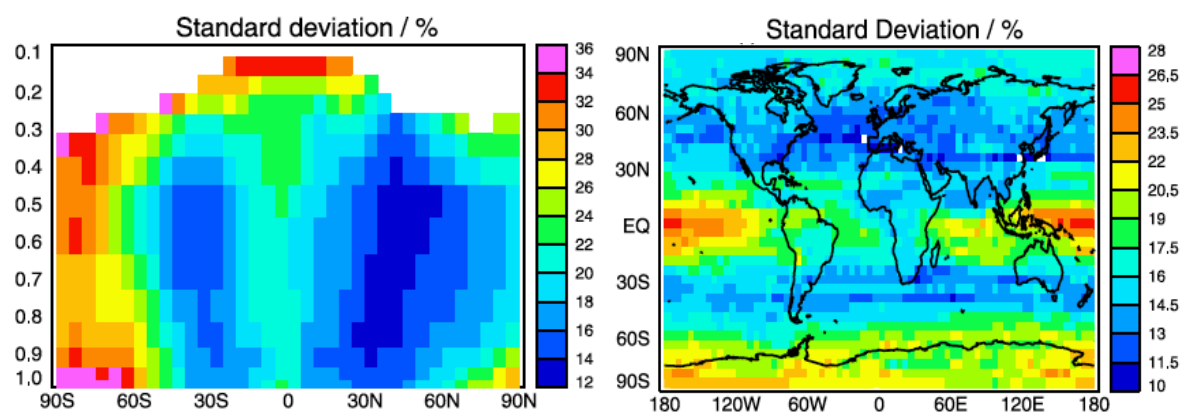
### 3. Capacité des modèles globaux à simuler l'ozone

Comme le soulignent Stevenson et al. 2006, les exercices multi-modèles permettent d'évaluer partiellement l'incertitude de l'ozone simulé par les modèles en quantifiant les écarts types multi-modèles. Comme le montre la Figure 3, il en ressort que ces modèles s'accordent au mieux sur la distribution de l'ozone de la troposphère moyenne des moyennes latitudes de l'hémisphère nord à  $\pm(12-14)\%$ . L'accord est bien plus faible pour la troposphère Antarctique, la haute troposphère de l'hémisphère sud et des Tropiques et la basse troposphère Arctique où l'écart type dépasse  $\pm 30\%$ . Le moins bon accord aux Tropiques s'explique par la complexité dynamique et chimique de cette région (convection profonde, éclairs, émissions de COV biogéniques par les forêts tropicales dont la chimie est encore en discussion, émissions par les feux). La représentation de cette complexité varie entre les modèles mais le nombre restreint de mesures dans ces régions est limitant pour contraindre les modèles sur les processus comme sur les concentrations (Stevenson et al. 2006).

ozone (hautes latitudes de l'hémisphère sud, Pacifique équatorial) montrent également une grande dispersion intermodèle. On voit sur la Figure 2 ci-contre que LMDz-INCA simule des valeurs proches des moyennes multimodèles. Les comportements généraux de la distribution d'ozone d'ACCMIP est consistante, à cette très large échelle, avec celles reportées sur la base d'observations satellitaires ou de sondes d'ozone. Par comparaison à la climatologie dérivée des données OMI (Ziemke et al. 2011<sup>12</sup>), LMDz-INCA a le plus faible biais de colonne troposphérique avec 0.1DU (contre -0.4DU pour la climatologie multi-modèles) pour une colonne moyenne de 31.2DU (30.8DU) et une corrélation de 0.87 (0.87). Le détail des biais par rapport aux compilations de données de sonde est donné dans la figure 5 de Young et al. 2013. On retiendra un biais positif des modèles à 700hPa et 500hPa pour les stations de l'hémisphère nord et un biais négatif aux quelques stations de l'hémisphère sud et aux hautes latitudes nord et sud à 250hPa (la moyenne des biais à une station donnée n'excède jamais 20% sauf en Antarctique à 250hPa).

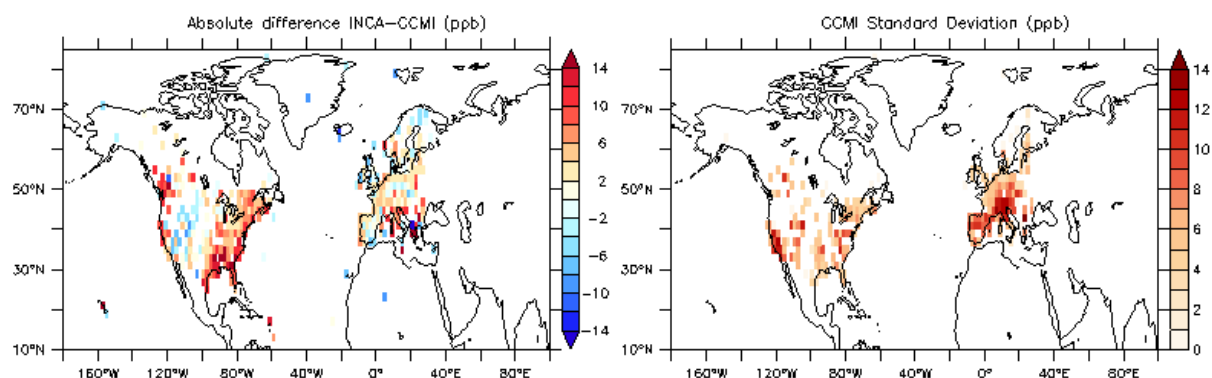
<sup>12</sup> Ziemke, Chandra, Labow, Bhartia, Froidevaux & Witte: A global climatology of tropospheric and stratospheric ozone derived from Aura OMI and MLS measurements, Atmos. Chem. Phys., 11, 9237-9251, doi:10.5194/acp-11-9237-2011, 2011





**Figure 3 : Déviation standard de l’ozone troposphérique simulé par les modèles dans PHOTOCOMP (Stevenson et al. 2006)**

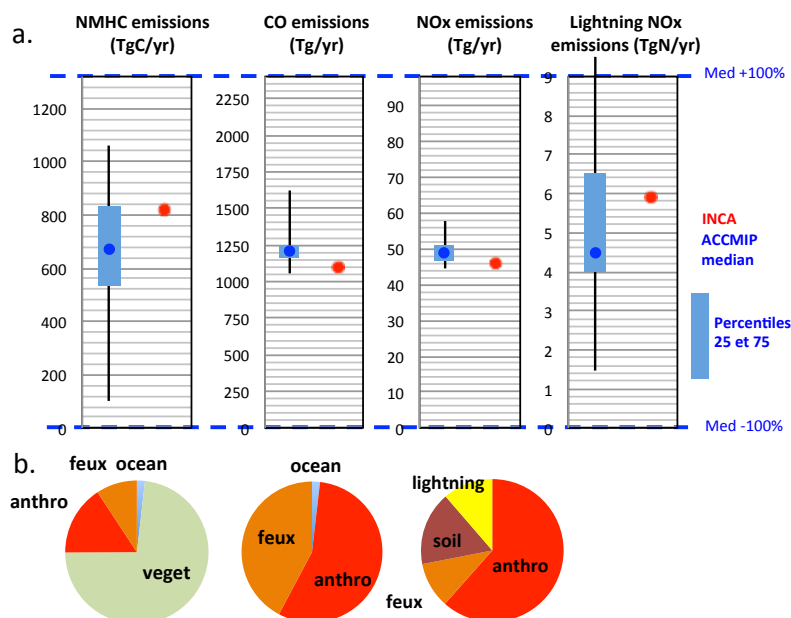
Dans le cadre de PHOTOCOMP, les concentrations d’ozone de surface des modèles globaux ont été confrontées aux mesures de long terme d’ozone effectuées à des stations de fond des réseaux EMEP pour l’Europe, CASTNET pour les Etats-Unis, WMO-GAW et des données de la littérature pour l’Inde, la Chine et l’Afrique (Dentener et al. 2006). L’analyse montre que les moyennes annuelles sont simulées à  $\pm 5$  ppbv près par rapport aux observations aux Etats-Unis, en Europe centrale et en Chine (pour des moyennes annuelles simulées de l’ordre de 40 à 50 ppbv) mais une surestimation de l’ordre de 10 à 15 ppb (pour des moyennes annuelles simulées de 20 à 40 ppb) était constatée en Afrique, Inde, Méditerranée. Cependant, eu égard au petit nombre de stations, la représentativité des mesures limite la portée de cette comparaison pour ces régions. Ce type de comparaison a été renouvelé pour HTAP en considérant également les données de surface EANET au Japon (Fiore et al. 2009) et les données de sondes d’ozone (Jonson et al. 2009) mais en se focalisant plus spécifiquement sur les régions les plus documentées (Amérique du Nord, Europe, Japon). Dans ces régions, la dispersion intermodèle est très élevée avec des différences modèles-mesures souvent supérieures à 15 ppbv pour les moyennes mensuelles comprises entre 20 et 60 ppbv (cf Fig 2 Fiore et al. 2009). Cependant, soulignons que les modèles réussissent assez bien à représenter le cycle saisonnier de l’ozone (maximum d’été à l’exception du Japon pour lequel l’été correspond à la saison humide liée à la mousson asiatique) et, surtout, que la moyenne d’ensemble des modèles (et la médiane) permet de se rapprocher considérablement des mesures. Les biais des modèles sont essentiellement une surestimation pour les stations situées en basse altitude tandis que les observations de stations d’altitude (voir Nord Ouest des USA, Alpes, sur la Figure 4), qui échantillonnent plutôt des masses d’air de troposphère libre, sont souvent surestimées par les modèles, en raison notamment de l’échelle des modèles qui ne peut rendre compte de la complexité de la topographie sous-maille. On retiendra que pour la moyenne d’ensemble du cas de référence, pour l’ozone de surface, les valeurs simulées reproduisent assez bien les observations en Europe mais un biais positif important ( $>10$ ppb) en été et fin de l’automne est constaté dans l’est des Etats-Unis et au Japon (Fiore et al. 2009).



**Figure 4 : Biais pour l’ozone de surface (moyenne annuelle) entre une simulation LMDz-INCA et la climatologie de Sofen et al. (2015) pour l’année 2008.**

La Figure 4 illustre ces biais en comparant une simulation récente de LMDz-INCA par rapport à la climatologie d’ozone de surface de Sofen et al. 2015<sup>13</sup> pour l’année 2008. Un biais positif important existe sur le sud-est des Etats-Unis, comme l’avait déjà souligné Ellingsen et al. 2008 pour l’ensemble des modèles. Ce biais induit par les valeurs diurnes d’ozone est attribué aux incertitudes de la chimie isoprène-NOx-O<sub>3</sub> dans un contexte de fortes émissions biogéniques.

Une partie des différences inter-modèles s’explique par la dispersion des émissions globales considérées par les modèles. La Figure 5 présente celles prises en compte par INCA et par les différents modèles ACCMIP pour chaque grande famille de composés primaires.



**Figure 5 : a. Emissions totales de NMVOC, CO, NOx (anthropiques, feux, naturelles) prises en compte par les différents modèles ACCMIP dont le modèle LMDz-INCA (adapté de Young et al. 2013). b. Contribution des différents types de sources pour LMDz-INCA.**

L’effort d’harmonisation des différents jeux d’émissions anthropiques globaux ou continentaux dans l’optique d’ACCMIP (Lamarque et al. 2010<sup>14</sup>) a réduit la dispersion pour les espèces principalement d’origine anthropique (CO et NOx). Les comparaisons des colonnes de NO<sub>2</sub> aux observations satellites (van Noije et al. 2006) ont montré que l’on pouvait avoir une assez bonne confiance dans les inventaires d’émissions anthropiques de NOx actuels, qui dominent les émissions surfaciques de NOx (cf Figure 6). Cependant, les émissions naturelles restent très incertaines et variables d’un modèle à l’autre comme dans le cas des NOx émis par les éclairs (simulés interactivement dans le cas de LMDz-INCA) ou des émissions de NMVOC biogéniques par la végétation qui dominent, à l’échelle globale, les émissions d’hydrocarbures.

L’incertitude est élevée pour les émissions naturelles pour la période actuelle, mais le sens même de leur variation dans le contexte du changement climatique n’est pas arrêté. L’amélioration de ces jeux d’émissions qui pilotent la chimie est cruciale et est discutée page 24.

<sup>13</sup> Sofen, Bowdalo, Evans, Apadula, Bonasoni, Cupeiro, Ellul, Galbally, Girgziene, Luppo, Mimouni, Nahas, Saliba, Tørseth, & all other contributors to WMO GAW, EPA AQS, EPA CASTNET, CAPMON, NAPS, AirBase, EMEP, EANET ozone datasets: Gridded global surface ozone metrics for atmospheric chemistry model evaluation, Earth Syst. Sci. Data Discuss., 8, 603-647, doi:10.5194/essdd-8-603-2015, 2015.

<sup>14</sup> Lamarque, Bond, Eyring, Granier, Heil, Klimont, Lee, Liousse, Mieville, Owen, Schultz, Shindell, Smith, Stehfest, Van Aardenne, Cooper, Kainuma, Mahowald, McConnell, Naik, Riahi, and van Vuuren : Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, Atmos. Chem. Phys., 10, 7017-7039, doi:10.5194/acp-10-7017-2010, 2010.



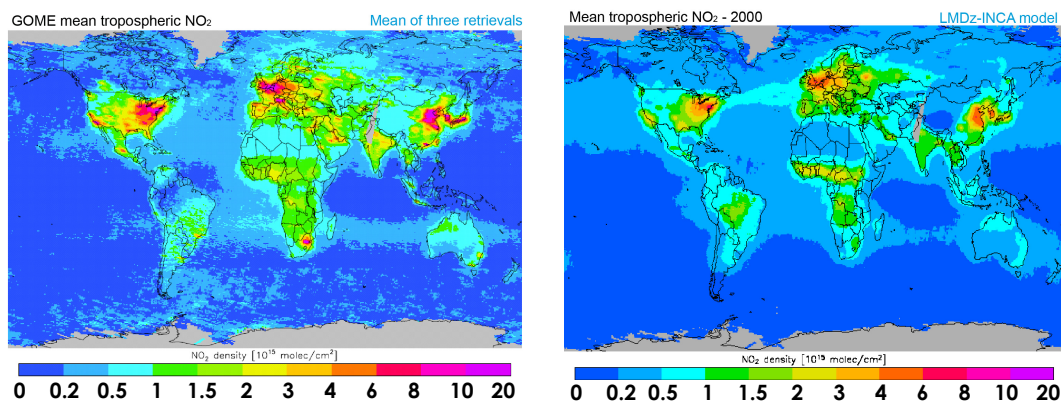


Figure 6 : Colonnes troposphériques de NO<sub>2</sub> (en 10<sup>15</sup> molec/cm<sup>2</sup>), pour l'année 2000, obtenues à partir des données satellites GOME (moyenne des résultats obtenus avec trois méthodes d'inversion différentes) et simulées par LMDz-INCA

#### 4. Sensibilité de la chimie photo-oxydante globale à ses précurseurs et au climat

La quantité totale d'ozone actuelle simulée par les modèles globaux est assez bien corrélée à la quantité totale de NMVOC que chacun d'eux prend en compte.

Plusieurs études ont montré que, toutes choses égales par ailleurs, la production d'ozone diminuait avec une résolution croissante des modèles en limitant l'effet de dilution des émissions dans de grandes mailles non représentatives de la variabilité spatiale réelles des sources (cf [Stevenson et al. 2006](#) §10 de l'introduction). Parmi les modèles ayant participé à ACCMIP, LMDz-INCA (qui a tourné en 96x95x19 niveaux verticaux, soit des mailles de 3.75°x1.9°) était dans le milieu de la gamme concernant la résolution horizontale (1.9°x3.75° parmi des modèles de 1.875°x2.5° à 5°x5°) mais avait l'une des plus faibles résolutions verticales ([Lamarque et al. 2013](#)). Afin de palier la surproduction d'ozone dans les zones riches en NO<sub>x</sub>, le schéma chimique utilise un facteur d'élargissement plus élevé que les recommandations de la littérature dans l'expression Fall-off de la réaction NO<sub>2</sub>+OH(+M)→HNO<sub>3</sub>(+M) comme l'illustre la figure ci-contre.

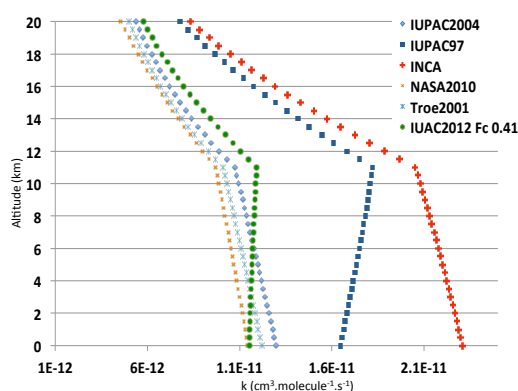


Figure 7 : Constante de vitesse de la réaction OH + NO<sub>2</sub> (+M) -> HNO<sub>3</sub> (+M) calculée en fonction de l'altitude pour différents jeux de valeurs recommandés dans la littérature et pour celui utilisé par LMDz-INCA (T et P sur la base de l'US standard atmosphere de 1976).

##### • Sensibilité aux changements d'émissions

Quand le méthane varie « peu » (±50% de sa quantité actuelle), l'ozone troposphérique (en masse globale) répond de manière quasi-linéaire aux changements d'émissions globales de NO<sub>x</sub> (fig.6, [Stevenson et al. 2006](#), Fig. 13 de [Young et al. 2013](#)) sur la gamme d'émissions probables entre époques préindustrielle et future (de 14 à 50Tg N/yr environ). Bien sur, la sensibilité aux NO<sub>x</sub> va dépendre de leur lieu d'émission avec une production nette d'ozone plus importante pour une même quantité de NO<sub>x</sub> émise aux Tropiques plutôt qu'aux hautes latitudes. Par contre, comme le montre la Figure 8, la sensibilité de l'ozone aux NO<sub>x</sub> est fortement modifiée dans le cas d'un doublement de la quantité de méthane atmosphérique (e.g. scénario RCP8.5 en 2100, cf page 32). On note que la sensibilité de l'ozone troposphérique du modèle INCA aux changements d'émissions de NO<sub>x</sub> est parmi les plus faibles de tous les modèles et qu'elle est moins perturbée que les autres modèles par un changement important du niveau de méthane. Il faut cependant souligner que le climat et les autres sources d'émissions varient également dans ces simulations.

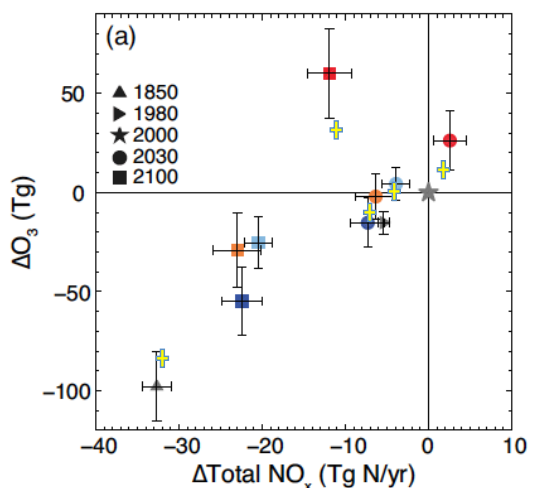


Figure 8 : Changement de la masse d'ozone troposphérique simulé par INCA (croix jaunes encadrées de bleu) et en moyenne d'ensemble ACCMIP par rapport au niveau en 2000 en fonction des changements globaux d'émission de NOx. Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion intermodèles ( $\pm 1$  std. dev.). Adapté de Young et al. 2013.

Lorsque le climat est invariant et que seules les émissions changent (exemple des simulations futures mais considérant le climat présent effectuées dans PHOTOCOMP), les changements dans le budget de l'ozone sont à attribuer à des modifications dans les ratios OH/HO<sub>2</sub> qui vont affecter les réactions O<sub>3</sub>+HO<sub>2</sub>→OH+2O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>+OH→HO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (cf Stevenson et al. 2006 s'appuyant sur Lelieveld et al., 2004<sup>15</sup>). Ce ratio est lui-même modifié par les émissions de NO qui augmentent le flux de la réaction NO+HO<sub>2</sub>→NO<sub>2</sub>+OH. A l'inverse, les émissions de CO, CH<sub>4</sub> et NMVOC vont diminuer OH au profit d'HO<sub>2</sub> par les réactions d'initiations de l'oxydation par OH donnant des peroxydes.

Tmoles/an				Moyenne annuelle (simulation nudgée 2010) pour toute la troposphère (pour le niveau de surface)			
Production d'O <sub>3</sub>		Perte d'O <sub>3</sub>		Production primaire d'OH		Perte d'OH	
HO <sub>2</sub> +NO→OH+NO <sub>2</sub>	68 (2.2)	O <sub>3</sub> +OH→HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	11 (0.1)	O <sup>1</sup> D+H <sub>2</sub> O→2OH	106 (2.2)	OH+CO→CO <sub>2</sub> +H	88 (1.2)
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +NO→CH <sub>3</sub> O+NO <sub>2</sub>	25 (0.73)	O <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> →OH+2O <sub>2</sub>	28 (0.3)	Production secondaire d'OH		OH+CH <sub>4</sub> →CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	37 (0.7)
Σ RO <sub>2</sub> +NO→RO+NO <sub>2</sub>	13 (1.4)	Σ O <sub>3</sub> +alcènes→produits	1.8 (0.3)	NO+HO <sub>2</sub> →NO <sub>2</sub> +OH	68 (2.2)	Σ OH+autresC1	41 (0.8)
		O <sup>1</sup> D+H <sub>2</sub> O→2OH	53 (1.1)	O <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> →OH+2O <sub>2</sub>	28 (0.3)	Σ OH+RH→	23 (1.6)
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +hν→2OH	18 (0.1)	O <sub>3</sub> +OH→HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	11 (0.1)
				Σ ROOH+hν→produits	7 (0.1)	H <sub>2</sub> +OH→H <sub>2</sub> O+H	14 (0.3)
				autres réactions	3 (0.1)	OH+HO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	12 (0.1)
						H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH→H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>	8 (0.1)
						OH+other inorg→	6 (0.3)

Tableau 2 : Flux chimiques principaux de formation et destruction de l'ozone et de OH intégrés sur toute la troposphère simulés par LMDz-INCA pour le présent (exprimés en Tmoles/an de O<sub>3</sub> ou OH). LMDz4-INCA4 (96x95xL39- Vents nudgés)

Remarque : INCA considère des espèces primaires réelles et modèles suivantes : Isoprène, Terpènes, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ALKAN, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ALKEN, AROM, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, MEK, MVK, CH<sub>3</sub>COOH. Leur chimie est représentée au travers de 255 réactions et fait intervenir 82 espèces.

Naik et al. (2013) ont comparé les valeurs du radical OH dans les modèles ACCMIP. On retiendra que les niveaux simulés avec LMDz-INCA sont dans l'intervalle de la moyenne±écart-type des modèles qui est de 11.1±1.6.10<sup>5</sup> molec.cm<sup>-3</sup> (qui, vraisemblablement, surestiment légèrement OH) et donne des temps de vie du CH<sub>4</sub> et méthylchloroforme conformes à ceux trouvés à partir de leur mesure. Cependant, tous les modèles

<sup>15</sup> Lelieveld, Dentener, Peters & Krol : On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, Atmos. Chem. Phys., 4, 2337-2344, doi:10.5194/acp-4-2337-2004, 2004.

trouvent un ratio [hémisphère nord/hémisphère sud] des concentrations de OH positif (1.24 pour INCA,  $1.28 \pm 0.1$  pour ACCMIP) quand le ratio dérivé des observations indique un ratio de 0.85-0.98. Considérant les amplitudes de changements entre époques préindustrielle et actuelle, les teneurs globales en OH sont surtout affectées par les changements de NOx (+ de NOx => + de production primaire et secondaire d'OH => + d'OH) puis par les teneurs en CH<sub>4</sub> (+ CH<sub>4</sub> => + de consommation d'OH et un peu - de production d'O<sub>3</sub> donc de production primaire d'OH => -d'OH). Les augmentations de CO vont également tendre à faire baisser les OH (idem mais dans une moindre mesure pour l'augmentation des NMVOC). Le changement climatique, sur cette période, affecte peu les teneurs globales en OH. L'étude multi-modèles de [Naik et al. \(2013\)](#) montre que le niveau d'OH global augmente lorsque le ratio de concentrations globales CO/NOx augmente. En effet, le premier terme domine les puits d'OH et le second (qui induit plus d'ozone lorsqu'il augmente, cf Figure8) qui induit indirectement une production d'OH (via O<sub>3</sub>) est le paramètre clé le plus variable sur le long terme dans les modèles.

L'analyse du temps de vie du méthane dans les modèles revient à analyser les changements simulés de OH (car on considère des puits fixes pour le flux vers la stratosphère de 30Tg/yr et le dépôt au sol de 40 Tg/yr dans les exercices d'intercomparaison). Des changements d'émissions anthropiques de COV, CO ou NOx proches d'un facteur 2 (scénarios d'émissions futures déployés dans PHOTOCOMP) font peu varier ou de manière insignifiante les temps de vie du méthane. Par contre, lorsqu'un réchauffement climatique est considéré, la diminution de ce temps de vie est simulé par 9 modèles sur 10 et est en moyenne de 4% en raison de l'accroissement de la production d'OH par la réaction  $O^1D + H_2O \rightarrow 2OH$  accompagné de l'accélération de la vitesse de réaction d'OH avec le méthane. Il faut cependant noter que les modèles ont une très forte dispersion sur le temps de vie du méthane (écart type de 15% pour 25 modèles), vraisemblablement lié à des niveaux de vapeurs d'eau assez différent d'un modèle à l'autre (6% d'écart-type sur la moyenne de la masse troposphérique de vapeur d'eau pour 9 modèles). La quantité de vapeur d'eau est un facteur important du contrôle des puits de CH<sub>4</sub> et de l'ozone mais il n'explique pas à lui seul les différences entre les modèles et le bilan des HOx. En particulier, le rapport OH/HO<sub>2</sub> est également une clé de ces différences inter-modèles. Les résultats du modèle LMDz-INCA se situent très près de la moyenne des modèles aussi bien pour les temps de vie de l'ozone et du méthane que pour leur sensibilité aux changements d'émissions anthropiques ou du climat ([Stevenson et al. 2006](#)).

#### • Sensibilité de l'ozone de surface

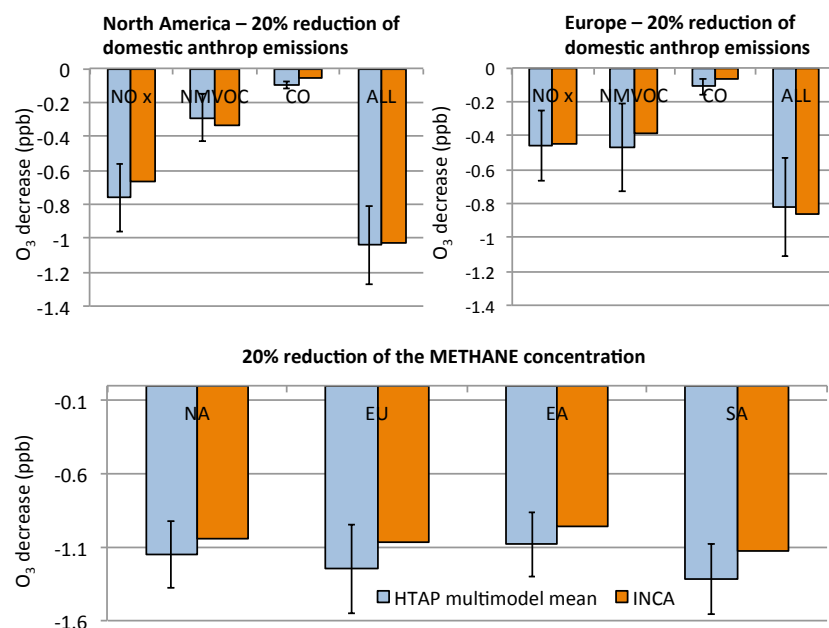
L'exercice HTAP, dans lequel les émissions anthropiques étaient tour à tour réduites de 20% dans 4 régions de l'hémisphère nord permet d'évaluer la sensibilité de l'ozone de surface aux émissions régionales de NOx, CO, COV et à la concentration imposée de CH<sub>4</sub>. Le fait que la somme des contributions par type de polluants soit très proche du résultat obtenu lorsqu'ils sont simultanément réduits conforte la méthodologie employée (en d'autres termes : ne réduire que de 20% les émissions permet de s'affranchir des non-linéarités de la chimie de l'ozone).

Dans toutes les régions, les moyennes multimodèles montrent une sensibilité de l'ozone de surface maximale pour une baisse des NOx au sein de la région considérée, suivie par les NMVOC et le CO (voir Figure 9). Seule l'Europe est sensible à parts égales aux NOx et NMVOC anthropiques. INCA a une sensibilité dans la gamme intermodèle (moyenne±déviat ion standard) sauf pour le CO. Il est cependant important de rappeler que les émissions anthropiques du cas de base peuvent être différentes d'un modèle à l'autre. Si on ramène la sensibilité aux changements d'émissions en valeur absolue, l'ozone de surface d'INCA est un peu moins sensible à la diminution des NOx et COV que la moyenne des modèles et un peu plus sensible à la diminution du CO que la moyenne des modèles.

C'est lorsque les NMVOC d'origine anthropique sont réduits dans chaque modèle de 20% que l'on observe la plus grande dispersion intermodèle sur la réponse de l'ozone (en regard de réductions de NOx et CO anthropiques). Ainsi, sur l'Europe, la réponse à cette baisse varie de près d'un facteur 10 entre le modèle le moins sensible et le plus sensible. Cette variabilité de la sensibilité reflète les incertitudes associées aux NMVOC dans les inventaires anthropiques et la manière dont ces COV sont reportés sur les espèces modèles des schéma chimiques.

La variabilité de la sensibilité de l’ozone au méthane est assez importante entre les modèles ce qui reflète les différences de distribution d’OH et de NO<sub>x</sub> parmi les modèles. L’ozone de surface d’INCA se trouve plutôt dans la fourchette basse de sensibilité au CH<sub>4</sub>.

Dans [Fiore et al. 2009](#), la sensibilité à long terme de l’ozone de surface a également été étudiée en considérant l’effet que les diminutions de précurseurs pourraient avoir sur l’ozone via les modifications du temps de vie du méthane. Deux effets sont à souligner : Pour le CO (et dans une moindre mesure pour les NMVOC), leur baisse induit une augmentation des OH qui vient à long terme réduire encore l’ozone. Cet effet amplifie celui directement induit par la baisse de production via l’oxydation de ces molécules. Au contraire, pour les NO<sub>x</sub>, leur diminution fait baisser les OH, augmentant les concentrations de méthane. Cet effet induit à long terme une augmentation de l’ozone qui peut partiellement effacer le bénéfice direct de la réduction de ses émissions.



**Figure 9 : Diminution de l’ozone de surface liée (en haut) aux diminutions d’émissions par type de précurseurs au sein de la même zone (à gauche, pour l’Amérique du Nord, à droite pour la zone européenne) et (en bas) de la baisse globale des concentrations de méthane. Les moyennes multimodèles et déviation standard (en bleu) proviennent de HTAP ([Fiore et al. 2009](#)), les valeurs pour INCA sont représentées en orange.**

Remarque : des études complémentaires ([Wu et al. 2009<sup>16</sup>](#)) ont montré une linéarité de la réponse de l’ozone de surface aux NMVOC ou CO émis dans une autre région sur toute la plage d’émissions anthropiques, ce qui n’est pas du tout le cas pour les NO<sub>x</sub>. La linéarité de la réponse aux concentrations de CH<sub>4</sub> a également été montrée par diverses études dont notamment [Fiore et al. 2008<sup>17</sup>](#).

### • Effet du climat

Le changement climatique va affecter la chimie troposphérique en modifiant ses forçages externes : température, humidité, NO<sub>x</sub> produits par les éclairs, modification des émissions biogéniques, de feux, apports depuis la stratosphère....

Si on laisse de côté l’impact sur les émissions biogéniques, un réchauffement du climat tend à réduire le temps de vie de l’ozone, principalement via l’augmentation de la vapeur d’eau qui va accroître la réaction des O<sup>1</sup>D avec H<sub>2</sub>O plutôt qu’une désexcitation de O<sup>1</sup>D en O<sup>3</sup>P. Cet effet induit une baisse de l’ozone dans la basse troposphère tropicale. Il est contrebalancé (totalement ou en partie suivant les modèles) par l’augmentation du flux stratosphérique, lié à une circulation stratosphérique plus forte (et donc plus de STE) et à une

<sup>16</sup> Wu, Duncan, Jacob, Fiore, and Wild (2009), Chemical nonlinearities in relating intercontinental ozone pollution to anthropogenic emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L05806, doi:10.1029/2008GL036607.

<sup>17</sup> Fiore, West, Horowitz, Naik, and Schwarzkopf (2008), Characterizing the tropospheric ozone response to methane emission controls and the benefits to climate and air quality, *J. Geophys. Res.*, 113, D08307, doi:10.1029/2007JD009162.

augmentation de l’ozone stratosphérique. A ces effets s’ajoute une légère augmentation de la production de NO<sub>x</sub> par les éclairs (très variable entre les modèles) qui peut accroître l’ozone en haute troposphère où son temps de vie est plus élevé (Stevenson et al. 2006). L’augmentation de la température favorise la production de l’ozone et, en réduisant la durée de vie du PAN, réservoir de NO<sub>x</sub>, conduit à une augmentation de la production d’ozone au dessus des régions sources continentales (Hauglustaine et al. 2005). Il en résulte une augmentation de l’ozone en surface sur les continents mais une légère baisse de l’ozone global sous l’effet du changement climatique à l’horizon 2100. L’amplitude des réponses de chacun de ses effets dans les modèles est très variable d’une part parce que les variables climatiques vont être affectées différemment d’un modèle de circulation générale à l’autre (avec par exemple une forte dispersion sur les projections pour les précipitations et nuages), d’autre part parce la sensibilité des émissions naturelles et de la chimie à ces variables diffère entre les modèles. Cependant la baisse de l’ozone dans la basse troposphère tropicale et son augmentation dans la haute troposphère des moyennes latitudes sont cohérentes entre les modèles (Stevenson et al. 2013). Faute d’avoir participé à un exercice multi-modèles focalisé sur cet effet (à émissions constantes et protocole unifié donc), il est difficile de situer la sensibilité de LMDz-INCA par rapport aux autres modèles.

Dans le contexte du changement des émissions de BVOC à long terme sous l’effet du changement climatique (dont l’amplitude est très incertaine), le traitement de la chimie peut modifier considérablement la sensibilité de l’ozone aux changements de BVOC et de climat futurs. L’un des facteurs qui va faire varier cette sensibilité est le traitement de la chimie des nitrates organiques (RONO<sub>2</sub>) formés notamment dans l’oxydation de l’isoprène dans des zones riches en NO<sub>x</sub> et leur capacité à restituer ou non du NO<sub>2</sub> (Fiore et al. 2012). Certains modèles ne considèrent aucune formation de RONO<sub>2</sub> (peroxydes de l’isoprène +NO→NO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>+produits d’oxydation), d’autres vont donner des nitrates qui ne restitueront pas de NO<sub>2</sub> et seront un puits de NO<sub>x</sub>. Dans le cas d’INCA, le rendement en nitrates organiques issus de la réaction du peroxyde générique issu de l’isoprène avec NO est de 12% ce qui le place dans la gamme des rendements observés récemment en laboratoire (de 4 à 12%) et sa réaction ultérieure avec OH restitue 25% de NO<sub>2</sub> contre 50% dans la schéma réduit de Paulot et al. 2009<sup>18</sup> établi sur la base d’études expérimentales dédiées. Une augmentation de cette restitution rendrait la production d’ozone plus sensible aux changements futurs.

## Publications sur lesquelles est construite cette partie

Dentener F., D. Stevenson, K. Ellingsen, T. van Noije, M. Schultz, + 36 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**.- "The global atmospheric environment for the next generation" - *Environmental Science and Technology*, 40, 3586-3594, doi: [10.1021/es0523845](https://doi.org/10.1021/es0523845), 2006.

Ellingsen, K., Gauss, M., Van Dingenen, R., Dentener, F. J., Emberson, L., Fiore, A. M., Schultz, M. G., Stevenson, D. S., Ashmore, M. R., Atherton, C. S., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Drevet, J., Eskes, H., Hauglustaine, D. A., Isaksen, I. S. A., Horowitz, L. W., Krol, M., Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., van Noije, T., Pyle, J., Rast, S., Rodriguez, J., Savage, N., Strahan, S., Sudo, K., Szopa, S., and Wild, O.: Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 2163-2223, doi:10.5194/acpd-8-2163-2008, 2008. (RQ non publié dans ACP)

Fiore A.M., F.J. Dentener, O. Wild, C. Cuvelier, M.G. Schultz, P. Hess, C. Textor, M. Schulz, R. Doherty, L.W. Horowitz, I.A. MacKenzie, M.G. Sanderson, D.T. Shindell, D.S. Stevenson, **S. Szopa**, R. Van Dingenen, G. Zeng, C. + 24 co-authors by alphabetical order. Multimodel estimates of intercontinental source-receptor relationships for ozone pollution, *J. Geophys. Res.*, 114, D04301, doi:10.1029/2008JD010816, 2009.

Fiore, AM, Naik, V, Spracklen, DV, Steiner, A, Unger, N, Prather, + 22 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**, Global air quality and climate, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* Volume: 41 Issue: 19 Pages: 6663-6683 DOI: 10.1039/c2cs35095e Published: 2012.

Hauglustaine D., J. Lathière, G. Folberth, **S. Szopa** - "Evolution of tropospheric ozone during the 21<sup>st</sup> century" - *Geophysical Research Letter*, 32, L24807, doi:10.1029/2005GL024031, 2005.

Jonson J.E., A. Stohl, A.M. Fiore, P. Hess, **S. Szopa**, O. Wild, G. Zeng, F.J. Dentener, A. Lupu, M.G. Schulz, B.N. Duncan, K. Sudo, P. Wind, M. Schultz, E. Marmer, C. Cuvelier, T.J. Keating, A. Zuber, A. Valdebenito, V. Dorokhov, H. De Backer, J. Davies, G.H. Chen, B. Johnson, D.W. Tarasick, R. Stubi, M.J. Newchurch, P. von der Gathen, W. Steinbrecht and H. Claude – "A multi-model analysis of vertical ozone profiles", *Atmos. Chem. Phys.*, 10 (12):5759-5783, DOI 10.5194/acp-10-5759-2010, 2010.

Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., + 24 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geosci. Model Dev.*, 6, 179-206, doi:10.5194/gmd-6-179-2013, 2013.

Naik, V., Voulgarakis, A., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Lamarque, J.-F., Lin, M., Prather, M. J., Young, P. J., + 24 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**.: Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5277-5298, doi:10.5194/acp-13-5277-2013, 2013.

<sup>18</sup> Paulot, Crounse, Kjaergaard, Kroll, Seinfeld, & Wennberg.: Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1479-1501, doi:10.5194/acp-9-1479-2009, 2009.

Stevenson D.S., F.J. Dentener, M. Schultz, K. Ellingsen, T. van Noije, G. Zeng, + 34 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. - "Multi-model ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone" - *Journal of Geophysical Research*, 111, D08301, doi:10.1029/2005JD006338, **2006**.

**Szopa S.**, Y. Balkanski, M. Schulz, S. Bekki, D. Cugnet, A. Fortems-Cheiney, S. Turquety, A. Cozic, C. Déandreis, D. Hauglustaine, A. Idelkadi, J. Lathière, F. Lefevre, M. Marchand, R. Vuolo, N. Yan and J.-L. Dufresne. Aerosol and Ozone changes as forcing for Climate Evolution between 1850 and 2100. *Climate Dynamics*, DOI: 10.1007/s00382-012-1408-y, *Climate Dynamics*, Volume 40, Issue 9-10, pp 2223-2250, **2013**.

van Noije T. P. C., H. J. Eskes, F. J. Dentener, D. S. Stevenson, K. Ellingsen, M. G. Schultz, O. Wild, + 28 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. - "Multi-model ensemble simulations of tropospheric NO<sub>2</sub> compared with GOME retrievals for the year 2000" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2943-2979, **2006**.

Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., + 22 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063-2090, doi:10.5194/acp-13-2063-2013, **2013**.



## B. Variabilité d'espèces primaires et secondaires de la chimie de l'ozone

*En parallèle des exercices multimodèles, je me suis intéressée à la caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle d'espèces primaires et secondaires impliquées dans la chimie de l'ozone. Les travaux que j'ai menés en ce sens reposent sur l'analyse de jeux pluriannuels de données issues d'instruments satellites (IASI, ACE), de mesures aéroportées (CARIBIC), de réseaux de surface (NOAA-ESRL, EMEP, CASTNET) ou de sondes mesurant les profils verticaux (SHADOZ), etc. L'interprétation de ces mesures s'est faite le plus souvent en collaboration avec les chercheurs spécialistes de ces données. L'utilisation conjointe d'un modèle permet alors, lorsque celui-ci reproduit correctement l'ordre de grandeur et la variabilité de ces observations, de fournir des diagnostics supplémentaires : budgets globaux, quantification de la variabilité interannuelle... Quatre publications illustrent cette synergie observations - modèles. Elles reposent sur des simulations pluriannuelles s'appuyant sur des jeux d'émissions naturelles et anthropiques les plus à jour possible (au moment de l'analyse) et sur des champs de vents nudgés sur les champs météorologiques ECMWF pour reproduire au mieux le transport. Les émissions sont ensuite redistribuées sur les espèces primaires d'INCA (cf Note sous le Tableau 2). Pour ce travail j'ai développé et/ou adapté des outils d'analyse propres à chaque série de données et, pour certaines observations, implémenté des diagnostics au sein d'INCA (extraction des concentrations simulées sur les positions des avions de mesures ou aux fauchées des satellites).*

### 1. Variabilité interannuelle naturelle du CO, du CH<sub>4</sub> et de l'O<sub>3</sub>

Le monoxyde de carbone, le méthane et l'ozone ont des cycles chimiques intimement imbriqués qui contrôlent la capacité oxydante de la troposphère. Leur distribution et leur variabilité sont affectées par les variabilités du climat, des émissions naturelles (par la végétation, les feux de biomasse, les éclairs...) et par la teneur en radical OH. En conséquence, leur abondance à la surface possède une forte variabilité interannuelle comme le montrent les séries temporelles pluri-annuelles d'observations de concentrations. L'usage d'un modèle permet d'explorer le poids des fluctuations naturelles des processus qui pilotent leur chimie. Ainsi, l'objectif du travail publié dans Szopa et al. 2007 était d'établir le rôle joué par la variabilité interannuelle de l'intensité des feux de biomasse, qui a pu être mise en avant au début des années 2000 par l'analyse de données pluriannuelles issues d'observations satellites, en regard du rôle joué par la variabilité météorologique sur la variabilité des concentrations observées par le **réseau de surface NOAA/ESRL**. Cette analyse s'est concentrée sur la période 1997-2001 durant laquelle il avait été montré une forte anomalie des taux de croissance du CO et du CH<sub>4</sub> associée au très fort événement El Niño de 1997-1998 (Langenfels et al. 2002<sup>19</sup>, Bousquet et al. 2006<sup>20</sup>). Les sécheresses induites par les phases climatiques El Niño induisent en effet une augmentation importante des feux en Asie. L'excédent de carbone injecté par les feux dans l'atmosphère pour un événement comme celui de 1997-1998 (van der Werf, 2010<sup>21</sup>) atteint de 1.6Pg quand la quantité moyenne annuelle est de 2.2PgC/an (GFEDv4, <http://www.globalfiredata.org/index.html>). Les séries de mesures basées sur l'analyse de flacons prélevés en 36 points sur la Terre ont été décomposées en cycles saisonniers et résidus haute fréquence à l'aide d'une méthode de décomposition du signal mise au point par Thoning et al. (1989)<sup>22</sup> pour ces observations.

Ces analyses nous ont permis de quantifier l'amplitude du cycle saisonnier ainsi que la variabilité interannuelle du CO. Cette dernière atteint environ 11% aux stations éloignées de la pollution régionale et 4.5% aux stations situées en Antarctique (voir Figure 10).

<sup>19</sup> Langenfels, Francey, Pak, Steele, Lloyd, Trudinger, & Allison (2002), Interannual growth rate variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and its δ<sup>13</sup>C, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 16(3), 1048, doi:10.1029/2001GB001466.

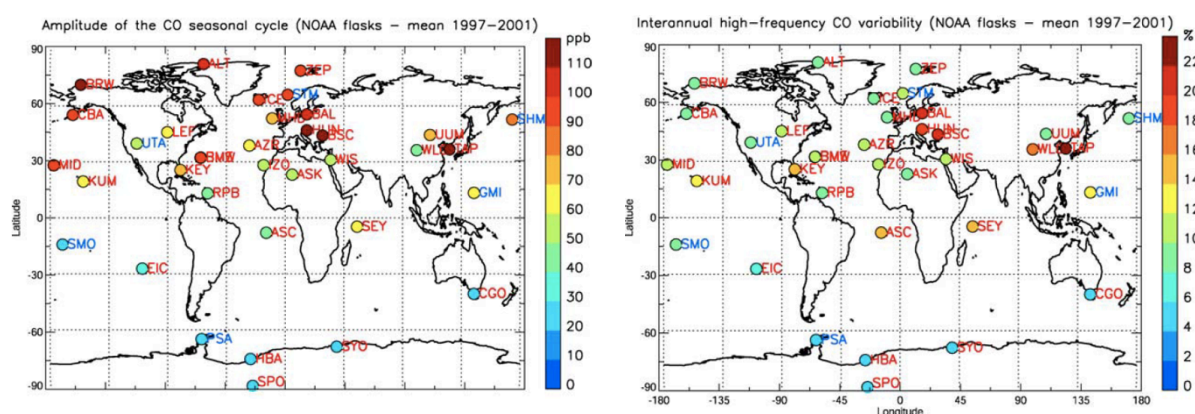
<sup>20</sup> Bousquet, P., et al. (2006), Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability, *Nature*, 443, 439 – 443, doi:10.1038/nature05132.

<sup>21</sup> van der Werf, Randerson, Giglio, Collatz, Mu, Kasibhatla, Morton, DeFries, Jin, and van Leeuwen : Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11707-11735, doi:10.5194/acp-10-11707-2010, 2010.

<sup>22</sup> Thoning, Tans & Komhyr (1989), Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985, *J. Geophys. Res.*, 94(D6), 8549–8565, doi:10.1029/JD094iD06p08549.

Profitant de la mise à disposition des premières reconstructions pluriannuelles, à résolution mensuelle, d'émissions liées à la combustion de la biomasse issues de données satellitaires (van der Werf et al. 2004)<sup>23</sup>, nous avons utilisé le modèle global LMDz-INCA pour discriminer les rôles joués par les émissions liées à la combustion de la biomasse et par la météorologie dans la distribution de CO sur la période 1997-2001.

Ces simulations montrent qu'aux stations de hautes latitudes (nord et sud), les variations dues aux feux et à la météorologie contribuent avec des amplitudes équivalentes à la variabilité interannuelle du CO. Au contraire, dans les Tropiques, la variabilité du transport explique à elle seule 50 à 90% de la variabilité interannuelle du CO. L'impact de la variabilité des feux de biomasse sur la variabilité interannuelle semble circonscrite aux événements extrêmes tels que l'El Niño de 1997-1998. Dans ce cas, le modèle n'est à même de reproduire la variabilité des observations, qu'en considérant celle des émissions de feux de biomasse. Ce travail a permis de souligner la nécessité d'études pluriannuelles avec une prise en compte de la variabilité interannuelle de la météorologie et des émissions de feux pour obtenir des résultats pertinents s'agissant de composition troposphérique (ce qui n'était pas systématique dans les protocoles de modélisation globale à ce moment là).



**Figure 10 : Amplitude du cycle saisonnier du CO (maximum-minimum) (à gauche) et variabilité interannuelle moyenne (à droite) à 36 stations NOAA/ERSL.**

Concernant la variabilité interannuelle (IAV) des espèces, ce travail a permis de montrer que le méthane, dont la durée de vie est relativement longue et dont les sources par combustion de la biomasse ont une part relative faible (inférieure à une dizaine de pourcents) est peu sensible à la prise en compte de l'IAV des émissions liées à la combustion de la biomasse en regard du rôle joué par la dynamique. En revanche, l'effet des émissions par les feux de biomasse est particulièrement marqué lors de l'évènement El Niño de 1997-1998 sur les concentrations de CO et O<sub>3</sub>. Ainsi, l'anomalie des colonnes d'ozone au niveau de l'Indonésie est, selon cette étude, due à parts égales au déplacement des cellules de convection et à l'augmentation des feux de biomasse en Asie du Sud-Est liée à la sécheresse.

## 2. Répartition globale et variabilité saisonnière de composés oxygénés

Les composés organiques oxygénés (e.g. méthanol, formaldéhyde, acétone) sont parmi les espèces traces organiques les plus abondantes dans l'atmosphère avec des teneurs de fond dans la troposphère de l'ordre de quelques ppb (Finlayson-Pitts and Pitts 2000<sup>24</sup>, Singh et al. 1995<sup>25</sup>, 2000<sup>26</sup>, 2004<sup>27</sup>, 2006<sup>28</sup>). Ces composés

<sup>23</sup> van derWerf, Randerson, Collatz, Giglio, Kasibhatla, Avelino, Olsen, & Kasischke (2004), Continental-scale partitioning of fire emissions during the 1997 – 2001 El Niño/La Niña period, *Science*, 303, 73–76.

<sup>24</sup> Finlayson-Pitts & Pitts *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, 2000, Academic Press-Elsevier.

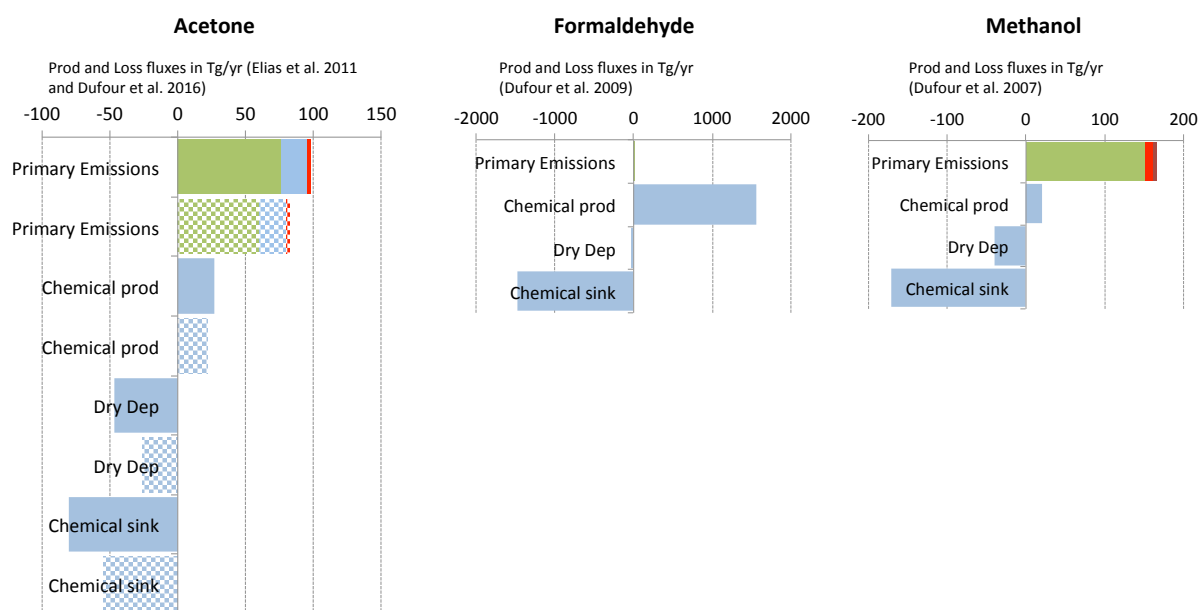
<sup>25</sup> Singh et al., High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 378, 50–54, 1995

<sup>26</sup> Singh, Chen, Tabazadeh, Fukui, Bey, Yantosca, Jacob, Arnold, Wohlfrom, Atlas, Flocke, Blake, Blake, Heikes, Snow, Talbot, Gregory, Sachse, Vay, and Kondo: Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3795, doi:10.1029/1999JD900779, 2000.

<sup>27</sup> Singh, Salas, Chatfield, Czech, Fried, Walega, Evans, Field, Jacob, Blake, Heikes, Talbot, Sachse, Crawford, Avery, Sandholm, & Fuelberg: Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, 109, D15S07, doi:10.1029/2003JD003883, 2004.



peuvent localement être une source importante de radicaux. Ainsi, dans la haute troposphère, l'acétone peut intervenir dans la formation de peroxyacétylnitrates (PAN) et devenir la source dominante de radicaux HOx dans les régions sèches, où la vapeur d'eau est en quantité inférieure à 200ppmv (Mari et al. 2002)<sup>29</sup>. La photo-oxydation des COV oxygénés interagit donc avec la capacité oxydante et plus généralement avec la chimie troposphérique globale. Par ailleurs, nombre de combustibles alternatifs, dont l'usage devrait augmenter dans le futur, sont oxygénés (méthanol, éthanol, butanol, esters et autres biofuels) ce qui nécessitera de suivre l'évolution de leur budget en regard de l'actuel. Néanmoins, les budgets de ces espèces, et tout particulièrement leurs sources, demeurent très incertains avec des écarts de plus d'un facteur 2 sur les quantités totales émises d'acétone, méthanol ou formaldéhyde selon les travaux publiés ces dix dernières années (e.g. Jacob et al. 2002<sup>30</sup>, Jacob et al. 2005<sup>31</sup>, Tie et al. 2003<sup>32</sup>, Dufour et al. 2007, Dufour et al. 2009). Il est admis que l'acétone et le méthanol sont majoritairement émis par la végétation tandis que le formaldéhyde est essentiellement produit par l'oxydation du méthane et des hydrocarbures (là encore, principalement biogéniques). L'estimation de ces budgets dans INCA est présentée Figure 11.



**Figure 11 : Sources et puits de trois composés oxygénés simulés par le modèle LMDz-INCA (pour l'acétone, en plein : Elias et al. 2011, en hachuré, Dufour et al. 2016)**

Les budgets des composés oxygénés ont longtemps été évalués par confrontation entre modèles globaux de chimie et observations éparses effectuées lors de campagnes de mesures, à différentes saisons et pour différentes années. Cependant, l'analyse des **données aéroportées CARIBIC** que nous avons menée avec Thierry Elias<sup>33</sup> a montré que pour des espèces ayant une forte variabilité spatiale comme l'acétone, les climatologies établies en moyennant un faible nombre de mesures ponctuelles n'étaient pas pertinentes (Elias et al. 2011).

Sur la Figure 12, les observations acquises par un instrument aéroporté CARIBIC sont superposées à des moyennes journalières simulées à une résolution horizontale de 3.75°x2.5°. Le vol sélectionné a été opéré le 21

<sup>28</sup> Singh, Brune, Crawford, Jacob, & Russell: Overview of the summer 2004 Intercontinental Chemical Transport Experiment–North America (INTEX-A), *J. Geophys. Res.*, 111, D24S01, doi:10.1029/2006JD007905, 2006.

<sup>29</sup> Mari, Saut, Jacob, Ravetta, Anderson, Avery, Blake, Brune, Faloon, Gregory, Heikes, Sachse, Sandholm, Singh, Talbot, Tan, Vay, Sources of upper tropospheric HOx over the South Pacific Convergence Zone: A case study, *J. Geophys. Res.*, V108, ID2, 8229, 2002

<sup>30</sup> Jacob, Field, Jin, Bey, Li, Logan, Yantosca, & Singh (2002), Atmospheric budget of acetone, *J. Geophys. Res.*, 107(D10), 4100, doi:10.1029/2001JD000694.

<sup>31</sup> Jacob, Field, Li, Blake, de Gouw, Warneke, Hansel, Wisthaler, Singh, and Guenther (2005), Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 110, D08303, doi:10.1029/2004JD005172.

<sup>32</sup> Tie, Guenther & Holland (2003), Biogenic methanol and its impacts on tropospheric oxidants, *Geophys. Res. Lett.*, 30(17), 1881, doi:10.1029/2003GL017167.

<sup>33</sup> T. Elias, chercheur post-doctorant, que j'ai encadré dans le cadre du projet EU Geomon.

mars 2006 de Santiago du Chili à Frankfort (Allemagne) via Sao Paulo (Brésil). Vers 15°N, l'avion traverse un panache d'acétone s'étirant de la partie nord de l'Amérique du Sud jusqu'à l'Ouest africain. La figure 6, basée sur des résultats instantanés de simulation interpolés sur la trajectoire de l'avion, montre un bon accord entre mesures et simulations. En particulier, les valeurs élevées de concentrations d'acétone dans le panache atteignent 700 ppt entre 10 et 20°N et sont reproduites par la simulation (Figure 12). Sont également bien capturés par le modèle, le fort niveau de concentration autour de 500 ppt sur la partie orientale de l'Amérique du Sud pendant le vol vers Sao Paulo (Figure 13 en haut), et le changement de concentration en acétone de plus de 100 ppt au dessus de l'Atlantique Nord (latitude supérieure à 20°) sur le vol retour (Figure 13 en bas).

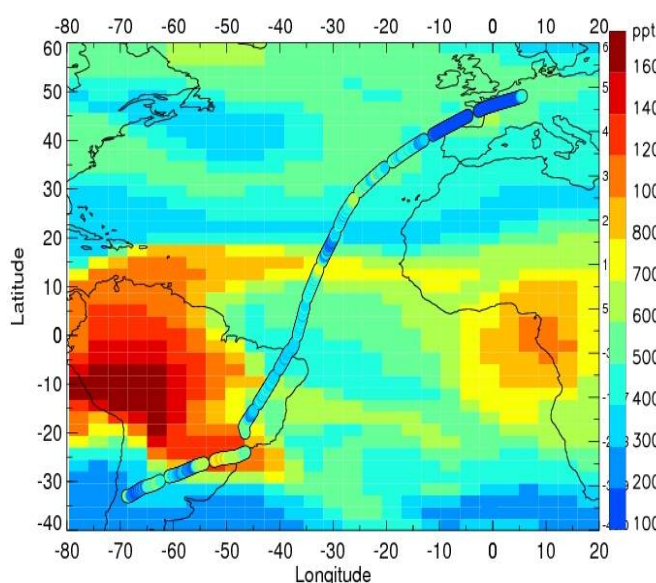


Figure 12 : Concentrations d'acétone (ppt) mesurées sur les trajets de l'avion lors des vols CARIBIC #144 et #145 du 21 mars 2006, de Santiago du Chili à Frankfort (Allemagne). Les données sont superposées à une carte de la distribution spatiale de la moyenne journalière de la concentration d'acétone, simulée par le modèle global de chimie-transport LMDz-INCA.

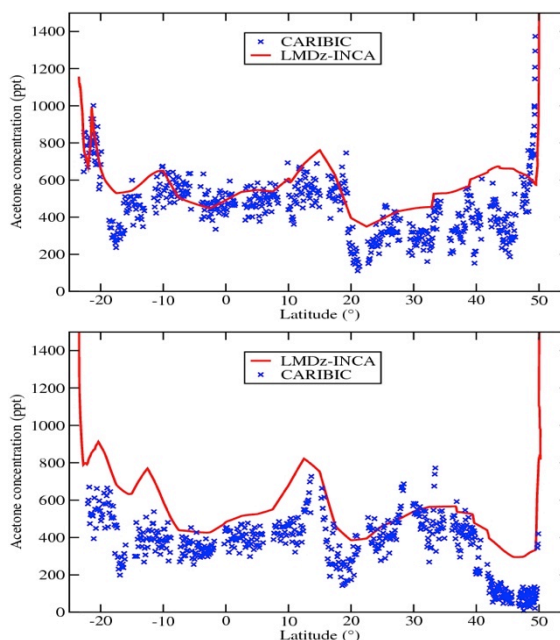


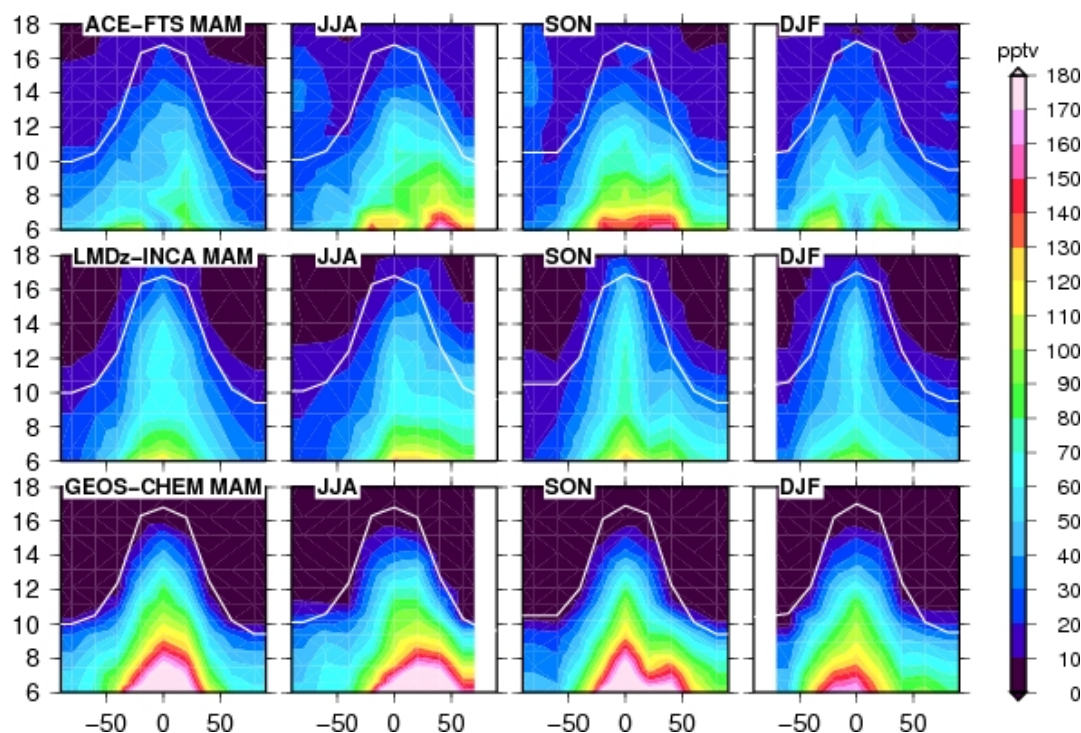
Figure 13 : Les concentrations d'acétone sont tracées en fonction de la latitude pour les vols CARIBIC Frankfort-Sao Paulo aller (a) et retour (b), des 20 et 21 mars 2006. Les mesures aéroportées (croix bleue) sont comparées à des simulations générées par le modèle LMDz-INCA à une résolution de 30 minutes (trait rouge).

Le nombre de mesures rendues disponibles par les vols CARIBIC et leur précision sont exceptionnels et sans équivalent pour la caractérisation de l'acétone dans la haute troposphère-basse stratosphère. Malgré tout, cela reste insuffisant pour contraindre quantitativement les modèles et limite ainsi notre compréhension des processus qui régissent leur distribution.

Si un grand nombre de **données satellitaires** a été mis à disposition ces dernières années pour des molécules clés impliquées dans la chimie troposphérique ( $O_3$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NO_2$ ), permettant une meilleure appréhension de leur distribution globale, peu d'instruments sont capables, en revanche, de détecter les composés oxygénés et de fournir leur distribution de manière routinière. L'instrument **ACE-FTS** (Bernath et al., 2005<sup>34</sup>) à bord du satellite canadien Scisat sonde la haute troposphère à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier mesurant le rayonnement solaire infrarouge absorbé par l'atmosphère. Son très bon rapport signal/bruit permet la détection de plusieurs molécules organiques d'intérêt ( $HCHO$ ,  $CH_3OH$  entre autres) dans la haute troposphère et la troposphère libre. En étroite collaboration avec Gaëlle DUFOUR (CR CNRS, LISA), qui a produit des données inédites de distributions saisonnières du méthanol (Dufour et al., 2007), du formaldéhyde (Dufour et al., 2009) et de l'acétone (Dufour et al., 2016) à l'échelle quasi-globale avec une couverture temporelle raisonnable, nous avons pu appréhender la variabilité de ces composés et la comparer aux résultats du modèle global LMDz-INCA.

<sup>34</sup> Bernath, et al. (2005), Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, Geophys. Res. Lett., 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386.

En étudiant un an d'observations de méthanol d'ACE-FTS (premières données spatiales pour cette espèce) nous avons montré que les modulations des sources de surface conservaient leur empreinte dans la haute troposphère (Dufour et al. 2007). Ainsi, les concentrations aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord reflètent le cycle saisonnier des émissions biogéniques tandis qu'aux Tropiques ce cycle est hautement influencé par les feux de biomasse. Les comparaisons avec les sorties de LMDz-INCA ont montré que le modèle représentait convenablement les concentrations de fond de quelques centaines de ppt en méthanol (hautes latitudes sud) de la haute troposphère si l'on considère les incertitudes sur les observations. L'impact des émissions de feux de biomasse semblait également bien reproduit par le modèle. Néanmoins, les émissions par la biosphère continentale semblaient sous-estimées au printemps et à l'été dans l'hémisphère nord conduisant à une sous-estimation de plus de 60% des concentrations de méthanol. De plus, le cycle saisonnier dans la haute troposphère était, dans le modèle, déplacé vers l'automne suggérant soit une destruction insuffisante de méthanol à cette saison soit un problème de représentation dans le transport vers la haute troposphère.



**Figure 14 :** Moyenne zonale des profils de concentrations de formaldéhyde observés par ACE-FTS (en haut) et simulés avec les modèles LMDz-INCA (ligne du milieu) et GEOS-CHEM (ligne du bas) par saison entre mars 2004 et novembre 2006. Les profils modélisés ont été interpolés aux points de mesure. Le nombre de profils moyennés dans chaque bande de 20° de latitude est toujours supérieur à 20. La hauteur moyenne de la tropopause est calculée à partir des champs météorologiques NCEP et indiquée par une ligne blanche.

L'analyse de deux ans de données de formaldéhyde déduit des observations ACE-FTS, a montré qu'une grande quantité de formaldéhyde (>150 pptv) étaient présente dans la haute troposphère durant la saison de croissance de la biosphère terrestre de l'hémisphère nord et de feux de biomasse de l'hémisphère sud (Dufour et al. 2009). Notons que l'erreur totale estimée pour les mesures ACE dans la haute troposphère était de 30 à 40%. Les comparaisons aux sorties des modèles globaux GEOS-Chem et LMDz-INCA ont montré que le cycle saisonnier était bien capturé par les 2 modèles globaux dans l'hémisphère nord (corrélation >0.9) mais qu'ils sous-estimaient le maximum d'été en Europe et Russie d'environ 30%. Pour le formaldéhyde, un biais systématique dans l'hémisphère sud de l'ordre de 35% a également été mis en évidence par les comparaisons LMDz-INCA/mesures. Une des hypothèses avancées pour expliquer ce biais est la sous-estimation de la concentration de méthane (principal contributeur à la production secondaire de HCHO) dans le modèle. Cependant, on peut noter des différences inter-modèles importantes comme le montre la Figure 14 qui souligne la faible contrainte qui existe sur les budgets de cette espèce au niveau global.

Plus récemment, nous avons analysé 4 ans de données d'acétone d'ACE-FTS. Les plus fortes concentrations atteignent 1200ppt en juillet au dessus de la Sibérie et sont plus largement observées en été pour les hautes et moyennes latitudes de l'hémisphère nord. Le modèle LMDz-INCA surestime systématiquement les valeurs

d'acétone inférieures à 400ppt (c'est à dire de manière générale les valeurs dans la basse stratosphère) mais est dans l'intervalle de l'incertitude autour des observations dans la troposphère (l'incertitude étant de 15 à 20% sur ces observations). Néanmoins, il ne parvient pas à reproduire le cycle saisonnier de l'acétone qui est soit trop plat soit, si l'on considère un inventaire d'émissions biogéniques plus élevé, décalé à l'automne, suggérant un problème de destruction aux hautes latitudes nord.

Ces travaux montrent que la mesure de ces distributions globales à l'aide de satellites ouvre une nouvelle voie pour améliorer notre connaissance du budget des espèces oxygénés et mieux quantifier leurs rôles dans la chimie des radicaux.

### 3. Représentation des sources de précurseurs et quantification de leur rôle

- Sources Naturelles

Comme nous l'avons vu page 19, la variabilité naturelle du climat induit des anomalies majeures dans les processus d'émissions qui en dépendent et notamment celles liées à la combustion de la biomasse. Cette grande variabilité temporelle s'accompagne d'une variabilité spatiale liée à la diversité des écosystèmes et de leurs facteurs d'émissions (directs ou lors de leur combustion). Nous avons la chance d'avoir au LSCE des spécialistes de la modélisation de la végétation globale et de la biogéochimie marine qui participent au développement de modèles intégrés au modèle du système de Terre de l'IPSL comme le sont LMDz et INCA. Dans ce contexte, il est donc possible de progresser dans la représentation des sources de précurseurs naturelles de la chimie troposphérique.

#### *Interactions entre la biosphère continentale et la chimie atmosphérique*

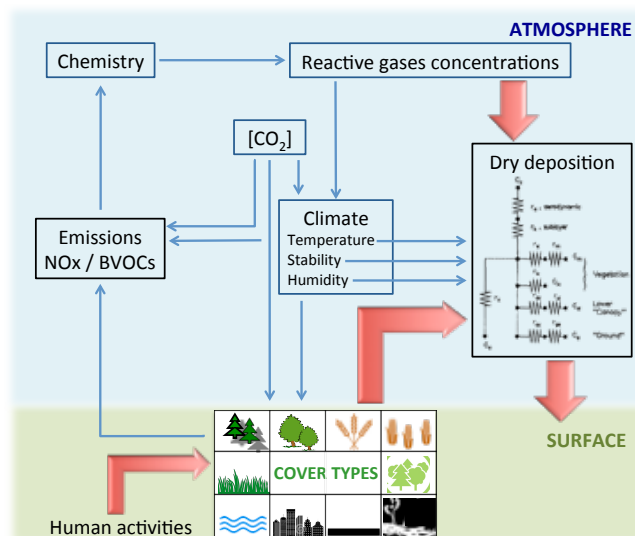
La biosphère continentale contribue à plus de 80% des émissions annuelles de composés organiques volatils dans le monde et est une source importante de composés azotés, via les processus de nitrification et dénitrification qui se déroulent dans les sols. On a vu précédemment que ces émissions étaient l'une des principales sources d'incertitudes dans les bilans globaux notamment s'agissant des composés oxygénés. Ainsi, les émissions par la végétation, source directe et indirecte majoritaire de composés organiques oxygénés, sont très incertaines avec des estimations variant par exemple de 250 à 750 TgC/an pour l'isoprène, 50 à 250 TgC/an pour le méthanol ou encore 10 à 50 TgC/an pour l'acétone. Les efforts conséquents de mises à jour des facteurs d'émissions de ces composés qui sont poursuivis par Juliette LATHIERE (CR-CNRS au LSCE et spécialiste des émissions par la biosphère) devraient permettre d'améliorer la représentation de ces composés dans LMDz-INCA.

Au delà de son rôle direct sur les émissions de composés chimiques, la biosphère intervient dans divers autres mécanismes impactant la chimie gazeuse troposphérique comme le montre la figure ci-après. Elle subit également l'impact de la composition chimique de l'atmosphère, et notamment des niveaux de concentrations d'espèces telles que l'ozone, les oxydes d'azote ou encore le dioxyde de soufre, qui peuvent affecter son développement et sa distribution à la surface du globe. Or, à ce jour, la rétroaction de la composition chimique de l'atmosphère n'est que très rarement décrite dans les modèles du système Terre, et n'est pas incluse dans le modèle couplé de l'IPSL.

Dans l'objectif de mieux cerner les interactions entre la biosphère continentale et la chimie troposphérique, je travaille avec Juliette LATHIERE sur différentes questions pouvant être abordées via l'utilisation conjointe (et le couplage) des modèles de chimie-transport LMDz-INCA et de végétation ORCHIDEE. L'objectif in fine est un couplage on-line permettant (1) de prendre en compte la variabilité haute fréquence des émissions de COV et NO biogéniques (2) de calculer le dépôt des espèces à la surface en s'appuyant sur une description réaliste et dynamique de la biosphère terrestre, et (3) de prendre en compte les rétroactions de la composition chimique de l'atmosphère (ozone, oxydes d'azote, dioxyde de soufre et particules) sur les écosystèmes. Un tel outil, qui intègre de façon plus détaillée et plus complète les interactions entre chimie atmosphérique et biosphère terrestre, est essentiel pour pouvoir expliquer l'évolution passée et future de la composition chimique de l'atmosphère et comprendre l'impact de l'évolution des conditions climatiques ou des activités humaines (changement d'utilisation des sols, pratiques de fertilisants...) sur notre système. La dynamique de ces travaux est portée par Juliette LATHIERE. J'y ai participé en co-encadrant le travail de Thomas Verbeke sur l'impact des



changements d'usage des sols sur le dépôt d'ozone et d'acide nitrique (stage de master, [Verbeke et al. 2015](#)) et sur l'impact de l'ozone sur la végétation (thèse soutenue en juin 2015).



**Figure 15 : Interactions entre végétation et chimie atmosphérique potentiellement affectées par des changements d'usage des sols. Sont représentées en rouge les interactions plus spécifiquement étudiées dans [Verbeke et al. 2015](#).**

Nous avons montré dans [Verbeke et al. \(2015\)](#) qu'en modifiant les vitesses de dépôts secs, les changements d'usage des sols dans le futur (à l'horizon 2050) pouvaient, dans certains cas, induire localement des augmentations de plus de 5ppb sur la moyenne juin-juillet-août d'ozone de surface et des augmentations de + de 10% du flux d'acide nitrique déposé. Ce travail montre la nécessité d'avoir un système prenant en compte de manière cohérente les différentes interactions surface/chimie atmosphérique pour progresser dans les projections de la chimie dans des conditions significativement différentes en terme de climat de l'actuel (futurs aussi bien que passés).

#### **Interactions entre la biosphère marine et la chimie atmosphérique**

Différents composés carbonés ont été identifiés comme émis par l'océan : le monoxyde de carbone, l'isoprène et plus généralement les alcènes ou encore les composés organiques oxygénés. La contribution de la source marine aux émissions de composés organiques, bien que minoritaire (5% à 10 % de la fraction globale), présente une grande variabilité géographique et saisonnière. Depuis peu, des données satellitaires permettent d'évaluer, à l'échelle globale, la représentation du monoxyde de carbone et des espèces oxygénées et de leur cycle saisonnier par les modèles. Néanmoins ces observations sont encore trop incertaines au-dessus des océans pour permettre de contraindre quantitativement les échanges océan/atmosphère. Pour mieux cerner le bilan troposphérique de ces espèces malgré le faible nombre d'observations les documentant et la complexité de leurs sources tant primaires (activités humaines, biosphère terrestre et océanique) que secondaires (oxydation des composés organiques volatils), il est nécessaire d'améliorer la connaissance des flux d'émissions pour représenter l'oxydation ultérieure de ces composés dans la troposphère. Dans cet objectif, je porte un projet LEFE visant à mieux caractériser la source marine des composés carbonés réactifs. Ce projet est l'occasion de faire le lien, au sein du LSCE, entre l'équipe de modélisation des cycles biogéochimiques dont je fais partie qui participe notamment au développement des modèles de biogéochimie marine (PISCES) et de chimie troposphérique (INCA) du modèle de système Terre de l'IPSL et l'équipe de chimie atmosphérique expérimentale qui a été pionnière dans la détermination des émissions océaniques d'isoprène et les mesures simultanées atmosphère/océan d'hydrocarbures il y a plus de 25 ans. L'objectif de ce projet est de cartographier à l'échelle globale les émissions océaniques de CO, d'isoprène et de composés oxygénés océaniques afin de prendre en compte leur variabilité interannuelle et régionale dans leur budget atmosphérique. Il s'appuie sur une synthèse des mesures disponibles dans cette équipe et dans la littérature, et une modélisation à l'aide d'un modèle de biogéochimie marine (PISCES). A l'issue du projet, les cartes de concentrations observées et les cartes d'émissions modélisées seront mis à disposition de la communauté et les interactions biogéochimie marine/chimie atmosphérique seront évaluées dans le contexte de l'évolution du système Terre (notamment du changement climatique) induit par la pression anthropique.

En pratique, nous cherchons à représenter les sources marines de COV et de CO dans le modèle PISCES. Ce travail se fait en collaboration avec Laurent BOPP (DR CNRS au LSCE) et spécialiste de la modélisation de la biogéochimie marine. PISCES est un modèle de la biogéochimie marine qui représente de façon explicite la répartition de plusieurs espèces phytoplanctoniques dans l'océan et leur productivité. Il est couplé au modèle de circulation générale océanique NEMO et a été utilisé pour simuler l'évolution des écosystèmes marins en réponse à la variabilité climatique et au changement climatique anthropique. La littérature propose des facteurs d'émission pour différents COV (isoprène, alcènes et composés oxygénés) par les différentes classes phytoplanctoniques modulés par différents paramètres environnementaux (température, ensoleillement) déterminés à partir d'observations. Des paramétrisations de ce type ont d'ores et déjà été développées selon la même méthodologie pour l'isoprène et le CO (Gros et al., 2009<sup>35</sup>, Bonsang et al., 2010<sup>36</sup>) et implémentées dans PISCES. A l'heure actuelle, nous nous efforçons d'évaluer les concentrations océaniques simulées par PISCES afin ensuite de caractériser les flux échangés entre océan et atmosphère à l'échelle locale puis régionale. Ce travail a été l'occasion d'encadrer un stage de Master 2 (Aida Belattaf) et une thèse débutera fin 2016 sur ce sujet.

- **Optimisation des émissions par l'inversion**

La comparaison directe entre concentrations simulées par LMDz-INCA et observations satellites permet d'identifier des biais dans le modèle liés soit à la représentation des processus eux-mêmes, soit aux émissions utilisées en entrée de celui-ci. Afin d'exploiter au mieux ces informations, l'équipe de Frédéric CHEVALLIER (DR-CEA au LSCE et spécialiste de l'inversion) a développé un système d'inversion multi-espèces permettant d'optimiser les émissions sur la base d'une multitude d'observations sols et satellites. Il repose sur un module simplifié de chimie décrivant essentiellement l'oxydation du méthane (SACS). J'ai participé à ces travaux d'inversion en effectuant notamment les simulations LMDz-INCA qui fournissent les conditions initiales et les flux de production des espèces secondaires (induits par la chimie des NMVOC) qui ne sont pas représentés explicitement dans SACS. Le point fort de ce système est sa capacité à assimiler différents types d'observation (sols, satellitaires...) (Pison et al. 2009), pour un grand nombre d'espèces simultanément (MCF, méthane, hydrogène, CO, HCHO), permettant de proposer des corrections des émissions cohérentes avec les interactions chimiques entre traceurs. Ces travaux ont mis en avant de nombreuses faiblesses dans la représentation du cycle saisonnier des émissions de précurseurs, notamment celles liées aux feux de biomasse (Fortems-Cheiney et al. 2011) et aux émissions biogéniques (Fortems-Cheiney et al. 2012). Il offre donc un contrepoint intéressant aux méthodes de détermination des émissions naturelles discutées plus haut.

- **Attribution par secteurs d'émissions**

J'ai également participé à l'évaluation du rôle de certains secteurs d'émissions anthropiques (essentiellement les modes de transport) sur la chimie de l'ozone pour déterminer les leviers que ces secteurs pouvaient constituer pour réduire l'ozone suivant différentes réglementations. Ainsi, dans le cadre du projet EU RETRO, j'ai participé à une étude de sensibilité à l'adoption de différentes technologies dans les pays de l'OCDE<sup>37</sup>. Nous avons montré que le remplacement des usines thermiques par des centrales nucléaires était peu concluant vis à vis de l'ozone de surface (réduction inférieure à 2% sur l'Europe de l'Ouest). En revanche, le traitement des effluents des sources mobiles constitue un excellent levier de réduction de l'ozone avec une diminution de 14% de son niveau en surface en Europe de l'Ouest liée à la mise en place des catalyseurs actuels dans l'OCDE et un gain supplémentaire potentiel de 9% avec la mise en place systématique de technologies plus performantes encore.

#### **Le cas des émissions par les transports**

L'étude multi-modèles d'Eyring et al. 2007 visait à caractériser l'impact des transports maritimes sur la chimie photoxydante à l'échelle globale. Ces travaux ont montré que la contribution maximum des bateaux sur l'ozone de surface est obtenue dans l'Atlantique Nord et peut atteindre 5 à 6 ppbv sur les moyennes annuelles en 2000

---

<sup>35</sup> Gros, Peeken, Bluhm, Zoellner, Sarda-Esteve, Bonsang, Carbon monoxide emissions by phytoplankton: evidence from laboratory experiments, *Env. Chem* 6, 369-379, 2009.

<sup>36</sup> Bonsang, Gros, Peeken, Yassaa, Bluhm, Zoellner, Sarda-Esteve & Williams: Isoprene emission from phytoplankton monocultures: the relationship with chlorophyll a, cell volume and carbon content, *Environ. Chem.*, 7, 554-563, doi:10.1071/EN09156, 2010.

<sup>37</sup> Organisation de Coopération et de Développement Economiques regroupant 30 pays

et jusqu'à 8 ppbv pour les projections futures en 2030. Le travail de Brigitte KOFFI<sup>38</sup> a permis, dans le cadre du projet EU QUANTIFY, d'étendre ce travail à tous les modes de transport : aviation, transport routier et bateaux. Leur impact sur la composition chimique et le climat a été comparé à la perturbation climatique afférente à ces différents modes de transport.

Alors que le trafic routier est apparu comme la source majeure liée au transport, en terme de perturbation des concentrations d'ozone à l'échelle mondiale en 2000, les résultats pour les émissions futures ont montré que l'aviation pourrait devenir, selon les deux scénarios d'émission étudiés, la source prédominante de perturbation de l'ozone troposphérique à l'horizon 2050. Même en considérant des scénarios d'abattement de ces émissions disponibles au moment de cette étude, l'aviation subsonique constituerait la source prépondérante de pollution photochimique à l'échelle globale en 2050 comparée aux deux autres modes de transport (Koffi et al. 2010).

### Publications sur lesquelles est construite cette partie

Dufour G., **S. Szopa**, D. Hauglustaine, C.D. Boone, C.P. Rinsland, and P.F. Bernath - "The influence of biogenic emissions on upper-tropospheric methanol as revealed from space" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 6119-6129, **2007**.

Dufour G., **S. Szopa**, M. P. Barkley, C. D. Boone, A. Perrin, P. Palmer, and P. F. Bernath, Global Upper-Tropospheric Formaldehyde: seasonal cycle observed by the ACE-FTS satellite instrument, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol.9, pp. 3893-3910, SRef-ID: 1680-7324/acp/2009-9-3893, **2009**.

Dufour G., **S. Szopa**; J.J Harrison; C. D Boone; P. F Bernath, Seasonal variations of acetone in the upper troposphere - lower stratosphere of the northern midlatitudes as observed by ACE-FTS. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 323 (**2016**) 67-77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2016.02.006>.

Elias, T., **Szopa, S.**, Zahn, A., Schuck, T., Brenninkmeijer, C., Sprung, D., and Slemr, F.: Acetone variability in the upper troposphere: analysis of CARIBIC observations and LMDz-INCA chemistry-climate model simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8053-8074, doi:10.5194/acp-11-8053-2011, **2011**.

Eyring V., D. S. Stevenson, A. Lauer, F. J. Dentener, T. + 15 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. - "Multi-model simulations of the impact of international shipping on atmospheric chemistry and climate in 2000 and 2030" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 757-780, **2007**.

Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Saunio, M., **Szopa, S.**, Cressot, C., Kurosu, T. P., Chance, K., and Fried, A.: The formaldehyde budget as seen by a global-scale multi-constraint and multi-species inversion system, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6699-6721, doi:10.5194/acp-12-6699-2012, **2012**.

Fortems-Cheiney, F Chevallier, I Pison, P Bousquet, and **S Szopa**. "Ten years of CO emissions as seen from MOPITT". *J. Geophys. Res.*, 116, D05304, doi:10.1029/2010JD014416., **2011**.

Koffi B., **S. Szopa**, A. Cozic, D. Hauglustaine, and P. van Velthoven. "Present and future impact of aircraft, road traffic and shipping emissions on global tropospheric ozone", *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11681-11705, doi:10.5194/acp-10-11681-2010, **2010**.

Pison., P. Bousquet, F. Chevallier, **S. Szopa** and D. Hauglustaine - "Multi-species inversion of CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> emissions from surface measurements" - *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5281-5297, **2009**.

**Szopa S.**, D. A. Hauglustaine, P. Ciais - "Relative contributions of biomass burning emissions and atmospheric transport to carbon monoxide inter-annual variability" - *Geophysical Research Letter*, 34, L18810, doi:10.1029/2007GL030231, **2007**.

Verbeke, T., Lathière, J., **Szopa, S.**, and de Noblet-Ducoudré, N.: Impact of future land-cover changes on HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> surface dry deposition, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13555-13568, doi:10.5194/acp-15-13555-2015, **2015**.

---

<sup>38</sup> B. Koffi, chercheuse post-doctorante, que j'ai encadrée dans le cadre du projet EU Quantify

## C. Evolution multi-décennale de l'ozone global

Nous avons vu que la chimie photo-oxydante est sensible, à l'échelle interannuelle, aux variations naturelles du climat, qui modulent également les émissions par les éclairs, par les feux et par la végétation. Nous allons voir dans cette partie la manière dont la composition atmosphérique est modifiée à plus long terme par le changement climatique et les changements d'amplitude et de localisation des émissions de composés réactifs liés aux activités humaines.

### 1. Les tendances sur les dernières décennies

Au début des années 2000, la disponibilité de séries suffisamment longues de mesures d'ozone a permis d'envisager la détection de tendances dans les concentrations et tout particulièrement la recherche d'effets liés aux politiques menées en Europe ou aux Etats Unis pour réduire les émissions anthropiques à des fins d'amélioration de la qualité de l'air. C'est dans ce contexte qu'a été mis en place le projet Européen RETRO qui visait à reconstruire l'évolution de la composition chimique et sa variabilité au cours des 40 dernières années sur la base de la réanalyse des données météorologiques ERA40 proposée par le centre européen ECMWF. C'est dans ce cadre que nous avons étudié la variabilité des émissions par combustion de la biomasse dans LMDz-INCA (présentée page 19). Dans ce projet, un effort très important avait été mené pour construire des inventaires d'émissions anthropiques mondiaux inédits dont les tendances (ralentissement de l'augmentation mondiale des émissions de CO, NOx et NMVOC dans les années 80 puis baisse de ces émissions dans les années 90) ont servi de base aux émissions distribuées quelques années plus tard pour ACCMIP. Dans le cadre de ce projet, j'ai mis en œuvre une simulation avec le modèle global LMDz-INCA sur la période 1960-2000 en prenant en compte les variations de composition de la stratosphère, des émissions anthropiques et naturelles et de la météorologie.

Comme on peut le voir sur la Figure ci-dessous, les simulations des modèles globaux LMDz-INCA, de MOZECH et de TM4 montraient une augmentation des concentrations d'ozone particulièrement marquée aux moyennes latitudes de l'hémisphère nord atteignant 0.2 à 0.75 ppb/an liée à l'augmentation des émissions de précurseurs d'origines anthropiques entre 1960 et 1980. Après 1980, les tendances ne sont plus significatives aux moyennes latitudes nord et c'est alors en Asie que des tendances d'augmentation autour de 0.5ppb/an sont simulées.

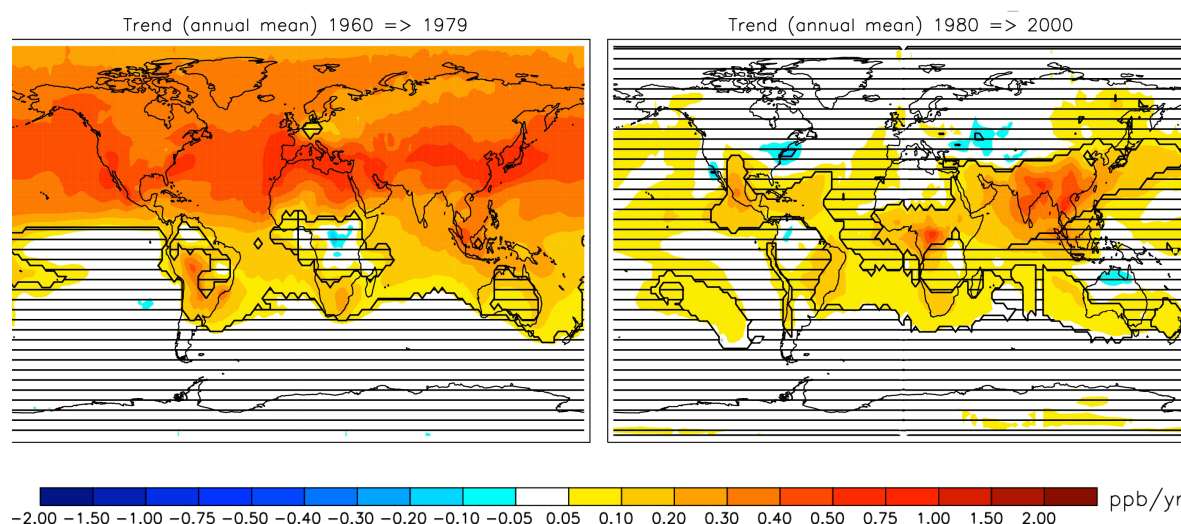
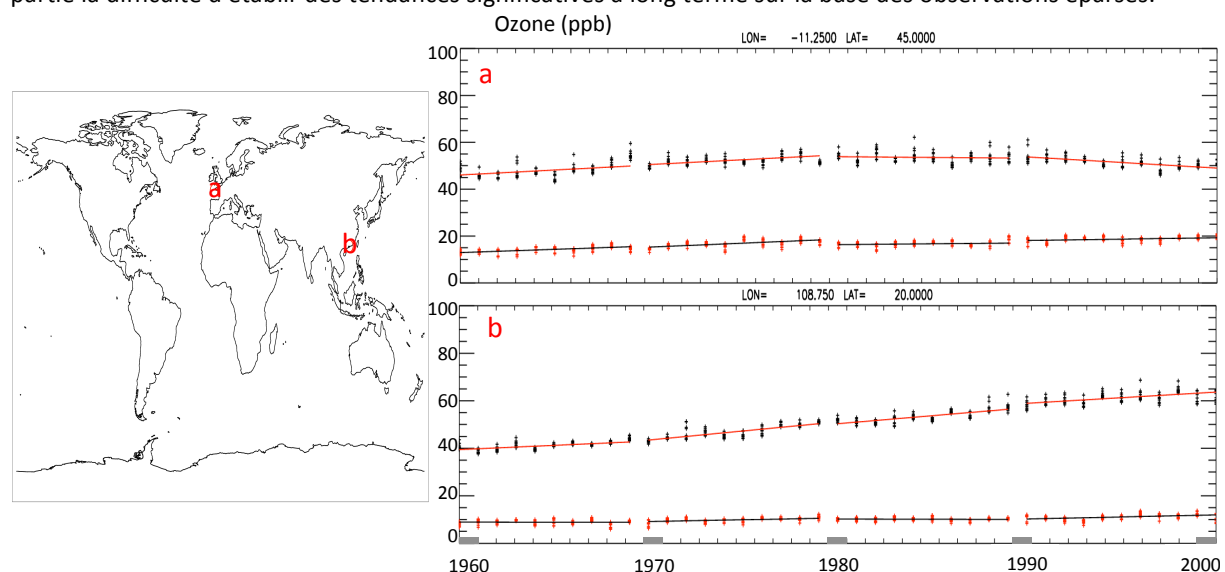


Figure 16 : Tendances de l'ozone de surface (ppb/an) calculées à partir des moyennes annuelles de 3 modèles sur la période 1960-1979 (à gauche) et 1980-2000 (à droite). Les zones hachurées correspondent aux zones de corrélation  $R^2 < 0.3$  et pour lesquelles les tendances ne peuvent être considérées comme significatives.

Sur la figure suivante, j'ai représenté les tendances, séparées (arbitrairement) par décennies, pour les maximums et minimums d'ozone de surface en deux points, l'un situé sur la façade Atlantique de l'Europe d'une part et, d'autre part, au niveau de la mer de Chine. On note tout d'abord la disparité de ces tendances en fonction des régions. Pour la première localisation, on assiste à une augmentation des maxima et minima d'O<sub>3</sub> dans les années 60 et 70 suivie d'une stagnation des valeurs dans les années 80, puis d'une légère diminution



des maxima dans les années 90 mais accompagnée d'une augmentation des concentrations les plus basses dans le même temps. A l'est de la Chine, si les niveaux les plus faibles ont été peu modifiés sur les 40 années, les maxima, eux, n'ont cessé de croître depuis les années 60. Outre la disparité géographique, les tendances sont très différentes suivant que l'on s'intéresse aux fortes valeurs, moyennes ou minima ce qui explique en partie la difficulté d'établir des tendances significatives à long terme sur la base des observations éparées.



**Figure 17 : Tendances de l'ozone de surface par décennie, déterminées à partir des dix valeurs journalières les plus fortes (+----+) et les plus faibles (+----+) par an en deux points de la Terre à partir de la simulation LMDz-INCA (RETRO)**

Les simulations RETRO étaient très ambitieuses mais difficiles à évaluer faute de bases de données homogènes et robustes, disponibles à ce moment là, comprenant de longues séries de mesures de concentrations d'ozone. S'ajoutaient à cela des différences de méthodologie entre les auteurs pour déterminer les tendances. Les résultats n'ont donc malheureusement été valorisés que dans les rapports du projet européen RETRO (Schultz et al. 2007). Plus récemment des synthèses des travaux sur les tendances d'ozone ont été réalisées (Cooper et al. 2014<sup>39</sup>) soulignant l'inflexion entre des tendances significatives des moyennes annuelles d'ozone de surface ou de la basse troposphère toutes positives entre 1950 et 1979 (et comprises entre 0.1 et 0.5ppb/an dans l'hémisphère nord et de l'ordre de 0.2 ppb/an dans l'hémisphère sud) suivie dans les années 80 et 90-2000 d'une stagnation ou baisse des concentrations en Amérique du Nord et Europe accompagnée d'une augmentation (de 0.5 à 1ppb/an dans les années 90) en Asie. On peut voir que les résultats modélisés dans RETRO étaient qualitativement corrects en terme de tendances d'ozone. A défaut d'avoir donné lieu à des publications, ces simulations pluriannuelles ont constitué un formidable préalable pour la mise en œuvre des simulations ACCMIP et le projet RETRO, en jouant le jeu d'une réelle interdépendance entre ses workpackages avec un objectif inédit et ambitieux, motivé par une question scientifique, a été le projet européen le plus intéressant auquel il m'a été donné de participer.

Dans le même temps, nous avons tenté de voir, avec le modèle régional CHIMERE, si la baisse des émissions en Europe entre 1990 et 2002 pouvait permettre de simuler des tendances d'ozone de surface en été cohérentes avec les observations (Vautard et al. 2006). Les tendances dans les émissions se basaient sur l'inventaire EMEP (illustrées figure 9 de Wilson et al. 2012). Deux hypothèses de conditions aux limites ont été testées : avec ou sans tendance, (la tendance de 0.4ppb/an étant fixée arbitrairement, dans le 1<sup>er</sup> cas). Les stations de comparaison EMEP étaient par contre assez éparées et réparties de manière hétérogène sur le domaine étudié (essentiellement au Royaume Uni et en Allemagne/Benelux). Ce que l'on peut retenir de cette étude, c'est que l'ajout d'une tendance artificielle des conditions aux limites dégradait la représentation des faibles valeurs sans rien améliorer à l'accord modèle/obs. La décroissance des émissions EMEP permettait de simuler une décroissance des maxima d'ozone journaliers (percentiles 90) conforme à celle de la moyenne des stations bien qu'avec des pentes sous-estimées par rapport aux stations UK et surestimées sur l'Europe centrale et l'Allemagne. Cependant comme le montre l'analyse des données aux stations effectuée par Wilson et al. 2012,

<sup>39</sup> Cooper, Parrish, Ziemke, Balashov, Cupeiro, Galbally, Gilge, Horowitz, Jensen, Lamarque, Naik, Oltmans, Schwab, Shindell, Thompson, Thouret, Wang, & Zbinden, 2014: Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review. Elementa Sci. Anthropocene, 2, 000029, doi:10.12952/journal.elementa.000029.

les tendances sont très variables d'un site à un autre, d'un mois à l'autre, et en fonction de la fraction de la distribution analysée. De plus, la présence d'une anomalie climatique significative (e.g. vague de chaleur de 2003) à une extrémité influence fortement la tendance. Ceci explique la difficulté à établir sans ambiguïté des tendances, parfois basée sur des séries relativement courtes, et les nombreuses publications parfois contradictoires sur le sujet ces 10 dernières années.

Combinant d'une part la sensibilité de l'ozone en Europe aux changements d'émissions en Asie (e.g. -20% par an des précurseurs => -0.2 ppb.an<sup>-1</sup> d'O<sub>3</sub> en EU et -0.3 en NA), déterminée grâce à l'exercice HTAP et la tendance des émissions de NOx à la hausse de 4 à 12 % par an en Asie déterminée à partir des données satellites GOME et SCIAMACHY de 1996 à 2004 (Richter et al. 2005<sup>40</sup>), Fiore et al. (2009) ont tenté d'évaluer si la hausse des émissions asiatiques pouvait ou non expliquer les tendances trouvées par différents auteurs ayant analysées les séries d'ozone aux stations de fond européennes ou nord américaines. Il se trouve que seule une tendance de 0.1ppb.an<sup>-1</sup> peut être expliquée par l'augmentation des précurseurs asiatiques alors que les analyses des données indiquaient le plus souvent des valeurs comprises entre 0.1 et 0.5ppb/an pour les stations des moyennes latitudes nord censées être représentatives de l'atmosphère de fond (coté ouest des USA, d'Europe ou stations de montagnes échantillonnant la troposphère libre). L'explication donnée pour cette différence tient en partie à la représentativité des stations en regard de la moyenne que l'on effectue ici sur un large domaine récepteur. En outre, ici, on ne s'intéresse qu'à la part liée aux changements d'émissions anthropiques quand dans le même temps les émissions naturelles ou le climat régional peuvent avoir changé.

## 2. De l'époque préindustrielle à aujourd'hui

L'un des premiers objectifs de la simulation de l'ozone à l'échelle de la Terre est de déterminer son rôle dans le changement climatique en cours et, en premier lieu, le forçage radiatif qu'il induit. Cette quantification requiert de connaître la distribution tridimensionnelle de l'ozone avant perturbation anthropique et aujourd'hui.

Pour ce faire, nous avons utilisé dans Szopa et al. 2013 le protocole suivant : une évolution climatique induite par l'utilisation de 'Sea Surface Temperatures' et de concentrations CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O évolutives ainsi que des émissions anthropiques et de feux, évolutives également, telles que préconisées pour l'exercice ACCMIP et rassemblées par Lamarque et al. (2010)<sup>14</sup>. L'évolution de ces émissions, calquée sur l'évolution de la consommation de combustibles fossiles et spatialisée en fonction de l'évolution de la population, est caractérisée par une augmentation lente des émissions de CO, NOx et NMVOC de 1850 à 1940 environ, suivie, de 1940 à 1980, d'une augmentation très importante des émissions, qui ralentit dans les 80 avant d'amorcer une décroissance dans les années 90.

Nous avons fait le choix, avec Juliette LATHIERE, d'émissions biogéniques fixes car l'inhibition des émissions d'isoprène par le CO<sub>2</sub> étaient à même de compenser dans les simulations du modèle de végétation ORCHIDEE, les effets liés à l'augmentation de température. La climatologie d'ozone stratosphérique est également gardée constante ce qui est clairement un point faible de cette simulation.

*Les résultats présentés ci-dessous sont issus de deux séries d'exercices internationaux multi-modèles successifs : ACCENT-PHOTOCOMP, coordonné par Frank Dentener et David Stevenson en 2004 en amont de l'AR4 de l'IPCC puis ACCMIP coordonné par Jean-Francois Lamarque et Drew Shindell en 2009-2010 en amont de l'AR5 de l'IPCC.*

Comme on peut le voir sur la Figure 18, sur la période historique (1850–2000), 3 sous-périodes peuvent être distinguées qui suivent les tendances des émissions :

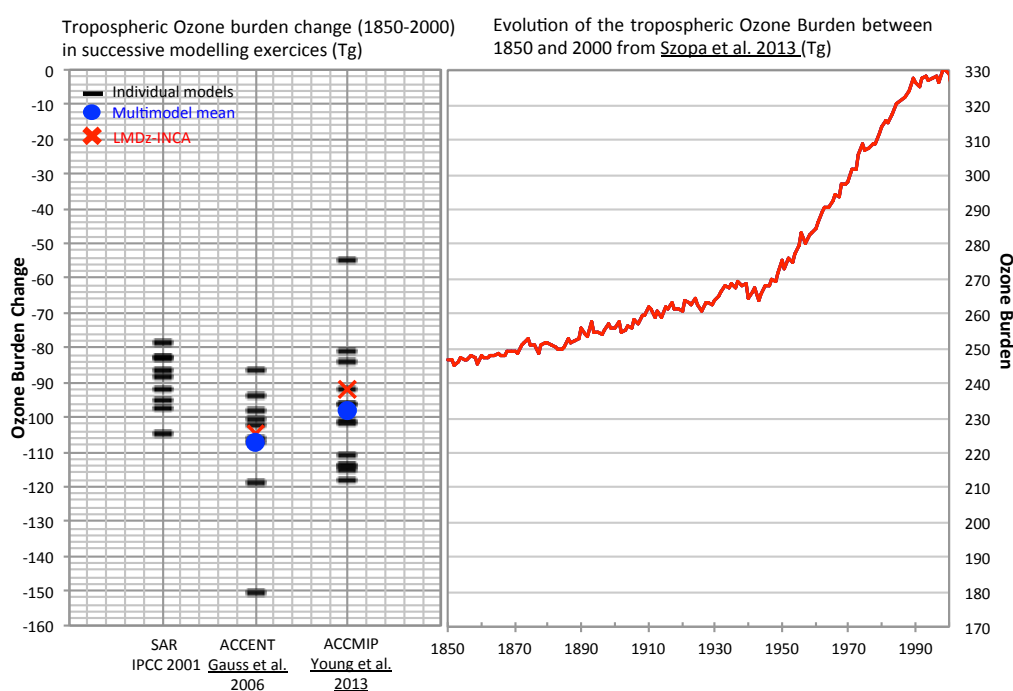
La période 1850–1950 est caractérisée par une légère mais constante augmentation de l'ozone d'environ 0.03 ppbv/an pour l'ozone de surface (et 0.3 Tg/an pour la charge troposphérique), la période 1950–1990 est caractérisée par une forte mais constante augmentation de l'ozone de 0.06 ppbv/an et 0.5 Tg/an pour l'ozone de surface et la charge respectivement et la période 1990–2000 durant laquelle l'ozone est peu modifié.

---

<sup>40</sup> Richter, A., et al. (2005), Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space, Nature, 437(7055), 129– 132, doi:10.1038/nature04092.

L'augmentation de la masse d'ozone troposphérique est, selon la moyenne multimodèles d'ACCMIP, de 29% entre 1850 et 2000 (Young et al. 2013).

Les valeurs globales d'ozone de surface simulées par INCA entre 1850 et 1910 sont de l'ordre de 17 à 19ppb. Les seules données de contraintes quantitatives étant, pour cette période, les mesures effectuées de 1876 à 1910 à Montsouris qui étaient de  $11 \pm 2$  ppbv. Trois hypothèses sont retenues dans Young et al. (2013) pour justifier cette surestimation, générale dans les modèles globaux. La première concerne les émissions naturelles de NOx dont la représentation à ces niveaux très faibles va jouer un rôle crucial. La seconde porte sur les incertitudes encore importantes sur la chimie de l'oxydation de l'isoprène en condition de faibles NOx. On citera notamment le recyclage des OH et la restitution de NOx par les nitrates organiques. Si les nitrates sont considérés comme un puits de NOx dans le mécanisme chimique, l'ozonolyse des alcènes peut alors devenir, localement, le puits dominant de l'ozone (Fiore et al. 2005<sup>41</sup>). Dans une moindre mesure, la restitution de HOx par les peroxydes peut également moduler le rôle de l'oxydation de l'isoprène en condition de faibles NOx. Enfin, la non-prise en compte de la chimie des halogénés est également postulée comme une explication potentielle de l'incapacité des modèles à reproduire les faibles niveaux d'ozone préindustriels. Ces points sont discutés dans la partie prospective de ce document.



**Figure 18 : Changement induit entre 2000 et 1850 pour les différents modèles présents dans les intercomparaisons (à gauche) et évolution de la charge troposphérique entre 1850 et 2000 simulée par le modèle LMDz-INCA (à droite)**

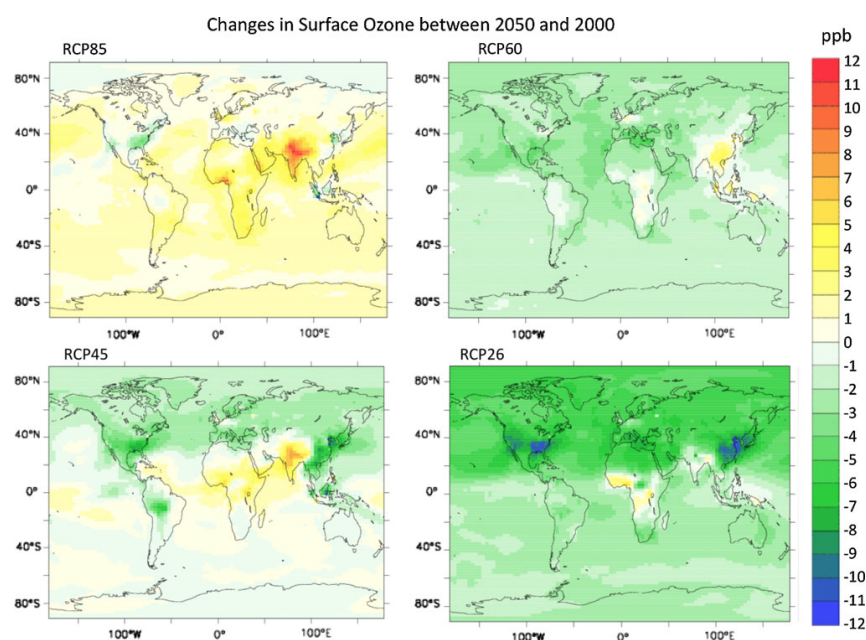
Un point notable sur les variations de composition depuis le préindustriel concerne l'évolution des niveaux d'OH dont le signe même est variable d'un modèle à l'autre (Naik et al. 2013). LMDz-INCA simule une baisse de 5.9% (par rapport aux teneurs en 1850) de la quantité d'OH quand la moyenne des modèles est de  $-0.6 \pm 8.8\%$  (soulignons que la diminution de l'ozone stratosphérique au 20<sup>ème</sup> siècle, si nous l'avions considéré dans INCA, aurait favorisé la production de OH, et sans doute partiellement compensé cette baisse). Ce désaccord entre les modèles n'est pas délié des différences évoquées plus haut pour l'ozone mais souligne les incertitudes qui demeurent dans les mécanismes chimiques, leur sensibilité aux processus aux limites (émissions naturelles, climat) et la tendance à long terme de ces 'drivers'.

<sup>41</sup> Fiore, Horowitz, Purves, Levy II, Evans, Wang, Li, and Yantosca: Evaluating the contribution of changes in isoprene emissions to surface ozone trends over the eastern United States, J. Geophys. Res., 110, D12303, doi:10.1029/2004JD005485, 2005.

### 3. Evolution future de la composition atmosphérique

Après avoir longtemps disposés de scénarios basés sur une forte augmentation de la population et de la demande en énergie fossile (et donc conduisant à de fortes émissions de NO<sub>x</sub> et des concentrations d'ozone peu réalistes au vu des dommages qu'elles induiraient, voir [Hauglustaine et al. 2005](#) basé sur le scénario SRES-A2), notre communauté a bénéficié, ces 10 dernières années, de scénarios plus complexes considérant notamment la régulation des émissions de composés impliqués dans les problématiques de qualité de l'air. Ces scénarios sont toutefois eux aussi sujets à caution tant les abattements d'émissions sont drastiques, en particulier pour les NO<sub>x</sub> (et les aérosols) comme on peut le voir dans la figure 1 de [Fiore et al. 2012](#). Les quatre scénarios RCP<sup>42</sup> prévoient une diminution de près d'un facteur 2 des émissions de NO<sub>x</sub> à la fin du siècle (avec un 'overshoot' entre 2020 et 2040 pour le RCP8.5), accompagnée d'une baisse du CO et des NMVOC. Le méthane change peu dans les RCP 4.5 et 6.0 mais baisse tout de même. Sa diminution est assez importante dans le RCP2.6 (env 50% en abondance). Par contre, dans le RCP8.5, sa concentration est doublée par rapport à l'actuel (voir Figure 1 de [Young et al. 2013](#)).

Les simulations présentées dans [Szopa et al. 2013](#) indiquent des réponses de l'ozone très différentes d'un scénario à l'autre avec des différences régionales considérables comme l'illustre la Figure 19.



**Figure 19 : Distribution du changement d'ozone de surface en 2050 comparé à 2000 pour les 4 scénarios RCP (moyenne sur 10 ans)**

A partir de l'année 2000, les trajectoires de l'ozone suivent les 4 scénarios d'émissions RCP mais ils ne se différencient véritablement (considérant la moyenne globale) qu'à partir de 2010. A ce moment là, la projection RCP8.5 conduit à une très forte augmentation de la charge en ozone (+ 30 Tg de 2010 à 2100). Cette trajectoire s'explique par l'augmentation continue du méthane dans ce scénario tandis que les émissions des autres précurseurs diminuent globalement après 2030 (avec cependant une augmentation en Inde, centre et sud de l'Afrique centrale). L'ozone de surface dans cette trajectoire augmente globalement jusqu'en 2070 avant de qui décroître. Cependant, LMDz-INCA ayant une plus faible sensibilité de l'ozone aux NO<sub>x</sub> dans ces conditions de CH<sub>4</sub> élevées, sa réponse est de moins forte amplitude que celles des autres modèles pour ce scénario (réponses que l'on peut voir Fig 7 de [Young et al. 2013](#)).

La figure précédente montre les répartitions des changements d'ozone de surface dans chacun des scénarios d'ici à 2050. Pour le RCP8.5, une forte diminution de l'ozone de surface est simulée en Amérique du Nord simultanément à une forte augmentation en Inde (+8ppb localement). L'ozone de surface en Afrique est

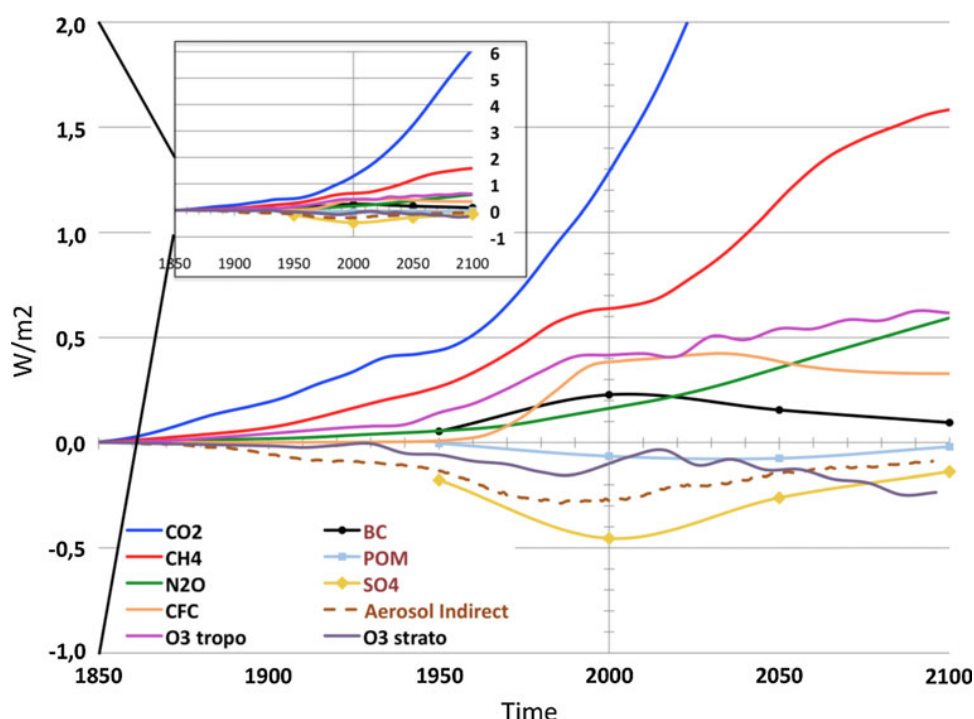
<sup>42</sup> Representative Concentration Pathways (trajectoire en concentrations de gaz à effet de serre qui aboutit à un forçage radiatif donné en 2100 e.g. RCP 8.5 = FR de 8.5W.m<sup>-2</sup> en 2100)

également fortement augmenté (4–8 ppbv) sur une large part du continent et notamment aux Tropiques. Les réponses de l'Europe et de l'Amérique du Sud sont spatialement contrastées et vont de [0 à 4.5] ppbv et [- 1.5 à 3.5] ppbv respectivement. Les trois autres scénarios (RCP6.0, 4.5 and 2.6) mènent à une diminution de l'ozone soit après une période de stabilisation (e.g. entre 2010 et 2040 pour RCP4.5) soit dès 2010.

Bien que les trajectoires RCP4.5 et RCP6.0 soit proches, si on s'en tient à la moyenne globale, l'évolution de l'ozone est très différente régionalement. Ce n'est pas seulement l'amplitude des changements qui diffère (e.g. diminution sur les USA plus importante dans le RCP4.5 comparé au RCP6.0) mais également les hypothèses socio-économiques sous-jacentes aux projections d'émissions comme par exemple en Asie. Ainsi, le RCP6.0 mène à une augmentation de l'ozone de surface sur la Chine et l'Indonésie alors que le RCP4.5, s'il induit une augmentation significative dans ces régions, les accompagne d'une très forte augmentation en Inde. Ce scénario propose des quantités totales de NO<sub>x</sub> émis au milieu du siècle proches du RCP6.0 mais plus importantes aux Tropiques ce qui induit une quantité totale d'ozone plus élevée. En 2100, tandis que la diminution globale de l'ozone de surface du RCP6.0 est plus importante que celle du RCP4.5, la charge d'ozone globale est quasiment la même dans les deux scénarios. Le RCP2.6 induit une forte et presque constante décroissance de l'ozone 0.07ppb/an sur le siècle. L'ozone de surface décroît dans l'hémisphère nord mais augmente dans plusieurs régions tropicales. Cependant, dans ce scénario, il est surprenant de constater que l'ozone de surface est globalement plus bas après 2070 qu'avant 1950. On notera que les trajectoires d'ozone de surface sont cohérentes avec les projections précédemment obtenues durant PHOTOCOMP pour l'horizon 2030. Ainsi les projections RCP sont comprises entre les scénarios intitulés 'Maximum Feasible Reduction' (qui suit la trajectoire RCP2.6) et 'Current Legislation' (qui suit la trajectoire 8.5) décrits dans (Dentener et al. 2006) à cet horizon.

#### 4. Interactions chimie/climat

En régulant les concentrations de CH<sub>4</sub> et d'O<sub>3</sub>, la chimie photooxydante agit sur deux leviers thermiques de la circulation atmosphérique: l'absorption du rayonnement infrarouge venant du sol dans la troposphère et la stratosphère et l'absorption directe du rayonnement solaire UV par l'ozone dans la stratosphère (et très légèrement dans la troposphère).



**Figure 20 : Evolution des forçages radiatifs individuels liés aux agents de forçage chimiques tels que considérés dans le modèle IPSL-CM5 pour les trajectoires historiques et RCP8.5 (Szopa et al. 2013)**

A partir des climatologies des concentrations de gaz réactifs et d'aérosols que j'avais fournies à l'IPSL et Meteo-France pour l'exercice CMIP5 ainsi que les valeurs de changement de concentrations des autres gaz à effet de serres prescrits dans l'exercice CMIP5, j'ai recalculé dans Szopa et al. (2013), les forçages radiatifs induits par



chaque composé dans le modèle IPSL-CM5. La figure ci-dessus présente leur évolution sur 250 ans en considérant la trajectoire RCP8.5 pour le futur.

Concernant l’ozone troposphérique, [Stevenson et al. \(2013\)](#) ont déterminé son forçage radiatif ( $0.36\text{W.m}^{-2}$  pour la moyenne des modèles) et évalué l’incertitude (déviations standard) liée (1) aux différences de changements d’ozone simulés par les différents modèles impliqués dans ACCMIP ( $\pm 17\%$ ), (2) à l’emploi de différents schémas radiatifs pour calculer ce forçage ( $\pm 10\%$ ) (3) à différentes méthodologies dans le calcul (e.g. hauteur de tropopause) ( $\pm 3\%$ ). Y ajoutant les incertitudes sur les émissions, changements d’usage des sols et interactions chimie-climat, ils concluent sur une incertitude du forçage radiatif de l’ozone troposphérique de  $\pm 30\%$ . Notons que le forçage calculé par [Stevenson et al. 2013](#) à l’aide des champs d’ozone de LMDz-INCA est à 2% de la valeur moyenne multi-modèle pour 2000.

- **Rôle des précurseurs dans le forçage radiatif**

Les variations de concentrations d’ozone et de méthane résultent des variations d’émissions de précurseurs. En pratique, si on relie ce que l’on sait de la sensibilité à l’échelle globale de l’ozone et des OH aux émissions de précurseurs (cf page 13) dans les différents modèles globaux, on peut discuter de l’effet sur le climat de chaque type de précurseurs de la chimie de l’ozone troposphérique. Ainsi, comme discuté par [Fiore et al. 2012](#), l’augmentation des émissions de NOx favorise la production d’ozone troposphérique tout en augmentant la production d’OH. Cette dernière abaisse les niveaux de CH<sub>4</sub> mais pas suffisamment pour contrebalancer (en terme de forçage radiatif) l’augmentation d’ozone. L’augmentation du CO augmente la production d’ozone et le niveau de CH<sub>4</sub> (en abaissant les OH). Cette augmentation contribue donc globalement au réchauffement. L’augmentation du CH<sub>4</sub>, au delà de son effet direct sur le climat, augmente l’ozone de fond ce qui augmente encore son pouvoir réchauffant. Les COV biogéniques, augmentent l’ozone mais leur impact sur les teneurs d’OH (et donc sur le CH<sub>4</sub>) sont encore très incertains en particulier en conditions pauvres NOx. Ajouté à leur impact sur la formation d’aérosols secondaires, il est difficile de conclure sur leur pouvoir réchauffant ou refroidissant.

Notons que l’effet du changement climatique sur l’ozone a peu d’impact sur le forçage radiatif de celui-ci en regard des changements liés aux variations des précurseurs ([Stevenson et al. 2013](#))

- **Evolution future du forçage radiatif de l’ozone**

Si on regarde l’effet des changements d’ozone sur le climat, l’analyse des climatologies décrites dans [Szopa et al. 2013](#) qui combine l’ozone stratosphérique simulé au LATMOS avec LMDz-REPROBUS et l’ozone troposphérique simulé au LSCE avec LMDz-INCA, indique que la diminution de l’ozone stratosphérique dans les années 1990 induisait un refroidissement du climat quand, dans le même temps, l’augmentation de la charge troposphérique en ozone générerait un forçage climatique positif. Comme nous venons de le voir, l’évolution future de l’ozone dépend fortement du scénario RCP considéré. Dans les trajectoires RCP4.5 and RCP6.0, les forçages radiatifs liés à l’ozone stratosphérique et troposphérique sont assez stables jusqu’en 2060-2070 avant de diminuer tous deux jusqu’en 2100. Au contraire, les projections RCP8.5 et RCP2.6 montrent des trajectoires très différentes en terme de forçage radiatif de l’ozone. Dans le scénario RCP2.6, les deux effets (forçage négatif de l’ozone stratosphérique et forçage positif de l’ozone troposphérique) déclinent par rapport aux valeurs des années 1950 tandis que le scénario RCP8.5 mène à un fort renforcement des deux forçages.

Pour la troposphère, si on considère un scénario donné, les tendances de changement d’ozone sont homogènes en terme de signe entre les différents modèles ([Young et al. 2013](#)) et en terme de signe du forçage radiatif également ([Stevenson et al. 2013](#)). Compte tenu des 30 % d’incertitudes sur le forçage radiatif de l’ozone troposphérique et de la dispersion entre les scénarios, le forçage de l’ozone troposphérique en 2100 est compris entre  $116$  et  $758\text{mW.m}^{-2}$  ([Stevenson et al. 2013](#)).

L’ozone stratosphérique suit une toute autre trajectoire. En effet, il faut spécifier que si les tendances d’ozone stratosphérique future sont homogènes globalement pour les différents modèles de la communauté CCMVAL, les différences de changements d’ozone dans la basse stratosphère de l’hémisphère nord peuvent changer le signe du forçage radiatif en 2100 (par rapport à son état « normal » antérieur à 1970). Si bien que le forçage négatif induit par l’ozone stratosphérique à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle pourrait soit rester du même ordre au 21<sup>ème</sup> siècle, soit devenir positif et d’ampleur équivalente à celui de l’ozone troposphérique actuellement ([Bekki et al. 2013](#)).

## Publications sur lesquelles est construite cette partie

- Bekki, S., A. Rap, V. Poulain, S. Dhomse, M. Marchand, F. Lefevre, P.M. Forster, **S. Szopa**, M.P. Chipperfield, Climate impact of stratospheric ozone recovery, *Geophysical Research Letters*, Volume 40, Issue 11, pages 2796–2800, **2013**.
- Dentener F., D. Stevenson, K. Ellingsen, T. van Noije, M. Schultz, + 36 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**.- "The global atmospheric environment for the next generation" - *Environmental Science and Technology*, 40, 3586-3594, doi: [10.1021/es0523845](https://doi.org/10.1021/es0523845), **2006**.
- Fiore A.M., F.J. Dentener, O. Wild, C. Cuvelier, M.G. Schultz, P. Hess, C. Textor, M. Schulz, R. Doherty, L.W. Horowitz, I.A. MacKenzie, M.G. Sanderson, D.T. Shindell, D.S. Stevenson, **S. Szopa**, R. Van Dingenen, G. Zeng, C. + 24 co-authors by alphabetical order. Multimodel estimates of intercontinental source-receptor relationships for ozone pollution, *J. Geophys. Res.*, 114, D04301, doi:10.1029/2008JD010816, **2009**.
- Fiore, AM, Naik, V, Spracklen, DV, Steiner, A, Unger, N, Prather, + 22 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**., Global air quality and climate, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* Volume: 41 Issue: 19 Pages: 6663-6683 DOI: 10.1039/c2cs35095e Published: **2012**.
- Gauss M., G. Myhre, I. S. A. Isaksen, + 20 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**.- "Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, p. 575-599. SRef-ID: 1680-7324/acp/2006-6-575, **2006**.
- Hauglustaine D., J. Lathière, G. Folberth, **S. Szopa** - "Evolution of tropospheric ozone during the 21<sup>st</sup> century" - *Geophysical Research Letter*, 32, L24807, doi:10.1029/2005GL024031, **2005**.
- Naik, V., Voulgarakis, A., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Lamarque, J.-F., Lin, M., Prather, M. J., Young, P. J., + 24 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**.: Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5277-5298, doi:10.5194/acp-13-5277-2013, **2013**.
- Schultz, M.G., L. Backman, Y. Balkanski, S. Bjoernsdalsaeter, R. Brand, J.P. Burrows, S. Dalsoeren, M. de Vasconcelos, B. Grodtmann, D.A. Hauglustaine, A. Heil, J.J. Hoelzemann, I.S.A. Isaksen, J. Kaurola, W. Knorr, A. Ladstaetter-Weissenmayer, B. Mota, D. Oom, J. Pacyna, D. Panasiuk, J.M.C. Pereira, T. Pulles, J. Pyle, S. Rast, A. Richter, N. Savage, C. Schnadt, M. Schulz, A. Spessa, J. Staehelin, J.K. Sundet, **S. Szopa**, K. Thonicke, M. van het Bolscher, T. van Noije, P. van Velthoven, A.F. Vik, F. Wittrock. REanalysis of the TROpospheric REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years (RETRO) — A long-term global modeling study of tropospheric chemistry Final Report **2007**.
- Stevenson, D. S., Young, P. J., Naik, V., Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Voulgarakis, A., Skeie, R. B., Dalsoren, S. B., Myhre, G., Berntsen, T. K., Folberth, G. A., Rumbold, S. T., Collins, W. J., MacKenzie, I. A., Doherty, R. M., Zeng, G., van Noije, T. P. C., Strunk, A., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Plummer, D. A., Strode, S. A., Horowitz, L., Lee, Y. H., **Szopa, S.**, Sudo, K., Nagashima, T., Josse, B., Cionni, I., Righi, M., Eyring, V., Conley, A., Bowman, K. W., Wild, O., and Archibald, A.: Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3063-3085, doi:10.5194/acp-13-3063-2013, **2013**.
- Szopa S.**, Y. Balkanski, M. Schulz, S. Bekki, D. Cugnet, A. Fortems-Cheiney, S. Turquety, A. Cozic, C. Déandreis, D. Hauglustaine, A. Idelkadi, J. Lathière, F. Lefevre, M. Marchand, R. Vuolo, N. Yan and J.-L. Dufresne. Aerosol and Ozone changes as forcing for Climate Evolution between 1850 and 2100. *Climate Dynamics*, DOI: 10.1007/s00382-012-1408-y, *Climate Dynamics*, Volume 40, Issue 9-10, pp 2223-2250, **2013**.
- Vautard R., **S. Szopa**, M. Beekmann, L. Menut, D.A. Hauglustaine, L. Rouil, M. Roemer - "Are decadal anthropogenic emission reductions in Europe consistent with surface ozone observations?" - *Geophysical Research Letter*, 33, L13810, doi:10.1029/2006GL026080, **2006**.
- Wilson, R. C., Fleming, Z. L., Monks, P. S., Clain, G., Henne, S., Kononov, I. B., **Szopa, S.**, and Menut, L.: Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996–2005, *Atmos. Chem. Phys.*, DOI: 10.5194/acp-12-437-2012, **2012**.
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., + 22 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063-2090, doi:10.5194/acp-13-2063-2013, **2013**.

## D. Impact des changements globaux sur l'ozone en Europe

Depuis la fin des années 90, l'augmentation des niveaux de fond d'ozone à l'échelle globale, liée à l'accroissement des activités anthropiques telles qu'elles avaient été prévues pour le début et tout au long du 21<sup>ème</sup> siècle laissent suspecter un impact significatif sur les niveaux de pollution à l'échelle régionale (Jacob et al. 1999<sup>43</sup>, Prather et al. 2003<sup>44</sup>). Ainsi, Jacob et al. (1999)<sup>43</sup> avaient montré que le triplement des émissions asiatiques de précurseurs, prévu entre 1985 et 2010 accroîtrait les concentrations mensuelles de 2 à 6 ppb à l'ouest des Etats-Unis. Cette quantité est supérieure à celle qui aurait résulté d'une réduction des émissions domestiques de NOx et de COV de 25% à l'ouest des Etats-Unis.

Cependant, Akimoto (2003)<sup>45</sup> avait montré que le rôle du transport intercontinental varie avec la localisation des émissions considérées. Ainsi, les émissions de précurseurs en Asie du Sud Est sont rapidement transportées verticalement dans la haute troposphère où l'ozone formé se répartit alors à une échelle hémisphérique. Au contraire, les émissions européennes affectent principalement les concentrations d'ozone de surface et leur transport induit principalement des conséquences aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord. L'impact des émissions aux Etats-Unis est intermédiaire, affectant l'ozone en Europe dans la couche de mélange, et dans la moyenne et haute troposphère (Wild & Akimoto 2001<sup>46</sup>). Il apparaissait donc nécessaire d'évaluer le rôle du transport continental selon deux axes. D'une part, avec une perspective globale, il était pertinent d'évaluer les relations sources-récepteurs entre les grandes zones d'émissions et ainsi déterminer la vulnérabilité de l'Europe aux changements d'émissions dans les autres grandes régions sources, c'est ce que nous avons fait au travers d'HTAP. D'autre part, il était nécessaire de raffiner les résultats des projections futures sur l'Europe via une cascade de modèles permettant de passer de résultats de grande échelle à des métriques de qualité de l'air afin d'évaluer la pertinence des stratégies mises en place pour atteindre les objectifs régionaux de qualité de l'air concernant l'ozone.

### 1. Le transport intercontinental à grande échelle (HTAP)

De manière à mieux comprendre les mécanismes et l'impact du transport intercontinental dans l'hémisphère nord, un groupe de travail international TF-HTAP (Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution) s'est constitué afin de dégager des chiffres clés servant de support pour l'examen du protocole de Göteborg sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Dans ce contexte, j'ai participé à ce groupe de travail en m'impliquant dans l'exercice multi-modèles initié en 2006 pour évaluer le transport intercontinental. Comme nous l'avons vu page 9, l'utilisation d'un ensemble de modèles permet de réduire les incertitudes de la modélisation globale. Le protocole consistait en une vingtaine de simulations prenant en compte tour à tour une réduction de 20% des émissions liées aux processus anthropiques de trois familles de précurseurs de l'ozone (le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote et les composés organiques volatiles et les aérosols) dans quatre grandes régions de l'hémisphère nord fortement émettrices (Europe, Amérique du Nord, Asie du Sud, Asie de l'Est). La pertinence de ce protocole a été vérifiée en s'assurant que la somme des réponses de l'ozone à la baisse séparée des NOx, du CO et des NMVOC était bien quasi-égale à celle obtenue par une réduction de tous les précurseurs simultanément.

Comme décrit en détail dans Fiore et al. 2009, cet exercice a montré que la réduction des émissions de précurseurs simultanément en Asie et Amérique du Nord induirait une baisse de 0.6ppb de l'ozone de surface en Europe en moyenne annuelle (dont 0.4 ppb liés uniquement à la baisse en Amérique du Nord) quand une baisse des émissions intra-européennes abaisserait, elle, de 0.8 ppb les niveaux d'ozone. Le transport intercontinental est maximum au printemps et à la fin de l'automne, induisant à ces périodes des impacts de 0.7 à 0.9 ppb pour des baisses des 3 types de précurseurs simultanément. Ceci s'explique par l'association

<sup>43</sup> Jacob, Logan, & Murti, Effect of rising Asian emissions on surface ozone in the United States, *Geophysical Research Letters*, 26(14): 2175-2178, 1999.

<sup>44</sup> Prather, Gauss, Bernsten, Isaksen, Sundet, Bey, Brasseur, Dentener, Derwent, Stevenson, Grenfell, Hauglustaine, Horowitz, Jacob, Mickley, Lawrence, von Kuhlmann, Müller, Pitari, Rogers, Johnson, Pyle, Law, van Weele & Wild. Fresh air in the 21st century?, *Geophys Res. Lett.*, 30 (2), 2003.

<sup>45</sup> Akimoto, Global air quality and pollution. *Science*, 302: 1716--1719, 2003.

<sup>46</sup> Wild & Akimoto, Intercontinental transport of ozone and its precursors in a 3-d global ctm. *J. of Geophys. Res.*, 106: 27,729--27,744, 2001.



d'une meilleure ventilation de la couche de mélange continentale qui permet un export vers la troposphère libre de l'ozone où les '*westerlies*' pourront le transporter efficacement et par un temps de vie plus long de l'ozone à ces périodes. A contrario, les fortes valeurs estivales d'ozone sont bien plus sensibles aux émissions internes à la région qu'externes.

Des quatre régions étudiées, l'Europe est celle dont la sensibilité à l'import (i.e. aux sources externes) en regard de ses propres émissions est la plus importante, avec une réponse aux diminutions internes au domaine seulement 50% plus forte que la réponse aux diminution d'émissions de CO, NO<sub>x</sub> et COV dans les 3 régions externes simultanément. Une autre particularité de l'Europe est sa sensibilité équivalente aux émissions de VOC et de NO<sub>x</sub> alors que les autres régions sont en général, bien plus sensibles aux NO<sub>x</sub>.

Enfin, un résultat important concerne le levier que constitue le méthane. La réduction de 20% de ses émissions dans l'une des 4 régions sources quelle qu'elle soit (cette espèce étant relativement bien mélangée à l'échelle globale), induit une baisse d'ozone dans les régions réceptrices qui atteint bien souvent celle obtenue par la baisse simultanée des 3 types de précurseurs (NO<sub>x</sub>, NMVOC, et CO) dans la région source. L'exception étant l'influence nord-américaine sur l'Europe pour laquelle la baisse des émissions de précurseurs rapides de l'ozone a deux fois plus d'impact qu'une baisse des émissions anthropiques de CH<sub>4</sub> dans cette région.

## 2. Changements globaux et pollution de l'air en Europe

Pour mieux caractériser cet impact des changements globaux sur l'ozone dans la couche limite européenne, j'ai mis en place des simulations à plus fines échelles à l'aide d'un modèle prenant plus précisément en compte les processus dans la couche limite nécessaires à une simulation quantitative de la qualité de l'air (profil diurne des émissions anthropiques variables d'un jour à l'autre, raffinement des champs dynamiques par un modèle mésoéchelle, etc.). Mes travaux ont porté sur deux types de questions :

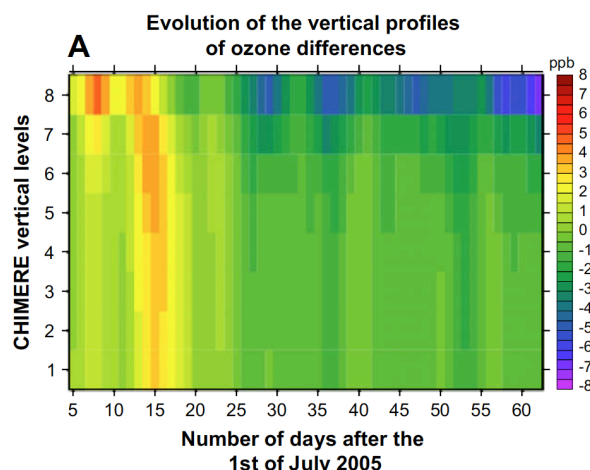
- dans la situation présente, quel peut être l'impact de la variabilité des conditions de fond sur l'ozone en Europe ?
- dans le futur, comment les changements globaux (de concentrations d'ozone de fond ou du climat) risquent-ils d'impacter les concentrations d'ozone de surface et les métriques de qualité de l'air concernant ce composé ?

En pratique, j'ai utilisé le modèle de chimie-transport régional CHIMERE à une résolution de 0.5° sur un large domaine européen en aval du modèle global LMDz-INCA à sa résolution de 3.75°x2.5° pour répondre à ces questions. Ces couplages sont '*offline*' : les simulations régionales sont effectuées postérieurement aux simulations globales, et en conséquence '*one-way*' : les modifications induites dans le domaine régional n'ont pas d'effet sur le global. Ces simulations forcées en conditions aux limites par les sorties de concentrations de LMDz-INCA (en O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, PAN, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, HCHO et COV primaires) sont analysées par comparaison à une simulation de référence utilisant les conditions aux limites climatologiques distribuées avec le modèle CHIMERE (elles aussi issues d'INCA) et dont la pertinence a été évaluée par comparaison aux données de stations de mesures au sol européennes provenant du réseau européen EMEP, des réseaux nationaux et de la base de données airbase.

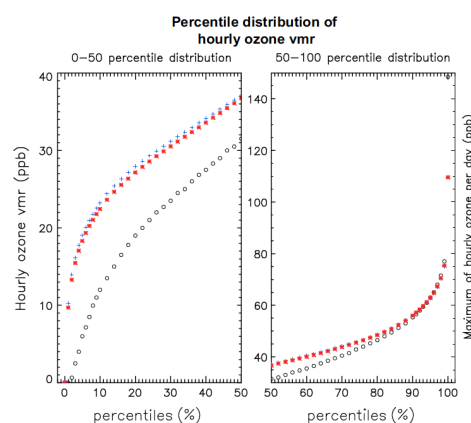
Par la suite, j'ai proposé avec Bertrand BESSAGNET (DR-INERIS) un projet primequal-predit (Salut'air 2010-2013) qui a permis le développement d'une chaîne pérenne de modélisation multi-échelles permettant des études de régionalisation du changement climatique et de la qualité de l'air présentée dans [Colette et al. \(2013\)](#).

### • Rôle de la recirculation autour de l'Europe

L'objectif du travail publié dans Szopa et al. (2009) était de s'intéresser spécifiquement à la recirculation d'épisodes de pollution et aux apports depuis la troposphère libre sur les niveaux en ozone de surface dans la couche limite européenne. Initialement, l'idée était de montrer l'intérêt d'une prise en compte par la chaîne temps-réel de prévision de la pollution (Prév'air) de conditions aux limites issues de la chaîne temps réel LMDz-INCA, dont j'avais coordonné la mise en place 3 ans plus tôt. Des simulations de l'été 2005 ont donc été effectuées avec CHIMERE forcé aux limites par des résultats de simulations LMDz-INCA variant à une fréquence journalière.



**Figure 21 : Distribution verticale des différences d’ozone (en ppb) moyennées spatialement sur tout le domaine CHIMERE en fonction du temps. (Szopa et al. 2009)**



**Figure 22 : Distribution en percentiles des valeurs horaires d’ozone calculés sur 439 stations européennes de mesures au sol d’ozone pour juillet et août 2005 (Szopa et al. 2009)**

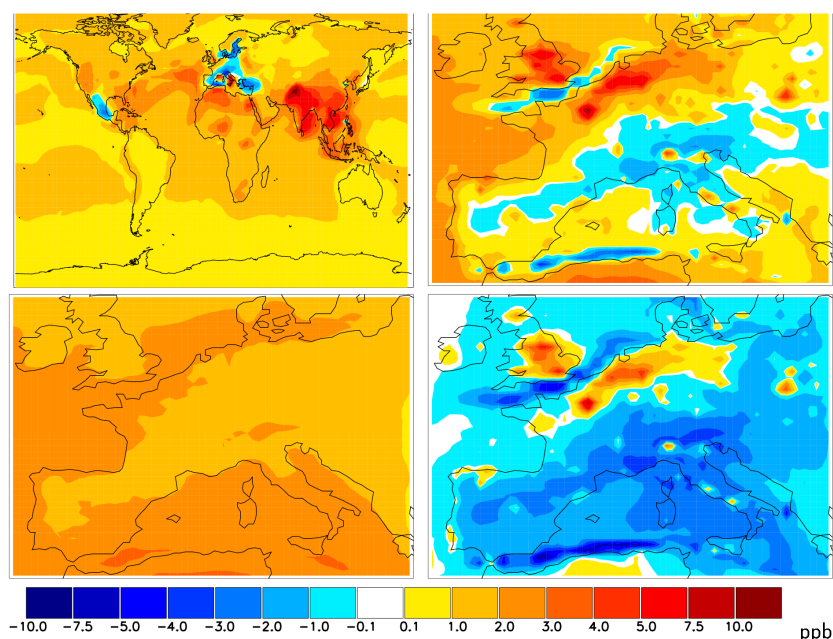
La prise en compte des conditions aux limites journalières induit une forte perturbation des concentrations simulées dans les plus hauts niveaux de CHIMERE avec des différences pouvant atteindre 12 à 16 ppb et qui vont ensuite se propager jusqu’au niveau de surface (Figure 21).

Cette méthodologie a montré une légère amélioration de la corrélation entre le modèle et les observations (les stations étant peu nombreuses dans les bordures de la zone considérée). Dans les bordures du domaine, des différences de 20ppb d’ozone pouvaient se produire ponctuellement lors d’épisodes de recirculation de masses d’air polluées. Plus au centre du domaine (au delà d’une distance de 15° de la frontière du domaine), la moyenne de différences se situait entre 0 et 3 ppb. Dans ces conditions, nous avons montré que c’est la fréquence des concentrations de fond [20-35ppb] qui est la plus affectée par la variabilité des conditions aux limites (Figure 22) et que la simulation des pics d’ozone n’était pas affectée. Notons que la bonne représentation de ces concentrations est importante dès lors que l’on s’intéresse à l’exposition de la santé humaine ou de la végétation à l’ozone.

### • Impact des changements globaux futurs sur l’ozone en Europe

A plus long terme, les changements globaux attendus qu’ils soient climatiques ou de composition atmosphérique de fond risquent également de modifier les conditions de formation/destruction de la pollution de l’air. Dans Szopa et al. (2006) et Szopa & Hauglustaine (2007), ce sont les changements à l’horizon 2030 qui ont été investigués. Cette fois, dans la simulation régionale de la qualité de l’air, nous avons testé ensemble et séparément les effets des changements liés aux émissions intra-européennes et des changements de composition aux limites de l’Europe de l’Ouest. Ces changements ont été comparés à la situation présente (2001). Seuls les changements d’émissions anthropiques sont considérés. Ils le sont tels que projetés dans les scénarios MFR, CLE et SRES-A2 que nous avons utilisés dans Dentener et al. 2005 et considérés respectivement comme optimiste, « business as usual » et pessimiste. Afin de partir d’émissions pour le présent les plus réalistes possibles, nous avons utilisé les émissions EMEP dans CHIMERE. Afin de pouvoir comparer futur et présent dans un contexte cohérent en terme d’émissions, j’ai construit les cadastres futur en « corrigeant » chaque flux d’EMEP par la variation relative affectant l’espèce considérée dans la projection future par rapport au scénario présent global. Les changements d’ozone obtenus entre futur et présent avec CHIMERE sont cohérents (en signe et amplitude) avec ceux obtenus avec LMDz-INCA. On notera toutefois que si le scénario MFR induit bien une baisse, de manière générale, des concentrations d’ozone en Europe, les concentrations d’ozone (en moyenne sur l’été) augmentent localement sur les grands bassins d’activité du nord de l’Europe. Cette augmentation locale de la moyenne cache en fait une baisse des valeurs pics (<90ppb) accompagnée d’une augmentation des valeurs fond (SOMO35) (Fig. 5 et 6 de Szopa et al. 2007). En pratique, ce scénario prévoit en effet une forte diminution de NO<sub>x</sub> (70%) accompagnée d’une baisse plus réduite des COV (28%) sur l’Europe qui va modifier l’inhibition de la vitesse de formation d’ozone dans les conditions fort-NO<sub>x</sub> induisant une production locale d’ozone. Ce type de conditions, très localisées, ne sont pas présentes dans un modèle global.

Comme le montre la figure ci-dessous, dans le scénario intermédiaire (CLE) qui prévoit une baisse des émissions continentales de CO et NO<sub>x</sub> de ~27% pour une légère augmentation de COV (~4%), l'ozone de surface (moyen en juillet) diminue de 0.1 à 3 ppb dans le sud de l'Europe tandis qu'il augmente de 0.1 à 4 ppb pour le nord de l'Europe de l'Ouest, en particulier dans les régions fortement anthropisées où l'augmentation de l'ozone de surface dépasserait localement 4 ppb. Cependant, à l'exception de la région parisienne, le nombre de dépassement de 90 ppb serait réduit et ce sont les valeurs moyennes qui se verraient augmentées. En séparant effet intra-européen et effet des conditions aux limites, nous avons pu montrer que ces deux effets étaient de même amplitude mais de sens opposés. En effet, si l'augmentation de fond de l'ozone induit une augmentation généralisée de 1 à 3ppb des concentrations en Europe, les baisses d'émissions induiraient une diminution de même ordre de grandeur des concentrations d'ozone (à l'exception des zones riches en NO<sub>x</sub> du nord de l'Europe). Autrement dit, le changement global d'ozone de fond d'ici à 2030 (tel que simulé dans le cadre de PHOTOCOMP) pourrait mettre en péril les politiques de qualité de l'air adoptées en Europe.



**Figure 23 : Changements des moyennes mensuelles d'ozone de surface en juillet 2030 (comparées à juillet 2001) pour un scénario d'émissions anthropiques reposant sur les perspectives actuelles de développement économique des différents pays et les législations déjà décidées concernant les émissions ("current legislation")**  
**en haut à gauche : à l'échelle globale, simulé par LMDz-INCA**  
**en haut à droite : sur l'Europe, simulé par CHIMERE, avec émissions de 2030 et conditions aux limites de 2030**  
**en bas à gauche : sur l'Europe, simulé par CHIMERE, avec émissions de 2000 et les conditions aux limites de 2030**  
**en bas à droite : sur l'Europe, simulé par CHIMERE, avec émissions de 2030 et conditions aux limites de 2000**

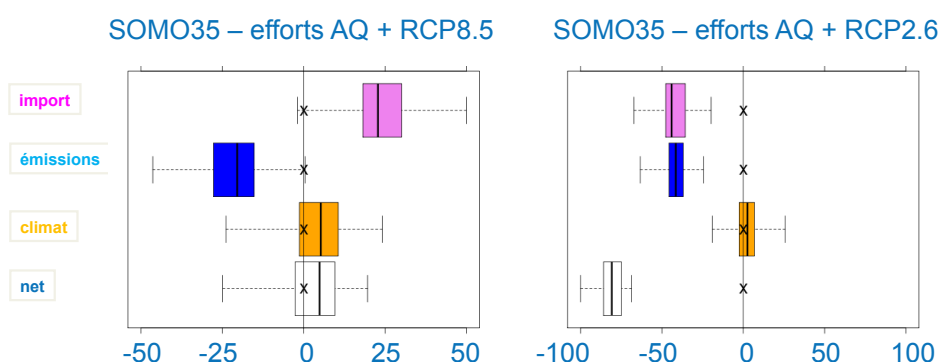
Afin de tester ces résultats dans un contexte de changements climatiques, nous avons, dans Szopa et al. (2007), testé la simulation CLE avec la météorologie correspondant à la vague de chaleur de 2003, événement extrême dont l'occurrence devrait augmenter dans le futur. Considérant ce climat et le scénario d'émissions et de concentrations aux limites CLE, l'indicateur SOMO35 (somme des [maximums journaliers de moyenne glissante sur 8h-35ppb]) est alors augmenté sur toute l'Europe par rapport au présent, avec une augmentation de plus de 40% dans le nord de l'Europe. Le nombre d'heure de dépassement de 90 ppb est également augmenté, tout particulièrement sur les zones autour de Paris, Londres, Bruxelles, les Pays Bas et le nord est de l'Allemagne. Ce climat plus chaud, plus propice à la formation d'ozone, vient s'ajouter à l'augmentation des changements d'ozone de fond simulés dans ce scénario.

Quelques années plus tard, dans le cadre du projet Salut'air avec l'INERIS, nous avons évalué les changements de qualité de l'air à l'horizon 2050 en considérant le changement climatique simulé à cet horizon, et sur la base de scénario d'émissions plus à jour et plus cohérents sur l'Europe avec les politiques envisagées actuellement. A l'échelle globale, ce sont les projections RCP (cf page 32) qui ont été utilisées. Pour l'Europe, les simulations globales à l'aide des scénarios RCP (simulations LMDz-INCA) montrent une évolution significative des teneurs globales (positive ou négative selon les scénarios) avec une diminution des teneurs européennes d'ozone pour 3 scénarios/4.

Pour les émissions intra européennes, ce sont les projections du Global Energy Assessment GEA (Riahi et al. 2012<sup>47</sup>) qui ont été utilisées car tout en étant cohérentes en terme d'évolution du forçage radiatif long terme avec les RCP, elles incluaient des trajectoires d'émissions de précurseurs cohérentes avec les politiques de qualité de l'air planifiées d'ici à 2030 et cohérentes avec celles-ci au delà de 2030. Deux trajectoires ont été étudiées (Colette et al. 2013):

- l'une repose sur le scénario RCP8.5 à l'échelle globale (correspondant à une absence de politique de réduction des GHG, un réchauffement de 1.2 à 2.2° globalement suivant les modèles en 2050 par rapport la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et une augmentation de l'ozone troposphérique de fond par rapport à 2005) accompagnée du jeu d'émissions GEA-CLE1 qui correspond à des baisses d'émissions anthropiques européennes de -53% de NOx ; -31% de NMVOC ; -69% de CO liées uniquement aux politiques de qualité de l'air.

- la seconde repose sur le scénario RCP2.6 à l'échelle globale (correspondant à un effort pour limiter l'augmentation des émissions de GHG, un réchauffement de 0.3 à 1.6° globalement suivant les modèles en 2050 par rapport la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et une baisse de l'ozone troposphérique de fond par rapport à 2005) accompagnée du jeu d'émissions GEA-CLE2 qui correspond à des baisses encore plus fortes des émissions anthropiques européennes de -80% de NOx ; -68% de NMVOC ; -83% de CO liées aux efforts pour améliorer la qualité de l'air et limiter le changement climatique.



**Figure 24 : Changements relatifs (%) induits par les effets des modifications de l'ozone de fond, des émissions et du climat considérés individuellement puis tous ensemble sur l'indicateur SOMO35 (adapté de Colette et al. 2013)**

Les résultats, présentés sur la Figure 24, confirment que les effets induits sur l'ozone de surface par le changement des émissions intra-européennes et de concentrations de fond sont de même ampleurs. Cependant les changements globaux de composition atmosphérique vont être déterminants pour atteindre ou non une baisse de l'ozone. Ainsi, dans le cas d'une augmentation continue du niveau de fond d'ozone tel que prévue par la trajectoire RCP8.5, la baisse des émissions est contrebalancée par l'import et, dans une moindre mesure, par le réchauffement climatique. Dans le cas RCP2.6, les efforts mondiaux sur les émissions, en induisant une baisse des niveaux de fond d'ozone (et de ses précurseurs), permettent de doubler le gain induit par les efforts intra européens. On note que l'effet du changement climatique reste faible en regard des deux autres à cet horizon 2050, en accord avec la review de Fiore et al. 2012.

## Publications sur lesquelles est construite cette partie

Colette, A., Bessagnet, B., Vautard, R., **Szopa, S.**, Rao, S., Schucht, S., Klimont, Z., Menut, L., Clain, G., Meleux, F., Curci, G., and Rouil, L.: European atmosphere in 2050, a regional air quality and climate perspective under CMIP5 scenarios, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 7451-7471, doi:10.5194/acp-13-7451-2013, **2013**.

Fiore, A.M., F.J. Dentener, O. Wild, C. Cuvelier, M.G. Schultz, P. Hess, C. Textor, M. Schulz, R. Doherty, L.W. Horowitz, I.A. MacKenzie, M.G. Sanderson, D.T. Shindell, D.S. Stevenson, **S. Szopa**, R. Van Dingenen, G. Zeng, C. + 24 co-authors by alphabetical order. Multimodel estimates of intercontinental source-receptor relationships for ozone pollution, *J. Geophys. Res.*, **114**, D04301, doi:10.1029/2008JD010816, **2009**.

Fiore, A.M., Naik, V., Spracklen, DV, Steiner, A, Unger, N, Prather, + 22 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**, Global air quality and climate, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* Volume: 41 Issue: 19 Pages: 6663-6683 DOI: 10.1039/c2cs35095e Published: **2012**.

<sup>47</sup> Riahi, Dentener, Gielen, Grubler, Jewell, Klimont, Krey, McCollum, Pachauri, Rao, van Ruijven, van Vuuren, and Wilson: Energy Pathways for Sustainable Development, in: *Global Energy Assessment: Toward a Sustainable Future*, edited by: Nakicenovic, N., IASA, Laxenburg, Austria and Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, 2012.

**Szopa S.**, D. Hauglustaine, R. Vautard, L. Menut - "Evolution of the tropospheric composition in 2030: impact on European air quality" - *Geophysical Research Letter*, 3, L14805, doi:10.1029/2006GL025860, **2006**.

**Szopa S.**, G. Foret, L. Menut, A. Cozic - "Impact of large scale circulation on European summer surface ozone: consequences for modeling forecast", *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.039, **2009**.

**Szopa, S.** and Hauglustaine D.A. - "Relative impacts of worldwide tropospheric ozone changes and regional emission modifications on European surface ozone levels" - *Comptes Rendus Geosciences*, 339, 11-12, 709-720 doi:10.1016/j.crte.2007.08.013, **2007**.

## Conclusion

Différents jeux de **données d'observations** ont permis, durant ces 20 dernières années, de progresser dans la caractérisation de la composition gazeuse de l'atmosphère. D'une part, l'avènement d'un nombre croissant d'observations satellites, pour une multitude de composés réactifs, permet d'appréhender leur **distribution globale et leur variabilité interannuelle**. Cependant, leur sensibilité verticale est hétérogène, avec, le plus souvent, une faible sensibilité dans les basses couches atmosphériques. D'autre part, les réseaux d'observations au sol ou aéroportées, bien que plus éparées sont plus précis et permettent d'étudier plus en détail la variabilité spatio-temporelle de la composition et de remonter aux processus qui les pilotent. Les travaux de modélisation à l'échelle globale ont donc été bien mieux contraints grâce à ces observations, mais les incertitudes restent élevées avec une dispersion des modèles (déviations standard) qui peut atteindre 30% aux Tropiques pour l'ozone de surface (notamment au dessus de l'Amazonie).

La **sensibilité de l'ozone global** aux variations d'émissions de précurseurs est assez bien comprise et relativement homogène parmi les modèles. Sa sensibilité au changement climatique est plus incertaine compte tenu en particulier de l'incertitude sur les changements du climat. En revanche, **la sensibilité des radicaux OH aux processus** qui les pilotent reste encore très incertaine si l'on regarde les études multimodèles. Une part d'incertitude est inhérente à la modélisation, en particulier lorsqu'elle a l'ambition de couvrir la Terre entière, mais l'approche par ensemble de modèles permet de quantifier une partie de cette incertitude et l'utilisation de moyennes d'ensemble pour aborder une question donnée permet de réduire cette incertitude. Ces incertitudes relèvent de processus encore mal compris ou représentés et qui nécessiteraient d'être intercomparés séparément : convection, vapeur d'eau, émissions et chimie des hydrocarbures biogéniques, émissions naturelles de NO<sub>x</sub>, échanges stratosphère-troposphère et feux de biomasse. Ceci nécessitera une poursuite des exercices de comparaison avec des protocoles toujours plus affinés pour évaluer des processus précis. En effet, on voit déjà dans l'exercice ACCMIP que la diversité des couplages ou set-up de simulations, qui étaient libres d'interprétation dans le protocole, limite certaines comparaisons ou discussion par processus. De plus, la complexité croissante des modèles engendrés par les couplages au sein des modèles du Système Terre (dynamique des émissions biogéniques par exemple), va sans doute accroître dans les années à venir les écarts entre modèles et la difficulté de les inter-comparer.

On peut retenir des **intercomparaisons de modèles globaux** qu'ils peuvent être utilisés avec un assez bon niveau de confiance pour :

- Quantifier l'impact de l'ozone troposphérique à long terme (entre différentes décennies) sur le climat. Malgré la dispersion dans la sensibilité de l'ozone troposphérique aux processus qui le pilotent, le signe des variations d'ozone et les principaux '*pattern*' de changements sont suffisamment homogènes pour une évolution d'émission donnée pour déterminer à  $\pm 17\%$  le forçage radiatif positif de l'ozone. L'incertitude sur ce forçage est plus élevée si l'on considère l'incertitude sur les émissions ( $\pm 30\%$ ). Par contre, les changements à long terme d'OH sont encore très différents entre les modèles, ce qui requiert en premier lieu de retravailler les mécanismes chimiques. Le développement à la fin des années 90 de techniques instrumentales permettant d'observer les espèces radicalaires lors de campagnes in situ et leur mise en œuvre systématique dans les années 2000 a remis en cause notre connaissance de certains mécanismes contrôlant la capacité oxydante. La compréhension des mécanismes réactionnels à l'œuvre, via les études cinétiques est récente et leur intégration dans les modèles globaux n'est pas encore systématique (e.g. elle ne l'est pas encore dans LMDz-INCA). Cette intégration dans les modèles globaux fait partie du processus itératif permettant de valider le niveau de connaissance des processus. Mettre les mécanismes à l'état de l'art à l'épreuve de vastes conditions environnementales, permet parfois d'en montrer les limites d'applicabilité (e.g. Archibald et al. 2010<sup>48</sup>).
- Quantifier l'impact des changements d'émissions dans de grandes régions sur des changements d'ozone intégrés sur toute la troposphère ou sur de grandes régions sous réserve que ces résultats soient analysés dans le cadre de moyennes d'ensemble multi-modèles pour limiter l'effet des

<sup>48</sup> Archibald, A. T., Cooke, M. C., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Derwent, R. G., and Jenkin, M. E.: Impacts of mechanistic changes on HO<sub>x</sub> formation and recycling in the oxidation of isoprene, Atmos. Chem. Phys., 10, 8097-8118, doi:10.5194/acp-10-8097-2010, 2010.



incertitudes dans la sensibilité de l’ozone et plus généralement de la chimie à ses pilotes. Par contre, les études nécessitant d’avoir des valeurs absolues d’ozone de surface fiables (ou une distribution temporelle fine des valeurs) nécessitent d’utiliser des modèles régionaux développés expressément pour ce type de problématiques (modèles de qualité de l’air) et ayant de meilleures spéciations des émissions de précurseurs, une meilleure ventilation temporelle des émissions et plus généralement une représentation plus fine des cycles diurnes des processus.

Les travaux de reconstitution historique de la composition en espèces réactives de la troposphère et les projections futures reposent en grande partie sur la disponibilité de scénarios d’émissions anthropiques qui, selon les projections actuelles, peuvent faire varier considérablement les trajectoires d’ozone. La méconnaissance des émissions naturelles (en particulier de NO<sub>x</sub>) et de la chimie d’oxydation des composés organiques biogéniques est à l’origine d’une incertitude élevée sur la simulation de la période préindustrielle. Cette incertitude est également liée à la quasi-absence d’observations fiables d’ozone à cette période. La simulation de la composition atmosphérique préindustrielle est pourtant la ligne de base pour définir le forçage radiatif.

Les travaux sur l’impact des changements globaux sur la qualité de l’air en Europe ont montré la nécessité de ne pas s’arrêter à l’échelle régionale pour évaluer la pertinence des politiques de réduction des émissions visant à améliorer la qualité de l’air en terme d’ozone. Ces travaux plaident pour une approche internationale des régulations d’émissions visant à améliorer la qualité de l’air afin d’en réduire les coûts et en améliorer l’efficacité. De plus, ces approches doivent considérer les problématiques de gaz à effet de serre conjointement à celle de qualité de l’air pour parvenir à juguler intelligemment les deux problématiques, par exemple en réduisant les émissions de méthane. Ces travaux ont contribué à la mise en place d’une chaîne de modélisation à l’INERIS permettant cette descente d’échelles et ces travaux pourront être améliorés au gré des nouveaux jeux d’émissions anthropiques ou des nouvelles projections climatiques. Nous avons également montré que l’influence de la recirculation de masse d’air polluées autour de l’Europe pouvait, ponctuellement, contribuer significativement à l’ozone de surface dans les zones en bordure de domaine. La chaîne opérationnelle développée au Centre Européen dans le cadre de Copernicus qui assimile de données satellitaires dans des modèles globaux en amont des simulations régionales permet désormais de prendre en compte ces variations haute fréquences des conditions aux limites et ainsi d’améliorer la fiabilité des prévisions quotidiennes de qualité de l’air.

Dans le contexte de la modélisation de la chimie atmosphérique au sein du système Terre, le modèle de chimie INCA a comme atout son couplage avec un climat dynamique simulé par LMDz en regard de CTM globaux. Cependant, ce couplage a pour revers d’être soumis aux biais de ce modèle d’atmosphère même lorsque les vents sont nudgés sur ceux d’ECMWF. Un second point fort, lui aussi relatif aux couplages avec d’autres composantes est son insertion au sein du modèle du système Terre de l’IPSL qui comporte un modèle de végétation dynamique incluant les émissions de composés biogéniques et un modèle de biogéochimie marine dans lequel les émissions de composés d’intérêt pour la chimie troposphérique sont en cours d’ajout. Ces couplages offrent un cadre adéquat pour des études de la variabilité du système naturel à différentes échelles de temps. Parmi les limitations actuelles du modèle soulevées lors des exercices d’intercomparaisons, notons l’utilisation d’une climatologie d’ozone statique et un peu ancienne (Li and Shine 1995<sup>49</sup>) qui pourrait à minima être remplacée par celle proposée par Cionni et al. 2011<sup>50</sup> pour rendre compte de la variabilité dans le temps ou par une paramétrisation linéaire d’ozone stratosphérique (e.g. Geer et al. 2007<sup>51</sup>) pour donner une dynamique à plus haute fréquence de cette espèce. Cependant, pour des études sur de plus longues échelles de temps des interactions chimie-climat, l’unification des modèles de chimie REPROBUS (chimie stratosphérique) et INCA (chimie troposphérique) serait plus pertinente encore si l’on souhaite appréhender un plus grand nombre de rétroactions dans le système complexe qu’est le système Terre.

<sup>49</sup> Li & Shine, A 4-Dimensional Ozone Climatology for UGAMP Models, UGAMP Internal Report No. 35, April 1995.

<sup>50</sup> Cionni, Eyring, Lamarque, Randel, Stevenson, Wu, Bodeker, Shepherd, Shindell & Waugh, : Ozone database in support of CMIP5 simulations: results and corresponding radiative forcing, Atmos. Chem. Phys., 11, 11267-11292, doi:10.5194/acp-11-11267-2011, 2011.

<sup>51</sup> Geer, Lahoz, Jackson, Cariolle & McCormack: Evaluation of linear ozone photochemistry parametrizations in a stratosphere-troposphere data assimilation system, Atmos. Chem. Phys., 7, 939-959, doi:10.5194/acp-7-939-2007, 2007.

# Projet de recherche : Evolution de la chimie atmosphérique photo-oxydante au cours du Cénozoïque

Pour la suite de mes travaux, je souhaiterais développer un nouvel axe de recherche en m'orientant vers le passé très ancien de la Terre. Le LSCE a développé depuis de nombreuses années un savoir-faire de pointe sur la modélisation des climats du passé. Ce savoir-faire permet des allers-retours fructueux quant au développement du modèle du Système Terre de l'IPSL. Il permet en effet de tester la pertinence de celui-ci, et notamment de ses couplages, dans des conditions climatiques très différentes de l'actuel et contraintes par des proxys.

Cette méthodologie a notamment permis des études du cycle biogéochimique du carbone à différentes échelles de temps et d'espaces. La chimie atmosphérique réactive (i.e. excluant les poussières désertiques) est une compétence importante de l'IPSL mais son rôle n'a jamais été évalué dans des climats très anciens. Je me suis donc interrogée sur le rôle qu'aurait pu avoir cette chimie dans les conditions très différentes de l'actuel. La fenêtre temporelle est contrainte par certaines limites techniques actuelles d'applicabilité des modèles (paléogéographie, chimie oxydante...). Cependant, il est envisageable d'étudier les interactions chimie-climat au cours de l'ère Cénozoïque, pour laquelle les grands traits de continents, plantes et animaux ont été similaires, dans les très grandes lignes, à ceux que nous connaissons aujourd'hui.

Le projet qui suit est construit plus ou moins avec la chronologie des questions que je me suis posées avant d'envisager cet axe de recherche : la chimie a-t-elle pu varier significativement depuis que l'atmosphère est oxydante ? Ses variations, aussi grandes soient-elles, ont-elles pu avoir un impact significatif sur le climat ou la vie ? Des modèles tridimensionnels ont-ils déjà été utilisés pour aborder ces questions ? Quelles données directes ou indirectes a-t-on pour contraindre de telles simulations en amont ou en aval ?

Au final, la bibliographie que j'ai menée m'a conforté dans l'intérêt de me lancer dans de telles études.

Le projet qui en résulte (et qui est en cours d'évaluation par l'ANR\*) est fortement interdisciplinaire et fait le pont entre mes compétences en chimie et la très forte expertise existant au LSCE sur la modélisation des paléoclimats. Il permettrait également de valoriser, sur des échelles de temps différentes, la modélisation dynamique des émissions biogéniques. Il a été construit en collaboration avec l'équipe de Slimane Bekki au LATMOS et repose sur des collaborations avec l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTEP) et le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble) pour l'acquisition de données inédites.

## 1. Contexte Général

A l'échelle de l'histoire de la Terre, les évolutions de la vie, du climat et de la tectonique sont indubitablement liées. Dans ce système, les **composés chimiques**, même à l'état de **traces** dans l'atmosphère, peuvent jouer un **rôle décisif** dans le maintien ou au contraire dans l'altération des conditions favorables au développement de la vie.

Il s'en trouve un exemple frappant dans les hypothèses proposées pour expliquer certaines des cinq plus grandes extinctions de masse, qui ont eu lieu au début du Phanérozoïque (540 Ma<sup>52</sup> à 66 Ma) et ont conduit, à chaque fois, à l'extinction de plus de 70% des espèces vivantes (Raup & Sepkoski, 1982). Des causes individuelles ou additives ont été proposées pour expliquer ces extinctions (impact d'astéroïdes, anoxie océanique, etc.). Parmi celles impliquant la chimie atmosphérique se trouvent : l'effondrement de la couche d'ozone stratosphérique due à l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S), libéré en grande quantité par l'océan dans des conditions anoxiques (Kump et al., 2005) ; des pluies très acides dues aux émissions magmatiques induites par les trapps volcaniques (Payne et Clapham, 2012) ou le réchauffement climatique rapide induit par la libération massive de clathrates de méthane (CH<sub>4</sub>) océaniques (Berner, 2002). Le rôle exact joué par chacun de ces changements est encore en débat et de possibles effets cumulatifs sont envisagés. Par exemple, dans le cas de l'extinction du Permien/Trias (~250Ma), l'effet de la haute teneur en méthane a probablement été amplifié par la présence de H<sub>2</sub>S (Lamarque et al., 2006). En effet, ces deux composés sont en concurrence pour la réaction chimique avec le radical hydroxyle (OH) qui est le puits principal pour les deux. Ainsi, la hausse de l'un

<sup>52</sup> Ma : million years ago

\* Note ultérieure : ce projet a été financé par l'ANR pour 4 ans à partir de décembre 2016 sous l'acronyme PaleOX.

augmente la durée de vie de l'autre et augmente ainsi son impact potentiel. Dans ce cas, la combinaison des deux composés aurait pu conduire à un effondrement de la quantité d'ozone stratosphérique induit par l'augmentation du méthane. En conséquence, l'augmentation des UV-B atteignant la surface de la Terre aurait pu être déterminante dans cette extinction de masse.

Au-delà de la problématique des grandes extinctions, de tels exemples interrogent sur les processus de destruction régissant le contenu de gaz traces dans l'atmosphère et la façon dont ils ont pu maintenir, jusqu'à présent, des conditions durables pour l'évolution de la vie telle que nous la connaissons (diversification des mammifères, apparition de savanes, prairies, etc.) et l'émergence d'hominidés durant tout le Cénozoïque (de 66Ma à aujourd'hui).

L'atmosphère actuelle de la Terre a pour particularité sa **richesse en oxygène**. Ce niveau important en oxygène, dans une atmosphère dominée par le diazote, a été atteint il y a environ 500 million d'années (Ma), grâce à la diversification des organismes pluricellulaires exploitant la photosynthèse (Holland, 2006). Son niveau a varié depuis lors entre 0.7 et 1.8 x le niveau atmosphérique présent (PAL). La biosphère a ainsi permis la libération de dioxygène libre qui confère à la Terre son caractère unique au sein de notre système solaire. L'oxygène a notamment permis la densification et l'élévation d'une couche d'ozone protégeant les organismes vivants à ADN des radiations UV destructrices et a ainsi permis la colonisation des terres émergées. L'oxygène induit également une chimie particulière dans l'atmosphère, amorcée par l'énergie solaire, qui "brûle" lentement les molécules qui y sont injectées par la biosphère. Cette chimie repose sur des intermédiaires hautement réactifs tels que les radicaux ou l'ozone dont la quantité détermine la **capacité oxydante** de l'atmosphère et ainsi détermine les temps de vie des espèces réactives.

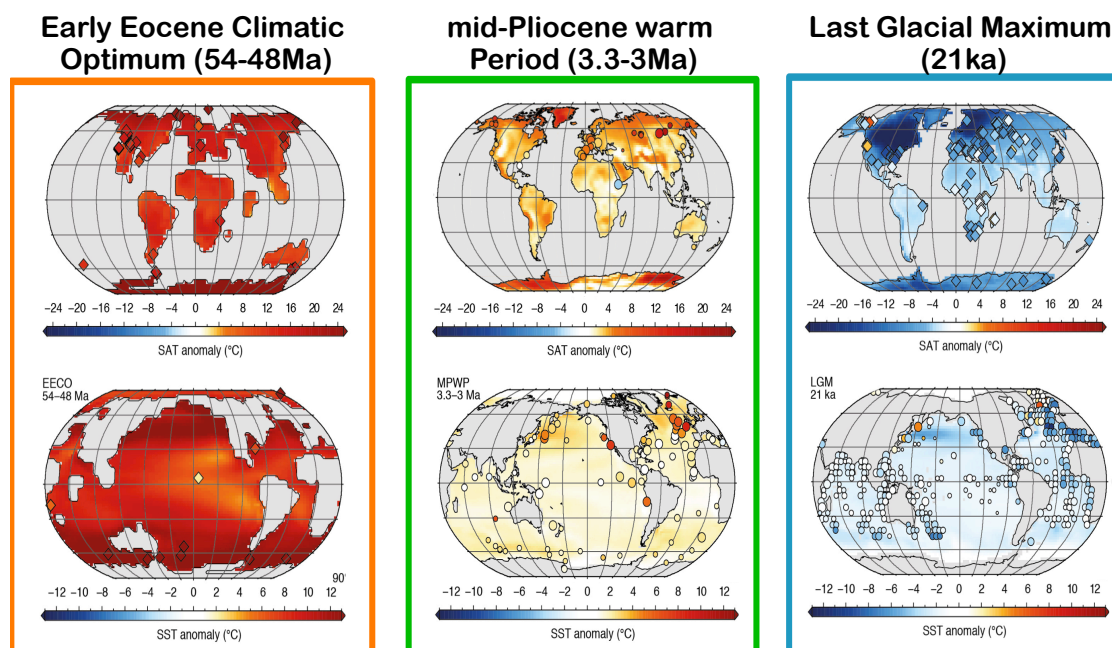
Jusqu'à présent, aucun proxy n'a permis d'avoir des informations relatives à la réactivité chimique atmosphérique sur des échelles de temps géologiques. Cependant, il a été récemment établi que les sulfates volcaniques, au travers des signatures isotopiques indépendantes de la masse pouvaient constituer des enregistrements des voies d'oxydation rencontrées par le soufre lors de son élimination de l'atmosphère. Ces produits d'oxydation peuvent être conservés pendant des millions d'années (dans certaines conditions) et peuvent donc être utilisés comme indicateurs de processus chimiques atmosphériques. Par conséquent, les sulfates volcaniques offrent des possibilités pour contraindre les voies d'oxydation du passé.

La composition de l'atmosphère est cruciale dans le fonctionnement du système terrestre: en filtrant le rayonnement solaire atteignant la Terre, en contrôlant l'acidité de la pluie ou en régulant la teneur en composés nocifs, la chimie atmosphérique peut favoriser ou altérer les conditions favorables aux organismes vivants; En interagissant avec le rayonnement solaire ainsi que les émissions terrestres infrarouges sortant dans l'espace, la composition atmosphérique contrôle en partie les conditions climatiques. Bien que le dioxyde de carbone soit souvent le principal moteur (en terme de composition atmosphérique) des changements climatiques, les espèces réactives telles que l'ozone, le méthane ou le protoxyde d'azote contribuent de manière significative à l'équilibre radiatif de la Terre. Les analyses multi-proxy ont permis la reconstruction partielle des conditions qui régnaient dans le passé, mais les niveaux des espèces traces réactives sont inconnus au delà de 800ka. Ainsi, bien que les climats des temps géologiques soient de plus en plus l'objet d'investigation par des modèles numériques, le rôle des composés atmosphériques autres que le CO<sub>2</sub> est négligé.

Au premier ordre, l'ère Cénozoïque (les derniers 66Ma) est caractérisée par un refroidissement de la planète (**Figure 25**), débutant par un monde chaud à fort effet de serre avec, par exemple aux hautes latitudes, des températures continentales potentiellement plus de 20°C au dessus des actuelles au cours de l'Éocène inférieur (~ 55-50Ma) (e.g., Huber & Caballero, 2011) jusqu'à la croissance des grandes calottes glaciaires continentales dans les deux hémisphères dans les derniers millions d'années. Cette ère est également celle de l'énorme diversification des plantes et mammifères. L'ère Cénozoïque englobe ainsi une grande variété de conditions climatiques et environnementales, qui ont nécessairement façonné le fonctionnement du réacteur photochimique atmosphérique.

Ainsi, de nombreuses questions demeurent en ce qui concerne les liens et rétroactions entre l'évolution de la vie, la chimie atmosphérique et le climat: la capacité oxydante de l'atmosphère a-t-elle varié dans le temps ou est-elle régulée par la chimie des composés biogéniques? Quelle est la répartition des composés oxygénés organiques sur une planète vivante? Quel est le spectre radiatif atteignant la Terre et affectant ainsi la vie dans des conditions si différentes? Quel était le fonctionnement de la chimie lorsque les niveaux d'oxygène étaient significativement inférieurs ou supérieurs à aujourd'hui? La composition de l'atmosphère de surface (niveaux d'ozone, par exemple) a-t-elle pu jouer un rôle significatif sur l'évolution de la biosphère? La teneur en gaz

réactifs pourrait-elle expliquer certains des écarts entre les modèles et les données pour des conditions chaudes du passées?



**Figure 25 : Anomalies de température de surface de la mer (SST) et de température de l'air au dessus des surfaces continentales (SAT) par rapport aux valeurs préindustrielles pour l'Optimum Climatique du début de l'Éocène, la période chaude du Pliocène moyen et le dernier maximum glaciaire, basées sur des données et moyennes multi-modèles, d'après Masson-Delmotte et al., *Climate Change*, 2013**

Dans ce projet, je souhaiterais utiliser un modèle à jour de modélisation des interactions chimie-climat confronté à des mesures de composition isotopique de sulfates dans le but d'obtenir de nouveaux éléments révélant la manière dont la capacité oxydante de l'atmosphère a pu évoluer tout au long de l'ère Cénozoïque (les 66 derniers millions d'années de l'histoire de la Terre ) et comment cela a affecté les temps de vie de GES réactifs.

Nous allons explorer la façon dont la composition de l'atmosphère (en particulier les gaz à effet de serre autres que le CO<sub>2</sub>, tels que l'ozone, le méthane, l'oxyde nitreux) a pu impacter le climat et les conditions de surface en vigueur sur la Terre à différentes étapes du Cénozoïque. A cet effet, nous allons utiliser un modèle numérique 3D de l'atmosphère existant intégré dans un modèle du système terrestre pour étudier la composition de l'atmosphère passée. Nous allons tout d'abord nous attaquer à la représentation de la chimie se produisant dans des atmosphères vierges afin de simuler de façon réaliste la production et la perte de composés réactifs dans la troposphère et la stratosphère. Alors, pour la première fois, une large gamme de conditions climatiques et environnementales du Cénozoïque sera étudiée de manière consistante pour évaluer l'évolution de la chimie photo-oxydante et, en particulier, de la capacité oxydante atmosphérique. Les résultats de modélisation seront analysés à la lumière des informations obtenues par l'analyse isotopique des dépôts d'origine sédimentaires témoignant de la réactivité oxydante passée et réalisée dans le contexte de ce projet. Ces données inédites de mesures isotopiques fourniront de nouvelles perspectives sur les voies d'oxydation de l'atmosphère régnant dans les atmosphères du passé, grâce à la collecte d'échantillons originaux de sulfates volcaniques déposés durant l'ère Cénozoïque dans les régions arides ou semi-arides et représentant différentes conditions atmosphériques. Ce projet fournira une occasion unique de remettre en question le rôle joué par les gaz traces chimiquement réactifs dans le bilan radiatif de la Terre depuis l'apparition d'une atmosphère oxydante. In fine, ce travail permettra également de fournir des indices sur les conditions de surface en vigueur sur Terre lors de l'évolution de la vie.

## 2. Objectifs scientifiques et techniques

Les conditions préalables pour aborder ces questions et les objectifs qui en découlent sont les suivants :

- **Comprendre la chimie dans les atmosphères vierges**

Tout d'abord, la chimie atmosphérique doit être représentée dans les modèles chimie-climat 3D de manière adéquate pour reproduire les mécanismes qui se produisent dans une atmosphère non perturbée par les

espèces liées aux activités humaines. De nos jours, les émissions anthropiques changent considérablement la photochimie oxydante de l'atmosphère, altérant la couche d'ozone stratosphérique et conduisant à une surproduction de l'ozone à proximité des bassins de population. Les modèles ont été principalement développés pour étudier l'empreinte de l'Homme sur son environnement atmosphérique et ainsi prévenir les conséquences sur les milieux. Ainsi, ils se concentrent sur la représentation des principaux moteurs de la chimie impliqués dans des questions de société. Cependant, en l'absence d'activité humaine, les régimes chimiques sont différents et les réactions considérées comme négligeables dans les zones polluées peuvent jouer un rôle clé dans l'atmosphère «propre». Ainsi, il est nécessaire d'adapter ces modèles à la chimie en atmosphère vierge si les atmosphères du passé sont ciblées. Les radicaux sont en particulier très importants, car ils initient l'oxydation de composés réduits. Par conséquent, ils déterminent (en plus de la photolyse pour les composés portant des groupes chromophores) la durée de vie atmosphérique de nombreux composés et, pour certains d'entre eux, leur conversion en particules d'aérosol.

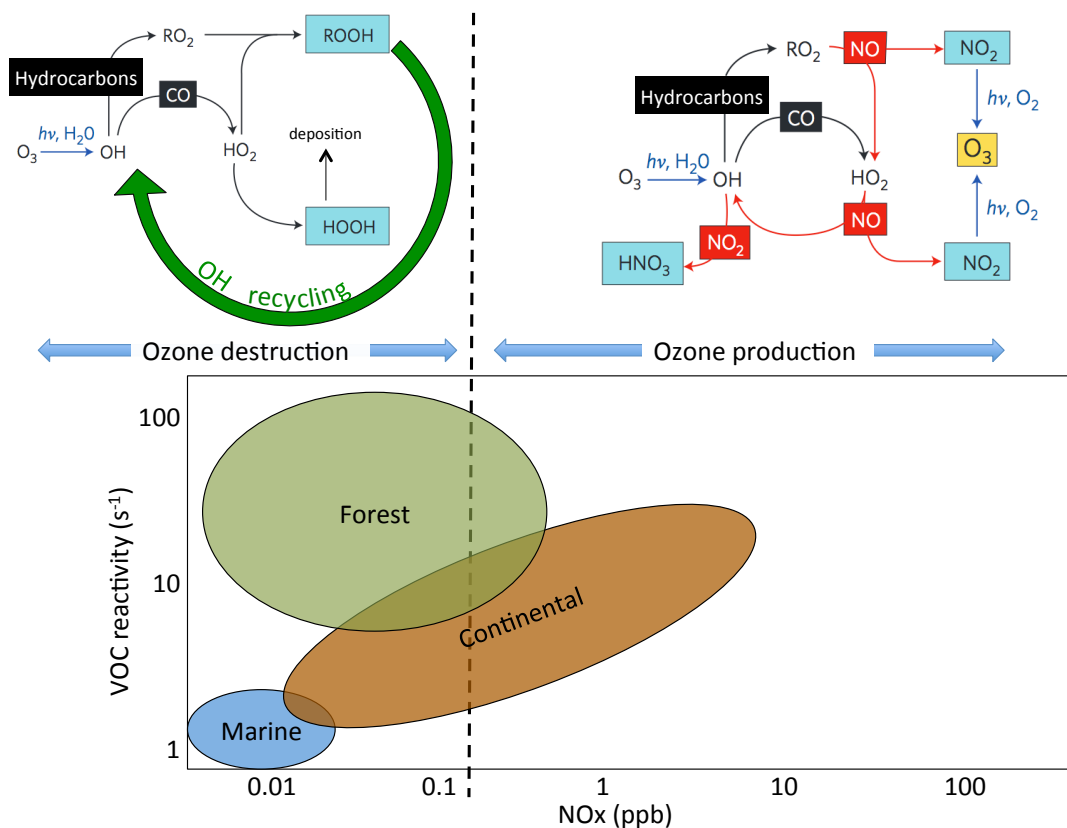


Figure 26: Illustration simplifiée de la chimie des OH dans la troposphère. Sur la gauche, lorsque les niveaux d'oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) sont faibles, l'oxydation du CO, des hydrocarbures et du CH<sub>4</sub> (non représentés) conduisent à la consommation de l'ozone et la concentration en OH ne peut être maintenue que par un recyclage d'OH (en vert), récemment révélé; Sur la droite, sous l'influence de NO et NO<sub>2</sub>, qui recyclent les radicaux peroxydes (HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>) en OH, l'ozone est produit et le cycle radicalaire est maintenu. *hv* désigne des réactions de photolyse; O<sub>3</sub>, l'ozone; HNO<sub>3</sub>, l'acide nitrique; HOOH, le peroxyde d'hydrogène; ROOH, les hydroperoxydes organiques; ppb, parties par milliard. En bas, classification des différents types d'environnements vierges dans la couche limite planétaire selon la réactivité des COV et la concentration de NOx. La réactivité des COV se réfère à la somme des concentrations de composés organiques volatils, multipliée par leur réactivité avec le radical OH [adapté de Rohrer et al., 2014]

Comme l'illustre la Figure 26, la photolyse de l'ozone en présence de vapeur d'eau initie la chaîne radicalaire, qui déclenche l'oxydation des composés réduits émis en grande partie par la biomasse. Par exemple, les plantes et les arbres, et dans une moindre mesure les océans, émettent actuellement dans l'atmosphère plus d'une gigatonne d'hydrocarbures par an (Goldstein et Galbally, 2007). En présence de NOx, qui sont émis par les éclairs dans la troposphère libre et par les sols sur les zones continentales, les radicaux peuvent être recyclés par la conversion NO/NO<sub>2</sub>. Loin de toute source de NOx, les radicaux peroxydes réagissent ensemble pour former principalement des hydroperoxydes (ROOH) ou HOOH et la propagation de la chaîne radicalaire est arrêtée. Considérant seulement ces voies, l'oxydation des hydrocarbures, du CO et du CH<sub>4</sub> devraient

conduire à de très faibles niveaux d'OH près des sources biogéniques, et induire potentiellement l'accumulation d'hydrocarbures. Toutefois, au cours de la dernière décennie, le sort du radical hydroxyle (OH) a été débattu après qu'aient été mesurées des concentrations élevées d'OH, inattendues dans les forêts tropicales (Lelieveld et al., 2008). Ce recyclage des OH lors de l'oxydation de l'isoprène, l'hydrocarbure biogénique le plus émis, en présence de faibles concentrations de NO<sub>x</sub>, est maintenant expliqué. Il est dû à l'isomérisation des intermédiaires radicalaires peroxy menant à des hydro-peroxy-aldéhydes, qui peuvent libérer des OH pendant leur photolyse (e.g., Peeters et al., 2014, Paulot et al., 2009, Taraborrelli et al., 2012, Fuchs et al., 2013, Hofzumahaus et al., 2009). Considérant ce mécanisme, Taraborrelli et al. (2012) ont expliqué comment l'oxydation de l'isoprène peut alternativement être une source ou un puits de OH en fonction des conditions environnementales (rayonnement solaire, niveaux d'OH). En utilisant une représentation explicite de ces processus dans un modèle global, Peeters et al. (2014) prédisent que, en moyenne, 30% de l'oxydation de l'isoprène émis passe par les voies d'isomérisation, ce qui devrait conduire à un pourcentage plus élevé de recyclage des hydroxyles. Taraborrelli et al. (2012) concluent que l'oxydation de l'isoprène peut agir comme un tampon de la concentration de radicaux hydroxyles en servant à la fois de puits et de source de ces radicaux.

Une autre amélioration récente au sujet de notre connaissance de la chimie de l'atmosphère propre concerne les premiers radicaux produits pendant les processus d'oxydation de composés organiques: les radicaux peroxy (RO<sub>2</sub> voir figure 26). La manière dont ils réagissent ensemble est décisive pour la capacité oxydante car ces réactions peuvent soit conduire à des produits stables ou à de nouveaux radicaux qui vont maintenir la réactivité du système. La réaction entre un radical peroxy important (le peroxyacétyl) et HO<sub>2</sub> a été débattue au cours de la dernière décennie et les rapports de branchement entre voie de propagation radicalaire et voie de terminaison radicalaire ont été réévalués. Même si la dépendance à la température de ce ratio est encore inexplorée, les récents travaux de Gross et al. (2014) suggèrent que la voie de propagation est dominante et serait, dans l'air pur, la principale voie pour la conversion de HO<sub>2</sub> en OH.

Pour finir, les radicaux hydroxyle et peroxy ne sont pas les seuls radicaux conduisant à l'élimination des composés dans la troposphère et d'autres radicaux ont été largement étudiés ces dernières années. Un exemple concerne la chimie induite par les radicaux halogénés produits par oxydation de halométhane émis par les océans, les zones humides et les champignons (Gribbles, 2004). Récemment, Saiz-Lopez et al. (2014) ont montré que la chimie de l'iode, qui est émis dans les eaux sursaturées de l'océan, pourrait induire jusqu'à 27% de la perte d'ozone tropical dans la haute troposphère. Cela ferait des composés iodés la deuxième plus forte famille détruisant l'ozone dans la haute troposphère marine. Cependant cette chimie est encore rarement incorporée dans les modèles globaux de chimie-climat.

De manière générale, des progrès substantiels ont été réalisés récemment dans notre compréhension de la chimie des atmosphères naturelles. **Ces récentes découvertes soulèvent des questions sur l'auto-régulation des radicaux lorsque des conditions non polluées ont prévalu sur Terre. Dans les premiers temps du Cénozoïque, lorsque les forêts subtropicales se prolongeaient jusqu'aux pôles, l'échange de composés organiques entre l'atmosphère et la végétation a-t-il tamponné le niveau de radicaux? Dans un tel monde, la sensibilité de la capacité d'auto-nettoyage au climat était-elle différente comparée à la sensibilité actuelle? Quel était le rôle des composés d'origine marine dans la destruction de l'ozone ? Comment ce rôle variait-il lorsque, par exemple, de la glace recouvrait une grande partie des hautes latitudes des deux hémisphères?**

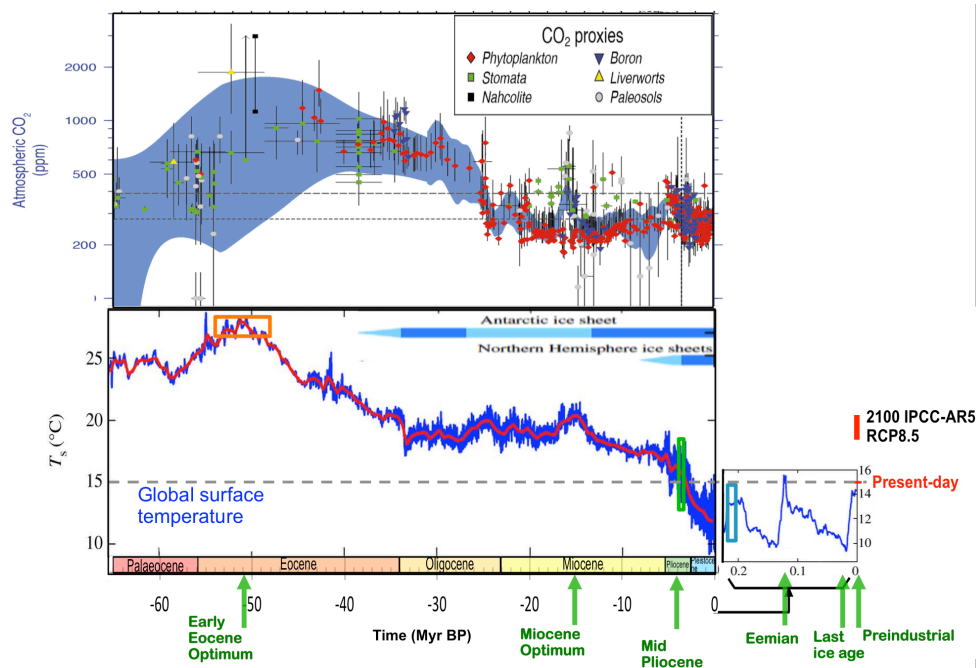
**Pour aborder ces questions, le premier objectif de ce projet est de développer une représentation de la chimie atmosphérique entièrement dédiée à l'étude de la chimie oxydante dans des atmosphères vierges. Basé sur la connaissance à jour de la cinétique et des mécanismes chimiques, ce schéma chimique permettra de simuler de manière continue la chimie réactive troposphérique et stratosphérique dans les modèles globaux de chimie-climat ou au sein de modèles du système terrestre (ESM).**

- **Evolution des processus externes pilotant la chimie atmosphérique : climat, végétation et feux**

Les activités solaires et volcaniques, les émissions biogéniques et le climat sont des facteurs importants de la chimie de l'atmosphère. Durant l'ère Cénozoïque (66 Ma à aujourd'hui), de nombreux changements environnementaux ont eu lieu, conduisant potentiellement à des modifications des caractéristiques chimiques dominantes. Il est important de noter que si l'évolution de la température océanique, des taux de précipitations, d'évolution de la vie, de la tectonique ou la distribution de la végétation ont été enregistrées dans diverses archives naturelles, il n'y a aucune trace directe des concentrations atmosphériques de gaz réactifs traces au-delà de 800 ka, à la différence du CO<sub>2</sub> atmosphérique, qui peut être déterminé en utilisant différentes archives sur cette ère, comme le montre la Figure 27. Cependant, les enregistrements dans les



archives naturelles d'indices concernant l'évolution de la végétation, du climat, ou l'intensité de feux naturels sont autant d'éléments conditionnant la physico-chimie de l'atmosphère.



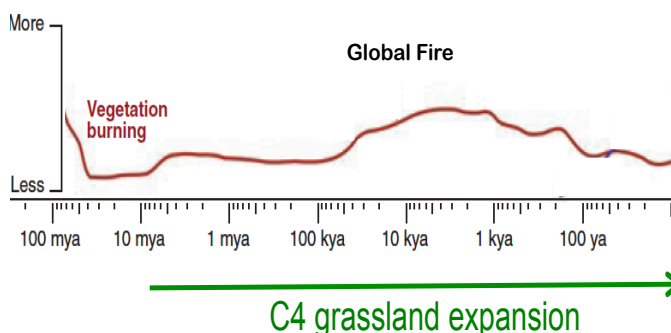
**Figure 27 : Evolution des niveaux atmosphériques de CO<sub>2</sub> (Masson-Delmotte et al., *Climate Change*, 2013) et des températures de surface de l'air (adapté de Hansen et al., 2013) au cours du Cénozoïque. Les rectangles oranges, verts et bleus correspondent à la période de la figure 25 qu'ils illustrent. Les projections climatiques pour la fin de ce siècle sont présentées sur le côté droit.**

Ainsi, l'analyse des isotopes de l'oxygène qui enregistrent les températures océaniques profondes permettent d'estimer les températures de surface globales (Hansen et al., 2013). Au début de l'optimum de l'Eocène (~50Ma), au début de l'ère Cénozoïque, cette **température** aurait pu être de plus de 14°C plus chaude que celle d'aujourd'hui en raison des niveaux atmosphériques de CO<sub>2</sub> élevés. A l'inverse, au cours du dernier maximum glaciaire (~21ka) la température globale était probablement 4°C plus froide qu'aujourd'hui. En plus du refroidissement lent de la Terre, des **changements plus abrupts** du climat se sont produits au cours du Cénozoïque. Par exemple, de nombreuses formations basaltiques témoignent des énormes éruptions volcaniques, qui ont eu lieu à différentes périodes au cours des derniers 300Ma soit sur la croûte continentale (Traps) ou dans les océans. Beaucoup de ces écoulements de basaltes ont eu lieu dans un court laps de temps à l'échelle géologique (<1 Ma) et étaient parfois synchrones avec des crises dans l'évolution climatique ou des extinctions de masse. On peut citer par exemple, au cours de l'ère Cénozoïque, la formation de la partie nord-ouest du plateau du Deccan (Inde) 65Ma, ou de la *North Atlantic Igneous Province* entre ca. 60,5 et 54,5 Ma, les traps éthiopiens ca 30 Ma, ou plus récemment la *Columbia River flood basalt province* (USA) ca 16Ma. En plus de la vapeur d'eau, des cendres et du dioxyde de carbone, ces éruptions libèrent de grandes quantités de gaz réactifs dans l'atmosphère (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HF, HCl, CO etc..), ce qui peut déstabiliser la couche d'ozone stratosphérique. La libération massive de clathrates est un autre exemple de ces événements abrupts, qui ont probablement eu lieu au cours des premiers temps de l'ère Cénozoïque.

L'une des principales caractéristiques de l'évolution de la **végétation** au cours de l'ère Cénozoïque est l'émergence soudaine puis la domination écologique des herbes ayant une photosynthèse C4 (e.g. graminées tropicales) il y a 8 à 3 millions d'années (Edwards et al., 2010). La répartition des types de végétation a énormément varié au cours du Cénozoïque. A titre d'exemple, le climat tropical/subtropical de l'Eocène a permis aux forêts tempérées de couvrir l'Antarctique, et aux palmiers de s'étendre aux hautes latitudes. Ces répartitions ont évidemment changé avec les évolutions des conditions climatiques. Pendant les périodes chaudes du Cénozoïque, le cycle du carbone était bien plus intense, et vraisemblablement, les émissions biogéniques d'hydrocarbures également. Pour le dernier maximum glaciaire, si les conditions plus froides limitent les émissions biogéniques, le niveau de CO<sub>2</sub> inférieur à l'actuel aurait pu être plus favorable à ces émissions. En effet, les travaux expérimentaux de Possell et al. (2005) et Wilkinson et al. (2009) ont montré que des niveaux élevés de CO<sub>2</sub>, telles qu'actuellement, peuvent inhiber la fonction naturelle d'émission d'isoprène,

par rapport au pré-industriel. Par conséquent, les émissions pendant le dernier maximum glaciaire auraient pu être plus élevées que les actuelles.

Les **feux naturels** sont responsables de la plus grande fraction des émissions naturelles de composés réactifs dans l'atmosphère (la quasi-totalité du monoxyde de carbone et 2/3 des NO<sub>x</sub> émis naturellement dans des conditions pré-industrielles). La présence de charbon de bois dans les sédiments et la fréquence des inertinites dans le charbon permettent de reconstituer les tendances passées des feux, qui ont débuté il y a 420Ma (Scott & Glasspool 2006, Bond & Scott 2010). A oxygène fixé dans l'atmosphère (et dépassant 13% de la teneur atmosphérique, limite indispensable pour permettre à la combustion de se produire), l'apparition et la propagation des feux dépend de la disponibilité de la biomasse comme combustible, de la foudre en tant que source d'ignition et de la persistance de périodes suffisamment sèches pour permettre l'allumage et la propagation des feux.



**Figure 28: Représentation qualitative de l'évolution de l'activité mondiale des feux, basée sur la distribution pré-quaternaire de charbon de bois, des enregistrements dans les charbons du Quaternaire et de l'Holocène, et émergence et expansion de la végétation en C4. adapté de Bowman et al., 2009.**

Toutes ces conditions ont beaucoup varié au cours de l'ère Cénozoïque, mais le principal moteur de l'activité des feux sur de longues échelles de temps étant la température (Bowman et al., 2009), de fortes émissions pyrogéniques sont suspectées dans le passé. Ceci est corroboré par une augmentation importante d'occurrence de charbon dans les sédiments marins profonds rapportée par Bond & Scott (2010) qui témoigne probablement de l'expansion de la végétation pyrophiles tels que prairies en C4 au cours des 7 derniers Ma. Une vaste base de données de paléofeux a été construite par Power et al. (2010) pour caractériser les changements dans les régimes de feu depuis le dernier maximum glaciaire. Elle permet de relier les changements à grande échelle dans l'abondance du charbon de bois avec des changements climatiques globaux, des changements locaux dans la végétation et de quantité de matière combustible. Ces données de charbon indiquent que l'activité des feux était similaire ou inférieure par rapport à l'actuel entre 21ka et 18ka avec peu de changement dans la répartition spatiale.

En outre, des efforts considérables de synthèse des données pour les conditions passées ont été faits, ces dernières années, afin de simuler numériquement les climats passés et d'évaluer le réalisme de ces simulations par rapport aux données de proxys (PMIP, Braconnot et al, 2012; PlioMIP, Haywood et al. 2010, EoMIP Lunt et al., 2012). **Ces synthèses récentes seront les fondements de nos simulations de chimie atmosphérique.**

- **Modélisation des cycles biogéochimiques dans le système Terre**

Au sein du système Terre, la biosphère, les océans et l'atmosphère sont constamment en interaction, échangeant énergie et matière. Des outils complexes sont nécessaires pour synthétiser la compréhension actuelle des processus régissant ces réservoirs afin de représenter leur fonctionnement et leurs interactions. Comme indiqué par le dernier rapport du GIEC (Flato et al. 2013), les modèles du système terrestre sont les outils les plus complets pour quantifier les évolutions le passées et futures du climat et le rôle de rétroactions complexes. Un des récents progrès dans la modélisation du climat est la prise en compte de la chimie atmosphérique dans certains ESM. De tels modèles permettent alors l'analyse des rétroactions entre les processus tels que la réponse de la biosphère à des changements de composition de l'atmosphère ou celle de la circulation océanique dues aux modifications stratosphériques.

L'un d'eux, le modèle du système Terre de l'IPSL-CM, a été pionnier dans l'inclusion du cycle biogéochimique complet du carbone et est l'outil idéal pour traiter les interactions biosphère/atmosphère concernant les composés réactifs. Ainsi, le modèle global de végétation continentale simule de façon dynamique les émissions de composés organiques biogéniques et intègre les effets des dépôts d'ozone sur la végétation. Le modèle biogéochimique océanique permet de simuler les échanges océan/atmosphère de gaz traces réactifs. En outre, la capacité actuelle de grands centres de calculs et le niveau de parallélisation des ESM permettent maintenant

la simulation du transport atmosphérique et de la chimie d'un grand nombre de traceurs avec un coût de calcul raisonnable. Ces avancées doivent permettre de questionner les hypothèses existantes sur le rôle de la chimie atmosphérique dans le passé.

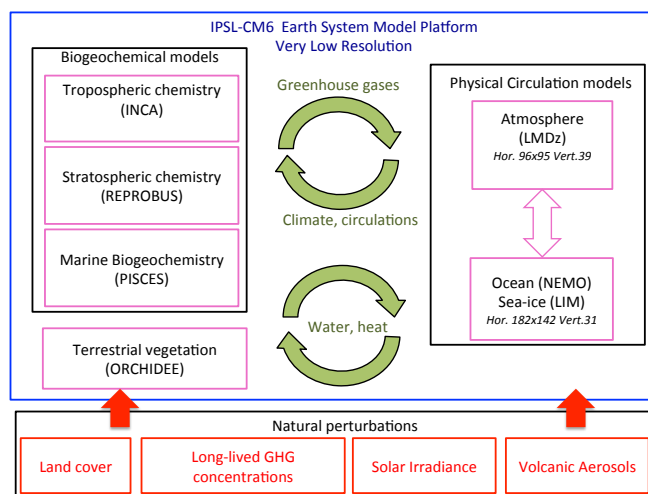


Figure 29: Représentation des composantes du modèle de système Terre IPSL-CM

- **Archives naturelles témoignant de la réactivité atmosphérique au cours du Cénozoïque**

La collecte d'informations sur les forçages de la chimie atmosphérique s'ils permettent de définir les conditions initiales et aux limites pour la modélisation des interactions chimie-climat ne sont pas suffisants. Nous avons également besoin des proxys/contraintes observationnels de la chimie atmosphérique, notamment la capacité oxydante, pour pouvoir encadrer et évaluer l'évolution de la réactivité chimique de l'atmosphère dans des expériences numériques. La meilleure option comme indicateur de la paléo-chimie est le fractionnement indépendant de la masse (MIF) des isotopes du soufre et de l'oxygène car ils enregistrent les voies d'oxydation atmosphériques rencontrées par les sulfates volcaniques au cours de leur transit dans l'atmosphère et témoignent ainsi de conditions oxydantes passées. De telles observations reposent à la fois sur la maîtrise des procédures analytiques de pointe et l'identification d'échantillons appropriés capables d'apporter des informations sur la réactivité des atmosphères Cénozoïque successives. Notons que seuls quelques groupes dans le monde sont en mesure d'effectuer des mesures de qualité des anomalies isotopiques indépendants la masse en soufre et oxygène. Le groupe de Joël Savarino (LGGE) est l'un d'entre eux.

A partir de telles informations, il est nécessaire d'utiliser un modèle numérique global 3D de circulation atmosphérique et de chimie pour étudier la chimie de l'atmosphère, qui aurait pu se produire dans des conditions environnementales du Cénozoïque. En effet, la photochimie les espèces traces est en déséquilibre perpétuel et est régie par la cinétique d'un grand nombre de réactions chimiques en compétition. La représentation des gradients de concentration est donc d'une grande importance et nécessitent des modèles atmosphériques 3D avec des résolutions horizontales et verticales suffisantes pour rendre compte correctement de la chimie atmosphérique.

- **Etudes de simulations de paléochimie existantes pour le Cénozoïque**

Jusqu'à présent, peu d'études ont été effectuées en utilisant de tels modèles pour aborder les conditions environnementales paléos. Deux d'entre elles ont investigué les conditions chaudes du Cénozoïque: Tout d'abord, Beerling et al. (2011) ont étudié le climat particulièrement chaud de l'Éocène inférieur (55 Ma). Selon ces auteurs, sous ce climat chaud, le renforcement du cycle de l'azote induit une augmentation de  $N_2O$ , tandis que les émissions de zones humides, plus élevées, conduisent à une augmentation importante de  $CH_4$  (x4 x5 par rapport au niveau préindustriel). Les émissions d'isoprène sont également augmentées ainsi que les  $NO_x$  produits par les éclairs à cause d'un renforcement de la convection. La circulation de Brewer-Dobson, qui favorise les échanges stratosphère / troposphère, est également considérablement augmentée. Dans l'atmosphère pré-anthropique, l'ozone troposphérique est régi par la photo-oxydation de composés organiques biogéniques, principalement de l'isoprène et du méthane. En conséquence, dans leurs simulations, les concentrations d'ozone troposphérique augmentent de manière significative, étant plus de 60% plus élevées qu'au préindustriel. En outre, la concentration en OH est significativement réduite (14 à 50%), alors que sa production est accrue par une humidité plus élevée. Ses réactions avec le méthane et l'isoprène sont plus

rapides en raison des températures plus élevées. Dans l'ensemble, la capacité oxydante est réduite et les gaz réactifs ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_3$ ) sont maintenus à des concentrations élevées dans ces conditions.

L'effet de l'augmentation des gaz à effet de serre traces ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ) sur le climat est ensuite quantifié. Beerling et al. (2011) montrent que cet effet est amplifié par des rétroactions positives, à travers le changement d'albédo dû à la fonte de la neige continentale et atteint +1.4 à 2.7K pour l'Eocène. Ce travail met clairement en évidence l'intérêt de prendre en compte le couplage entre la chimie des gaz traces et les écosystèmes dans les études paléoclimatiques et ouvre la voie à d'autres études de modélisation du système Terre mettant l'accent sur la chimie réactive. Cependant, il est important de noter que ce travail ne considère pas les recherches récentes sur le recyclage des OH lors de l'oxydation de l'isoprène, ni la chimie de la stratosphère, ce qui pourrait affecter de manière significative les résultats pour le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$ . Ce projet permettrait de revoir ce travail sans ces limitations.

Deuxièmement, Unger et Yue (2013) ont étudié les rétroactions chimie-climat au mid-Pliocène (~3Ma). Cette époque est d'intérêt parce que son climat global est aussi chaud, par rapport à la période préindustrielle, que le climat prévu pour la fin du siècle en cours (+ 2-3 °C par rapport à aujourd'hui), mais la structure des différences de température n'est pas expliquée par les forçages naturels connus. Cette période se caractérise également par une plus grande extension de la végétation par rapport au préindustriel, un climat plus chaud et plus humide, et des feux plus intenses. Comparé au préindustriel, la charge d'ozone troposphérique est, selon cette étude, de 25% plus élevée dans la troposphère et 5% plus élevée dans la stratosphère. Cette augmentation dans la stratosphère s'explique par une augmentation de l'intensité des mouvements ascendants aux Tropiques et une destruction chimique de l'ozone plus faible dans la stratosphère. Cela conduit à une importante (20%) diminution de la photolyse de l'ozone, qui conduit à la production d'OH, dans la troposphère (voir fig. 26). En conséquence, la quantité d'OH est 20 à 25% plus faible et la durée de vie et la charge en d'espèces réactives ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) sont significativement augmentées. Unger et Yue ont simulé l'impact de l'ozone, des aérosols organiques et inorganiques sur le climat. Ils montrent que, dans ces conditions, l'effet de réchauffement net des espèces gazeuses réactives ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  troposphérique) atteint environ 75% de celle du  $\text{CO}_2$ . Comme l'ont conclu Unger & Yue, si les rétroactions rapides des gaz à effet de serre à courtes durées de vie tels que l'ozone ont été, jusqu'à présent, négligées dans les études paléoclimatiques, ces résultats, ainsi que ceux de Beerling et al. (2011) questionnent clairement cette méthodologie.

Il existe plus d'études de modélisation 3D de la chimie atmosphérique pour les climats froids car le cycle du méthane est contraint au cours des derniers 800.000 ans grâce à l'analyse des bulles d'air emprisonnées dans les carottes glaciaires (Loulergue 2008 et al.). Ces observations offrent un cadre pour considérer les variations à long terme de la capacité oxydante pendant les cycles glaciaires-interglaciaires du Pléistocène (~ 2.6Ma à ~12ka) et de l'Holocène (~12ka à ce jour). Ainsi, Levine et al. (2012) ont réalisé un grand nombre de simulations avec un modèle 3D de chimie-transport pour le dernier maximum glaciaire (~ 21 ka), et considérant plusieurs contextes compatibles avec les brusques événements de Dansgaard-Oeschger (entre 110 ka à 21 ka). Leur but était d'explorer la gamme possible de capacité oxydante de l'atmosphère en fonction des conditions climatiques et des émissions naturelles. Leurs résultats de modélisation suggèrent des changements mineurs dans la capacité oxydante de cette période et concluent que les changements de puits d'OH ne peuvent expliquer les changements rapides observés dans les concentrations de méthane (de 100-200ppb) à cette époque. Quatre études récentes de modélisation 3D tentent d'évaluer le changement du niveau d'OH troposphérique au cours du dernier maximum glaciaire par rapport celui du préindustriel (Murray et al., 2014, Valdes et al., 2005, Kaplan et al., 2006, Achakulwisut et al., 2015). Ces changements sont très variables d'une étude à l'autre : s'étalant entre -29% et + 28%. Ce n'est pas surprenant puisque la sensibilité de OH est fortement dépendante du modèle utilisé comme indiqué par Naik et al. (2013), qui a étudié la modification d'OH entre l'époque préindustrielle et aujourd'hui. Cette étude, basée sur des simulations réalisées par 17 modèles globaux a montré une grande diversité entre les modèles dans le signe et l'ampleur des changements d'OH depuis la période préindustrielle. Une telle incertitude des tendances à long terme d'OH peut être largement expliquée, selon ces auteurs, par des hypothèses différentes sur les émissions de précurseurs naturels mais peut aussi incriminer les mécanismes chimiques de la génération actuelle de modèles de chimie-climat. En effet, l'étude récente de Achakulwisut et al. (2015) souligne que la représentation de la chimie, et

notamment la prise en compte ou non du recyclage des OH dans les atmosphères vierges<sup>53</sup>, peut affecter considérablement la sensibilité de OH à la température atmosphérique et aux émissions biogéniques.

### Objectifs du projet

En premier lieu, le but est d'établir une évaluation systématique de la réactivité atmosphérique et de ses principaux moteurs dans cinq types de conditions environnementales contrastées : à l'optimum de l'Eocène, au Miocène, au mid-pliocène, à l'Eémien et pour les conditions froides du dernier maximum glaciaire (Fig 30). **Ces réalisations numériques permettront de documenter la composition de l'atmosphère à différentes étapes du Cénozoïque.** Cette évolution va d'abord être abordée en tenant compte des changements lents des mécanismes externes pilotant la chimie atmosphérique (végétation, climat et feux qui en résultent). En parallèle des échantillons inédits seront collectés pour contraindre les voies d'oxydation atmosphériques via l'analyse des isotopes du soufre et de l'oxygène dans les dépôts de sulfates volcaniques. Dans un deuxième temps, l'impact des changements plus abrupts sur le système atmosphérique sera étudié : e.g. libération massive de méthane, épanchements volcaniques.

Nous pourrons ensuite comparer de manière cohérente la façon dont la capacité d'auto-nettoyage de l'atmosphère a évolué au cours du refroidissement de la Terre et comment, par conséquent, la durée de vie des composés toxiques ou climatiquement actifs a été modifiée. L'évolution du budget de l'ozone et de ses principaux moteurs sera étudiée. Enfin, nous pourrons quantifier les changements de conditions de surface (concentrations d'espèces toxiques) et les modifications de rayonnement UV pour mieux caractériser les conditions dans lesquelles les écosystèmes ont évolué et certaines des contraintes environnementales qu'ils ont endurées.

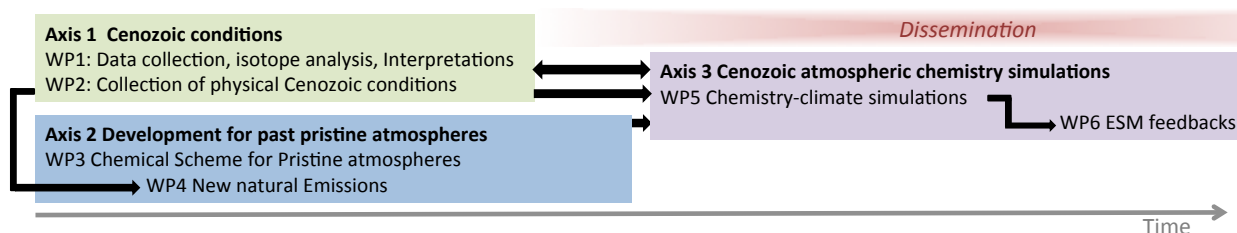
De nombreuses hypothèses sont nécessaires pour modéliser des environnements passés. Un objectif important consistera à balayer de manière systématique les hypothèses les plus importantes concernant la composition atmosphérique et quantifier le degré d'incertitude lié à chacune.

Ensuite, l'impact des changements de composition atmosphérique sur le climat sera abordé, avant d'analyser les rétroactions qui peuvent se produire dans le système Terre par l'intermédiaire de la biosphère ou dans les boucles climatiques.

Ce travail fournira un cadre de réflexion pour comprendre comment la chimie atmosphérique fonctionne en l'absence de perturbations humaines. Les changements anthropiques récents et futurs pourront être mis en perspective de cette variabilité naturelle à long terme de l'atmosphère.

## 3. Programme Scientifique et Structure du projet

La stratégie générale de PaleOX repose sur trois axes dont l'interdépendance est montrée ci-après.



### Axis 1: Reconstructions des conditions du Cénozoïque

**WP1: Analyse des Isotopes dans les dépôts volcaniques du Cénozoïque** - Les éruptions volcaniques sont sporadiques mais marquent des jalons dans l'évolution progressive de la Terre. L'énorme quantité de soufre qui est alors injectée dans l'atmosphère est oxydée et convertie en aérosols sulfatés qui, associés aux fragments de roches volcaniques, finissent par se déposer sur la surface de la Terre. Lorsque ces éruptions se produisent dans des régions arides ou semi-arides, ces sulfates peuvent être conservés dans des dépôts volcaniques sur des millions d'années. La composition isotopique de ces sulfates est un bon indicateur de voies d'oxydation qu'ils ont subi pendant leur formation (Savarino et al., 2003a, Savarino, et al., 2003b). L'utilisation

<sup>53</sup> i.e. vierge de toute empreinte anthropique

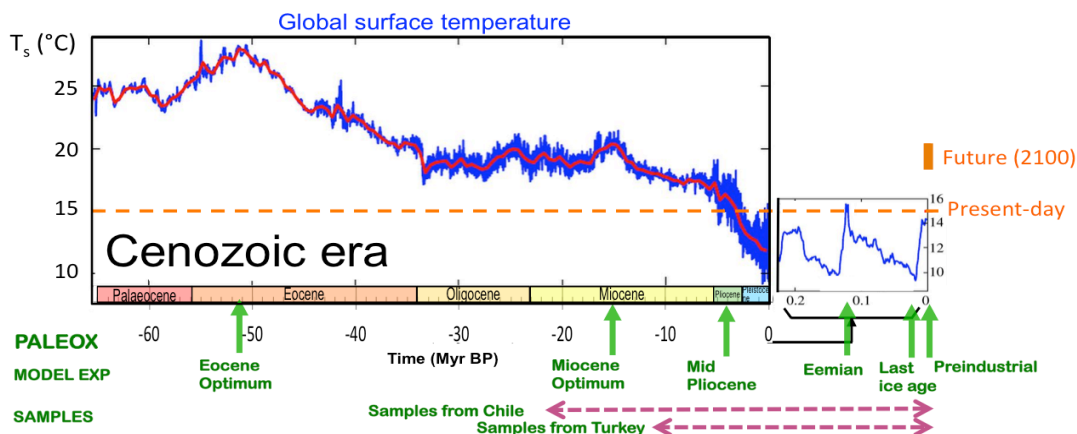
combinée des signatures liées aux fractionnements indépendants de la masse de l'oxygène et du soufre (O- et S-MIFS) de sulfates archivés dans des carottes glaciaires (Baroni, et al 2007, Baroni, et al. 2008), dans des lits de cendres tufeux (Bao et al. 2010, Martin & Bindeman (2009) ou dans de la cendre volcanique fraîche (Martin et al. 2014) ont mis en évidence leur potentiel pour contraindre les canaux d'oxydation majoritaires à travers lesquels les sulfates volcaniques ont été générés dans l'atmosphère. Toutefois, deux défis doivent être relevés pour isoler ces signaux dans les archives du Cénozoïque: (1) l'identification de sites ayant une chronostratigraphie documentée et suffisamment riches en sulfates secondaires (environnements arides à semi-arides) et (2) la capacité d'extraire et de mesurer les isotopes du S et de l'O avec une haute précision dans des dizaines d'échantillons naturels de manière systématique. Ce dernier point est parfaitement maîtrisé par l'équipe du LGGE impliquée dans le projet qui a été pionnière dans l'application de ces techniques pour les carottes de glace. En ce qui concerne les échantillons, nous avons identifié deux principales cibles susceptibles de contenir des sulfates volcaniques du Cénozoïque :

- Les ignimbrites et couches de cendres de Cappadoce (Anatolie centrale, Turquie) déposés au cours des éruptions pliniennes à ultra-pliniennes du Miocène supérieur jusqu'au Quaternaire (Temel et al. 1998). Pour ce site, un ensemble d'échantillons sera obtenu via une collaboration avec J. L. Le Pennec (IRD), qui a établi la chronostratigraphie de ces éruptions (Le Pennec et al. 2005).

- Le désert d'Atacama au nord du Chili, l'un des endroits les plus secs sur terre sur les derniers 150 Ma (Hartley et al. 2005), possède de vastes affleurements de dépôts volcaniques bien conservés et datant du mi-Cénozoïque (de Silva 1989, Wörner et al. 2000). Une campagne d'échantillonnage sera effectuée en collaboration avec des collègues du Chili (A. Castruccio, Université du Chili - Santiago et E. Campos, Universidad Católica del Norte - Antofagasta).

La collecte et l'analyse isotopique de ces dépôts volcaniques apporteront de nouvelles informations sur les voies d'oxydation et leurs évolutions sur des périodes contrastées.

**WP2: les conditions physiques des simulations de l'ère Cénozoïque** - L'objectif est de réunir les conditions physiques océaniques et atmosphériques pour cinq étapes contrastées du Cénozoïque, choisies pour englober la diversité en terme de climat, de concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub> et de distributions de végétation (en vert sur la figure 30). Ces périodes sont : le dernier maximum glaciaire (20ka), le Pliocène moyen (3 Ma), l'Eémien (128ka), l'optimum du Miocène (24-15Ma) et l'optimum de l'Eocène (52-50Ma).



**Figure 30: Evolution de la température de surface globale pour les 65,5 millions d'années passées, avec une échelle de temps étendue pour les 200 000 dernières années (adapté de Hansen et al., 2013). Les température de l'air de surface prévue à la fin du 21e siècle, selon plusieurs modèles pour les projections RCP8.5 sont superposées.**

Pour ce faire, nous nous appuyons sur les protocoles de modélisation déjà définis pour plusieurs de ces périodes passées au cours des dernières intercomparaisons de modèles climatiques et des simulations climatiques inédites récemment effectuées au LSCE (Chaboureau et al. 2014). Nous exploiterons ces énormes efforts de synthèse des facteurs climatiques (notamment rayonnements solaires, paléogéographie, distribution de la végétation, concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub>) et des paramètres climatiques (température, salinité océanique, etc. ...) pour construire un ensemble de conditions initiales et aux limites pour toutes les périodes d'intérêt. Ces conditions seront utilisées dans la production de jeux d'émissions naturelles et pour les simulations de chimie atmosphérique (WP4 de l'axe 3).



## **Axis 2: Développement d'un schéma chimique à l'état de l'art chimie pour les atmosphères du passé**

**WP3: Développement d'un système chimique à jour de la chimie gazeuse** - Ce WP vise à développer un mécanisme chimique original représentant de manière unifiée la chimie troposphérique et stratosphérique pour les atmosphères vierges. Le but est de reproduire fidèlement les budgets d'ozone et de radicaux et donc de quantifier la capacité oxydante et la durée de vie des espèces radiativement et chimiquement actives ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$ ). Le nouveau système sera développé en prenant comme base les modèles de chimie stratosphérique REPROBUS et troposphérique INCA et déjà mis en œuvre dans le modèle de circulation atmosphérique LMDz. Nous allons notamment prendre soin de représenter au mieux la chimie des radicaux impliqués (peroxydes, hydroxyle et halogénés) dans l'oxydation de composés naturels réduits. Les techniques récentes de calcul haute performance et l'augmentation des capacités des calculateurs permettent de développer des schémas chimiques avec des centaines de traceurs pour la modélisation 3D. Le schéma chimique sera alors couplé avec le modèle climatique pour évaluer ses performances pour les milieux atmosphériques actuels peu pollués et en conditions préindustrielles en comparant ses sorties avec les observations disponibles dans les milieux éloignés des sources de pollution.

**WP4: Nouveaux jeux de données d'émissions naturelles** - Dans ce WP, les modèles de biosphère continentale et marine du modèle de système Terre de l'IPSL seront utilisés pour évaluer les émissions naturelles de gaz réactifs en tenant compte des conditions climatiques et de surface de la terre qui auront été réunies dans le WP2. Ces modèles peuvent être utilisés avec pertinence dans la mesure où l'ère Cénozoïque se caractérise par une grande variété de conditions climatiques, mais avec l'avantage d'une faune marine et terrestre moderne et d'un niveau d'oxygène proche de l'actuel. Le modèle de végétation ORCHIDEE permet de simuler les flux de composés biogéniques en fonction des conditions climatiques, de la distribution de type de sols/végétation et du niveau de  $\text{CO}_2$  (Lathière et al. 2005). Les émissions des feux naturels, les conditions initiales et sources de méthane, et de  $\text{N}_2\text{O}$  terrestre seront basées sur la littérature ou obtenues via des collaborations internationales. L'implémentation des processus conduisant à des émissions de CO, composés organiques et halogénés dans le modèle PISCES sont actuellement en cours et fourniront, pour la première fois, la cartographie de ces émissions pour les conditions passées. Les émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  océaniques seront simulées à l'aide de PISCES.

## **Axis 3: Simulations de la chimie de atmosphérique au Cénozoïque et de ses interactions dans le système Terre**

**WP5: Simulations paléo-chimie-climat** – La nouvelle configuration du modèle de chimie-climat sera utilisé pour effectuer des simulations *snap-shot*, à l'échelle de la Terre, pour les 5 périodes sélectionnées et décrites au WP2. La sensibilité de la chimie aux émissions naturelles sera quantifiée dans des conditions froides et chaudes. Il offrira de nouvelles distributions de composés atmosphériques. Les résultats seront discutés à la lumière des informations sur les voies d'oxydation déduites des analyses de proxys isotopiques (O-MIF, S-MIF).

Nous analyserons ensuite le rôle des gaz à effets de serre réactifs, quantifierons l'évolution possible de la capacité d'auto-nettoyage de l'atmosphère et de l'impact sur la durée de vie des composés importants. Les rayonnements UV atteignant la Terre seront évalués et les conditions de surface caractérisées.

**WP6: Rétroactions dans le Modèle de Système Terre** - Lorsqu'il s'agit d'effectuer des projections préindustrielles à futures, les modèles climatiques considèrent de plus en plus finement les changements liés aux teneurs en espèces réactives ayant un effet de serre (Stocker et al. 2013). Toutefois, lorsqu'ils sont utilisés pour évaluer leur capacité à reproduire les variations de proxys relatifs aux changements climatiques du passé ancien (comme dans EoMIP, PlioMIP, PMIP), ils utilisent des distributions spatiales homogènes de l'ozone ou du méthane, qui correspondent souvent à leurs distributions préindustrielles. Tout d'abord, nous allons quantifier l'impact du  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_3$  sur le climat pour les différentes étapes du Cénozoïque sélectionnées et voir, par exemple, comment les gradients méridiens du climat peuvent être affectés par la distribution de ces gaz à effet de serre.

En ce qui concerne la chimie atmosphérique, les rétroactions entre la végétation et la chimie de l'ozone doivent être considérées. En effet, la biosphère terrestre émet de grandes quantités d'hydrocarbures (impliquées dans la chimie de l'ozone), mais le dépôt d'ozone peut modifier considérablement le fonctionnement de la végétation, ce qui diminue la productivité des plantes et donc l'absorption de  $\text{CO}_2$ . Les variations de l'ozone stratosphérique peuvent aussi influencer la circulation océanique et la productivité marine de précurseurs. Enfin, il a été récemment montré que les émissions d'iode inorganique étaient liées à des processus abiotiques dopés par l'augmentation de la température de surface de la mer et les concentrations d'ozone dans

l'atmosphère (MacDonald et al. 2014). Dans l'atmosphère, la chimie de l'iode peut, à son tour, conduire à une destruction importante de l'ozone dans la couche limite marine, mais aussi dans la troposphère libre et la haute troposphère (Saiz-Lopez et al. 2014).

Ces interactions et rétroactions ne peuvent être considérées qu'au sein de modèles du système Terre. Ce WP sera basé sur l'utilisation du modèle IPSL-ESM incluant le nouveau schéma chimique produit dans ce projet. Il comprendra également les modèles ORCHIDEE et PISCES, qui simulent respectivement la biosphère terrestre et la biogéochimie océanique. Enfin, nous étudierons les rétroactions complexes et la composition de l'atmosphère qui en résulte pour les conditions les plus extrêmes (Eocène, LGM) et pour le possible "analogue" de conditions futures qu'est le Pliocène moyen.

### Collaborations

Ce projet s'appuiera sur des collaborations en interne du LSCE pour les compétences en modélisation des climats du passé [P. Sepulchre (CR-CNRS), M. Kageyama (DR-CNRS)], de la végétation et de ses émissions [J. Lathière (CR-CNRS)] et du phytoplancton océanique et de ses émissions [L. Bopp (DR-CNRS)] ainsi que pour l'expertise en tephrochronologie [H. Guillou (DR-CEA)]. Les travaux de développements de modèles seront accompagnés par A. Cozic (IR-CEA).

Trois équipes à l'extérieur du LSCE sont partenaires de ce projet :

- Erwan Martin (maître de conférence UPMC à l'ISTEP) prendra en charge l'échantillonnage des sulfates volcaniques dans ce projet.
- L'équipe de Slimane Bekki au LATMOS modélisera la chimie des S et O MIFS et se chargera de l'expertise sur les changements stratosphériques [S. Bekki (DR-CNRS), M. Marchand (CR-CNRS), T. Onishi (IR, UPMC)].
- L'équipe de Joël Savarino au LGGE sera en charge de la détermination et de l'interprétation des MIFS du soufre et de l'oxygène [J. Savarino (DR-CNRS), N. Caillon (IR-CNRS)].

### Références

- Achakulwisut P. et al. 2015. Uncertainties in isoprene photochemistry and emissions: implications for the oxidative capacity of past and present atmospheres and for trends in climate forcing agents, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7977-7998, doi:10.5194/acp-15-7977-2015, 2015.
- Bao et al. 2010. Massive volcanic SO<sub>2</sub> oxidation and sulphate aerosol deposition in Cenozoic North America, *Nature* 465, 909-912 (2010) doi:10.1038/nature09100.
- Baroni, et al. 2007. Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions. *Science*. Science 2007: Vol. 315, Issue 5808, pp. 84-87 DOI: 10.1126/science.1131754
- Baroni, M., J. Savarino, J. Cole-Dai, V. K. Rai, and M. H. Thieme (2008), Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 113, D20112, doi:10.1029/2008JD010185.
- Beerling D. J. et al. 2011. Enhanced chemistry-climate feedbacks in past greenhouse worlds, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 108, no. 2, p9770-9775 /doi/10.1073/pnas.1102409108.
- Berner R. A. et al. 2007. Oxygen and Evolution. *Science*, Vol. 316 no. 5824 pp. 557-558, DOI: 10.1126/science.1140273
- Berner R. A., 2002. Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modelling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 4172-4177, doi: 10.1073/pnas.032095199, vol. 99 no. 7.
- Bond W. J. and Scott A. C. 2010, Fire and the spread of flowering plants in the Cretaceous. *New Phytologist*, 188: 1137-1150. doi: 10.1111/j.1469-8137.2010.03418.x
- Bowman D.M.J.S., et al. 2009. Fire in the Earth system. *Science*. 324:481-484.
- Braconnot et al, 2012. Evaluation of climate models using palaeoclimatic data, *Nature Clim. Change* 2, 417-424, doi:10.1038/nclimate1456.
- Chaboureaud, P. Sepulchre, Y. Donnadieu, A. Franc, 2014. Tectonic-driven climate change and the diversification of angiosperms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*
- Ciais P. et al. 2013. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of WG I to the Fifth Assessment Report of the IPCC* [Stocker, T.F., et al. (eds.)]. Cambridge University Press.
- Contoux, C., Ramstein, G., and Jost, A.: Modelling the mid-Pliocene Warm Period climate with the IPSL coupled model and its atmospheric component LMDZ5A, *Geosci. Model Dev.*, 5, 903-917, doi:10.5194/gmd-5-903-2012, 2012.
- de Silva, 1989. Geochronology and stratigraphy of the ignimbrites from the 21° 30'S to 23° 30'S portion of northern Chile. *J. Volcanol. Geoth. Res.* v. 37, p. 93-131.
- Dufresne J-L et al. (including Szopa, S.), 2013. Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model: from CMIP3 to CMIP5. *Clim. Dynamics*, 40(9-10), pp. 2123-2165, doi: 10.1007/s00382-012-1636-1.
- Edwards E. J et al. 2010. The Origins of C4 Grasslands: Integrating Evolutionary and Ecosystem Science, *Science*, Vol. 328 no. 5978 pp. 587-591, DOI: 10.1126/science.1177216
- Elias T., Szopa, S., et al. 2011. Acetone variability in the upper troposphere: analysis of CARIBIC observations and LMDz-INCA chemistry-climate model simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8053-8074, doi:10.5194/acp-11-8053-2011.

- Flato et al. 2013. Evaluation of Climate Models. In Contribution of WGI to the AR5 of the IPCC. Cambridge University Press.
- Folberth G. A. et al. 2006. Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2273–2319, [www.atmos-chem-phys.net/6/2273/2006/](http://www.atmos-chem-phys.net/6/2273/2006/)
- Fuchs H. et al., 2013. Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation, *Nature Geosci.* 6, 1023–1026, doi:10.1038/ngeo1964
- Goldstein A. H. & Galbally I.E., 2007. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (5), pp 1514–1521, DOI: 10.1021/es072476p.
- Gribble G.W., 2009. Naturally Occurring Organohalogen Compounds - A Comprehensive Update: A Comprehensive Update, Springer Science & Business Media, 628 p.
- Gross C. B. et al. 2014. Direct Kinetic Study of OH and O<sub>3</sub> Formation in the Reaction of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A* Volume: 118 Issue: 6 Pages: 974-985 DOI: 10.1021/jp412380z
- Hansen J. et al. 2013. Climate sensitivity, sea level and atmospheric carbon dioxide. *Phil Trans R Soc A* 371: 20120294. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0294>
- Hartley A.J., Chong G., Houston J., Mather A.E. 2005, 150 million years of climate stability: Evidence from the Atacama Desert, northern Chile: *Geological Society of London Journal*, v. 162, p. 421–444, doi: 10.1144/0016-764904-071.
- Hauglustaine, D. A et al. 2004. Interactive chemistry in the Laboratoire de Meteorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04314, doi:10.1029/2003JD003957.
- Haywood A. M. et al. 2012. Pliocene Model Intercomparison Project (PlioMIP): experimental design and boundary conditions (Experiment 1), *Geosci. Model Dev.*, 3, 227-242, doi:10.5194/gmd-3-227-2010.
- Hofzumahaus A. et al. 2009. Amplified trace gas removal in the troposphere. *Science* 324, 1702–1704.
- Holland H. D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences*. Vol. 361. p. 903–915.
- Huber, M. and Caballero, R. 2011. The early Eocene equable climate problem revisited, *Clim. Past*, 7, 603-633, doi:10.5194/cp-7-603-2011.
- Jourdain, L. et al. 2008. The coupled chemistry-climate model LMDz-REPROBUS: description and evaluation of a transient simulation of the period 1980-1999, *Ann. Geophys.*, 26, 1391-1413.
- Kageyama, M., et al., 2013a. Mid-Holocene and Last Glacial Maximum climate simulations with the IPSL model-part I: comparing IPSL\_CM5A to IPSL\_CM4. *Climate Dyn.* Vol: 40 I: 9-10 P: 2447-2468, DOI: 10.1007/s00382-012-1488-8.
- Kageyama, M., et al., 2013b. Mid-Holocene and last glacial maximum climate simulations with the IPSL model: part II: model-data comparisons. *Climate Dyn.* Vol: 40 I: 9-10 P: 2469-2495, DOI: 10.1007/s00382-012-1499-5
- Kaplan J. O. et al. 2006. Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and Holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB2016, doi:10.1029/2005GB002590.
- Kump L. R. et al. 2005. Massive release of hydrogen sulfide to the surface ocean and atmosphere during intervals of oceanic anoxia, *Geology*, doi: 10.1130/G21295.1, v. 33 no. 5 p. 397-400.
- Lamarque J. -F. et al., 2006. Modeling the response to changes in tropospheric methane concentration: Application to the Permian-Triassic boundary, *Paleoceanography*, Vol. 21, I.: 3 PA3006, DOI: 10.1029/2006PA001276.
- Lamarque J.-F. et al. (including Szopa, S.), 2013. The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geosci. Model Dev.*, 6, 179-206, doi:10.5194/gmd-6-179-2013, 2013.
- Lathière J. et al. 2005. Past and future changes in biogenic volatile organic compound emissions simulated with a global dynamic vegetation model, *Geophysical Research Letters*, 32, doi: 10.1029/2005GL024164.
- Le Pennec J-L, A. Temel, J.L. Froger, Sevkett Sen, Alain Gourgaud, et al.. Stratigraphy and age of the Cappadocia ignimbrites, Turkey: reconciling field constraints with paleontologic, radiochronologic, geochemical and paleomagnetic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Elsevier, 2005, 141, pp.45-64. <10.1016/j.jvolgeores.2004.09.004>. <hal-00090083>
- Lefèvre, F. et al. 1994. Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, 199, 8183-8195.
- Lefèvre, F. et al. 1998. The 1997 Arctic ozone depletion quantified from three-dimensional model simulations, *Geophys. Res. Lett.*, 25(13), 2425-2428.
- Lelieveld J. et al., 2008. Atmospheric oxidation capacity sustained by atropical forest. Vol 452, doi:10.1038/nature06870
- Levine J. G. et al. (2012), Controls on the tropospheric oxidizing capacity during an idealized Dansgaard-Oeschger event, and their implications for the rapid rises in atmospheric methane during the last glacial period, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L12805, doi:10.1029/2012GL051866.
- Louergue L. et al. 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383-386. doi:10.1038/nature06950
- Lunt D.J. et al., 2012: A model-data comparison for a multi-model ensemble of early Eocene atmosphere-ocean simulations: EoMIP. *Clim. Past*, 8, 1717-1736, doi:10.5194/cp-8-1717-2012.
- MacDonald S. M. et al. 2014 A laboratory characterisation of inorganic iodine emissions from the sea surface: dependence on oceanic variables and parameterisation for global modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5841-5852, doi:10.5194/acp-14-5841-2014.

- Martin, E., and Bindeman, I. (2009) Mass-independent isotopic signatures of volcanic sulfate from three supereruption ash deposits in Lake Tecopa, California. *Earth and Planetary Science Letters*, 282, 102-114.
- Martin, E., S. Bekki**, et al. 2014. Volcanic sulfate aerosol formation in the troposphere, *J. Geophys. Res.*
- Masson-Delmotte V. et al. 2013: Information from Paleoclimate Archives. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of WG I to the Fifth Assessment Report of the IPCC* [Stocker, T.F., et al. (eds.)]. Cambridge University Press.
- Murray L. T., et al. 2014. Factors controlling variability in the oxidative capacity of the troposphere since the Last Glacial Maximum, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3589-3622, doi:10.5194/acp-14-3589-2014.
- Naik V., et al. (**including Szopa, S**) 2013. Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5277-5298, doi:10.5194/acp-13-5277-2013.
- Paulot F. et al. 2009. Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene. *Science*, Volume: 325 Issue: 5941 Pages: 730-733, DOI: 10.1126/science.1172910
- Payne J.L. & Clapham M.E. 2012. End-Permian Mass Extinction in the Oceans: An Ancient Analog for the Twenty-First Century?, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 40: 89-111, DOI: 10.1146/annurev-earth-042711-105329.
- Peeters, J. et al., 2014. Hydroxyl Radical Recycling in Isoprene Oxidation Driven by Hydrogen Bonding and Hydrogen Tunneling: The Upgraded LIM1 Mechanism. *J. Phys. Chem. A* Volume: 118 Issue: 38 Pages: 8625-8643, DOI: 10.1021/jp5033146
- Possell M. et al. 2005. The effects of glacial atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations and climate on isoprene emissions by vascular plants. *Global Change Biology*, 11: 60–69. doi: 10.1111/j.1365-2486.2004.00889.x
- Power M. J. et al. 2010. Fire history and the Global Charcoal Database: A new tool for hypothesis testing and data exploration, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.09.014>
- Prados-Roman C., et al. 2015. Iodine oxide in the global marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 583-593, doi:10.5194/acp-15-583-2015.
- Raup D.M. & Sepkoski J.J.J. 1982. Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science* 1982;215:1501-3.
- Rohrer, F. et al. 2014. Maximum efficiency in the hydroxyl-radical-based self-cleansing of the troposphere. *Nature Geosci.* Vol: 7 Issue: 8 Pages: 559-563, DOI: 10.1038/NGEO2199
- Saiz-Lopez A., et al. 2014. Iodine chemistry in the troposphere and its effect on ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13119-13143, doi:10.5194/acp-14-13119-2014.
- Sassi F. et al. 2005. The effects of interactive ozone chemistry on simulations of the middle atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L07811, doi:10.1029/2004GL022131.
- Savarino, J.**, A. Romero, J. Cole-Dai, **S. Bekki**, and M. H. Thiemens, 2003a. UV-induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Geophys. Res. Lett.*.
- Savarino, J.**, **S. Bekki**, J. Cole-Dai, and M. H. Thiemens, 2003b. Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions, *J. Geophys. Res.*
- Scott A.C. & Glasspool I.J. 2006. The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Volume: 103 Issue: 29 Pages: 10861-10865, DOI: 10.1073/pnas.0604090103.
- Stocker, T.F., et al. 2013: Technical Summary. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of WG I to the Fifth Assessment Report of the IPCC* [Stocker, T.F., et al. (eds.)]. Cambridge University Press.
- Szopa S.** et al. 2013. Aerosol and Ozone changes as forcing for Climate Evolution between 1850 and 2100. *Clim. Dynamics*, DOI: 10.1007/s00382-012-1408-y.
- Taraborrelli, D. et al. 2012. Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests, *Nature Geosci.* Volume: 5 Issue: 3 Pages: 190-193. DOI: 10.1038/NGEO1405
- Temel A., , M.N. Gündoğdu, A. Gourgaud, J.-L. Le Pennec, Ignimbrites of Cappadocia (Central Anatolia, Turkey): petrology and geochemistry, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, Volume 85, Issues 1–4, October 1998, Pages 447–471, doi:10.1016/S0377-0273(98)00066-3
- Unger N. & Yue X. 2014. Strong chemistry-climate feedback in the Pliocene, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 527–533, doi:10.1002/2013GL058773.
- Valdes P.J. et al. 2005, The ice age methane budget, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L02704, doi:10.1029/2004GL021004.
- Wilkinson M. et al. 2009. Leaf isoprene emission rate as a function of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration. *Global Change Biology*. 15, 1189–1200, doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01803.x
- Wolfe, M.-N., Levassieur, G., Daniau, A.-L., Kageyama, M., Urrego, D. H., Sánchez-Goñi, M.-F., and Hanquiez, V.: Impact of precession on the climate, vegetation and fire activity in southern Africa during MIS4, *Clim. Past*, 10, 1165-1182, doi:10.5194/cp-10-1165-2014, 2014.
- Wörner et al. 2000. Geochronology (40Ar/39Ar, K-Ar and He-exposure ages) of Cenozoic magmatic rocks from Northern Chile (18-22°S): implications for magmatism and tectonic evolution of the central Andes. *Revista geológica de Chile*. 27(2):205-240 · 2000
- Young, P. J. et al. (**including Szopa, S.**) 2013. Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063-2090, doi:10.5194/acp-13-2063-2013.



Membre de la commission interdisciplinaire 52 Environnements sociétés : du fondamental à l'opérationnel du Comité National du CNRS (2015-2016).

Membre du groupe scientifique 'Atmosphère' du programme CNES TOSCA (TERRE-OCEAN-SURFACES CONTINENTALES-ATMOSPHERE) 2012-2014

Membre de la commission d'évaluation des chercheurs de Météo-France (2014-2016)

Co-organisatrice d'une session à l'European Geosciences Union (EGU) General Assembly, Vienna, depuis 2008 - "Atmospheric Composition: Variability and Trends"

### Projets scientifiques nationaux et Internationaux

FP6-EU Geomon (2008-2011) Global Earth Observation and Modelling

PRIMEQUAL-Salut'air (Qualité de l'Air en Europe en 2030) 2010-2013

INSU LEFE-BOTOX (Budget tropo. des composés oxygénés) 2011-2014

INSU LEFE-FORCAGE (Flux océan/atmosphère de CO et COV) 2015-2016

HTAP Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution (2006-2010)

Initiative Internationale ACCMIP (atmospheric climate chemistry model intercomparison projet) en préparation du GIEC 2013

Initiative internationale PHOTOCOMP (simulation de l'ozone global en 2050) en préparation du GIEC 2007

FP5 - RETRO (2003-2006) (Réanalyse de la composition chimique de la troposphère sur les 40 dernières années)

FP6 - HYMN (2007-2009)

FP6 - QUANTIFY (2005-2010) (impacts des modes de transport)

ANR JC – CANOPEE (2011-2014) (chimie intracanopée)

ANR Vulnoz (portage INRA) (2009-2012)

Organisation de la conférence internationale IGAC [International Global Atmospheric Chemistry] (2008 - Annecy - 530 participants)

### Rôle

Deputy leader de l'activité *Integration and modelling studies*

Co-coordinatrice (avec l'INERIS)

Coordinatrice

Coordinatrice

Réalisation de simulations, participation aux analyses de résultats, rédaction de publications et/ou rapports

Réalisation de simulations

Encadrement d'une post-doc

Expertise

Expertise, fourniture de résultats

Responsable des actions d'intégration des jeunes scientifiques

### Formation par la Recherche

2007-2008 **Post-doctorat**, au LSCE

- Analyse de la variabilité interannuelle et des tendances de l'ozone de 1960 à 2000.

2006-2007 **Post-doctorat**, au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD), Ecole Polytechnique

Transport intercontinental de l'ozone et de ses précurseurs, et influence dans la couche limite européenne.

- Evaluation des relations sources-récepteurs de l'O3 et de ses précurseurs anthropiques entre Asie, Europe et Amérique du Nord.
- Mise en place de simulations couplant échelles régionale (modèle CHIMERE) et globale (modèle LMDz-INCA) pour l'étude de l'évolution de l'ozone dans les prochaines décennies.

2004-2006 **Post-doctorat**, au LSCE (supervisé par D. Hauglustaine)

- Mise en place d'une chaîne de prévision quasi-temps réel de la composition atmosphérique à l'échelle globale
- Simulation de la chimie photooxydante à l'échelle globale de 1960 à 2000.
- évaluation des changements d'ozone globaux et impacts en 2030 pour le rapport AR4-IPCC.

2000-2003 **Doctorat** de l'Université de Paris 12, au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) -

*Intitulé* : Développement d'une chaîne automatique d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photo-oxydante aux différentes échelles.

**Directeurs de thèse** : Gilles Bergametti & Bernard Aumont

**Mention** : Très Honorable avec Félicitations du jury

### Formation Initiale Universitaire

2002 European Research Course on Atmospheres (**ERCA**) - Grenoble - (1 mois) 2002

2000 **DESS** Qualité chimique et biologique des Atmosphères - Univ. Paris 7 - **Mention** : Bien

Contrat Air Normand (1 an) : Étude des aérosols sur l'agglomération rouennaise : analyse des données préexistantes, mise en place d'une campagne de prélèvement, analyse par MEB



1999 **Maîtrise de Chimie** - Univ. Paris 12 - **Mention** : Bien

Stages (LISA): Mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les aérosols urbains - (2 mois)

Comparaisons des champs de précipitations du 'Centre Européen (ECMWF)' et des mesures-sol au Sahel - (1 mois)

Thèse ↓

Postes occupés	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
CDD post-doc CNRS LSCE												
CDD post-doc LMD												
CDD Ingénieur Chercheur CEA au LSCE												
CDI Ingénieur-Chercheur CEA au LSCE												
Projets de recherche	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
International Initiative HTAP												
International Initiative ACCMIP												
International Initiative ACCENT-Photocomp												
EU-FP6 Geomon												
EU-FP6 HYMN												
EU-FP6 QUANTIFY												
EU-FP5 RETRO												
LEFE-CHAT projet -BOTOX												
PRIMEQUAL-SALUTAIR												
LEFE-CYBER projet FORCAGE (2015-2016)												
Responsabilités collectives	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Co-convenir session EGU "Atmospheric Composition: Variability and Trends"												
Membre du comité d'organisation IGAC international conference (2008 - Annecy - 530 participants), young scientist integration												
Responsable équipe ABC3 du LSCE (env. 30p)												
Directrice adjointe du LSCE (env. 300p)												
Membre élu section 19 (bureau) du CoNRS												
Membre CID 52 du CoNRS												
Membre groupe atmosphere du TOSCA (CNES)												
Membre de la commission d'évaluation des chercheurs de Meteo-France												
Encadrement/Formation	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
B Koffi, post doc pour QUANTIFY												
T Elias, post-doc pour GEOmon												
G Clain, post-doc pour SALUTAIR												
T Verbeke, doctorant												
F Benardais (M2)												
K Giannopoulos (M2)												
T Verbeke (M2)												
A Bellataf (M2).												

## Liste des publications (dans des revues à comité de lecture)

Les plus significatives sont encadrées et les auteurs dont j'ai encadré le travail sont soulignés.

1. B. Aumont, F. Chervier and **S. Laval** - "Contribution of HONO sources to the NOx/HOx/O3 chemistry in the polluted boundary layer" - *Atmospheric Environment*, 37, 487-498, **2003**.
2. B. Aumont, **S. Szopa**, S. Madronich - "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2497-2517. SRef-ID: 1680-7324/acp/2005-5-2497, **2005**.
3. **S. Szopa**, B. Aumont, S. Madronich - "Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three dimensional multiscale HOx-NOx-VOC chemistry simulations" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2519-2538, SRef-ID: 1680-7324/acp/2005-5-2519, **2005**.
4. D. Hauglustaine, J. Lathière, G. Folberth, **S. Szopa** - "Evolution of tropospheric ozone during the 21<sup>st</sup> century" - *Geophysical Research Letter*, 32, L24807, doi:10.1029/2005GL024031, **2005**.
5. M. Gauss, G. Myhre, I. S. A. Isaksen, + 20 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, p. 575-599. SRef-ID: 1680-7324/acp/2006-6-575, **2006**.
6. D.S. Stevenson, F.J. Dentener, M. Schultz, K. Ellingsen, T. van Noije, G. Zeng, + 34 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "Multi-model ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone" - *Journal of Geophysical Research*, 111, D08301, doi:10.1029/2005JD006338, **2006**.
7. F. Dentener, D. Stevenson, K. Ellingsen, T. van Noije, M. Schultz, + 36 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "The global atmospheric environment for the next generation" - *Environmental Science and Technology*, 40, 3586-3594, doi: 10.1021/es0523845, **2006**.
8. F. Dentener, J. Drevet, D. Stevenson, K. Ellingsen, T. van Noije, M. Schultz, + 19 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multi-model evaluation" - *Global Biogeochemical Cycles*, 20, 4, GB4003, **2006**.
9. T. P. C. van Noije, H. J. Eskes, F. J. Dentener, D. S. Stevenson, K. Ellingsen, M. G. Schultz, O. Wild, + 28 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "Multi-model ensemble simulations of tropospheric NO<sub>2</sub> compared with GOME retrievals for the year 2000" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2943-2979, **2006**.
10. D.T. Shindell, G. Faluvegi, D.S. Stevenson, M.C. Krol, L. K. Emmons, J.-F. Lamarque, G. Pétron, F.J. Dentener, K. Ellingsen, M.G. Schultz, O. Wild, + 32 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "Multi-model simulations of carbon monoxide: Comparison with observations and projected near-future changes" - *Journal of Geophysical Research*, 111, D19, D19306, doi:10.1029/2006JD007100, **2006**.
11. **S. Szopa**, D. Hauglustaine, R. Vautard, L. Menut - "Evolution of the tropospheric composition in 2030: impact on European air quality" - *Geophysical Research Letter*, 3, L14805, doi:10.1029/2006GL025860, **2006**.
12. R. Vautard, **S. Szopa**, M. Beekmann, L. Menut, D.A. Hauglustaine, L. Rouil, M. Roemer - "Are decadal anthropogenic emission reductions in Europe consistent with surface ozone observations?" - *Geophysical Research Letter*, 33, L13810, doi:10.1029/2006GL026080, **2006**.
13. V. Eyring, D. S. Stevenson, A. Lauer, F. J. Dentener, T. + 15 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa** - "Multi-model simulations of the impact of international shipping on atmospheric chemistry and climate in 2000 and 2030" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 757-780, **2007**.
14. **S. Szopa**, D. A. Hauglustaine, P. Ciais - "Relative contributions of biomass burning emissions and atmospheric transport to carbon monoxide inter-annual variability" - *Geophysical Research Letter*, 34, L18810, doi:10.1029/2007GL030231, **2007**.
15. J.J. West, **S. Szopa**, D.A. Hauglustaine - "Human mortality effects of future concentrations of tropospheric ozone - Effets des futures concentrations d'ozone troposphérique sur la mortalité humaine" - *Comptes Rendus Geosciences*, 339, 11-12, 775-783, doi:10.1016/j.crte.2007.08.005, **2007**.
16. **Szopa, S.** and Hauglustaine D.A. - "Relative impacts of worldwide tropospheric ozone changes and regional emission modifications on European surface ozone levels" - *Comptes Rendus Geosciences*, 339, 11-12, 709-720 doi:10.1016/j.crte.2007.08.013, **2007**.

17. G. Dufour, **S. Szopa**, D. Hauglustaine, C.D. Boone, C.P. Rinsland, and P.F. Bernath - "The influence of biogenic emissions on upper-tropospheric methanol as revealed from space" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 6119-6129, **2007**.

18. M.G. Sanderson, F.J. Dentener, A.M. Fiore, C. Cuvelier, T.J. Keating, A. Zuber, + 24 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. - "A multi-model study of the hemispheric transport and deposition of oxidised nitrogen" - *Geophysical Research Letter*, 35, L17815, doi:10.1029/2008GL035389, **2008**.

19. S. Turquety, C. Clerbaux, K. Law, P.-F. Coheur, A. Cozic, **S. Szopa**, D. A. Hauglustaine, J. Hadji-Lazaro, A. M. S. Gloudemans, H. Schrijver, C. D. Boone, P. F. Bernath, and D. P. Edwards - "CO emission and export from Asia: an analysis combining complementary satellite measurements (MOPITT, SCIAMACHY and ACE-FTS) with global modelling" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5187-5204, **2008**.

20. D. T. Shindell, + 33 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. - "A multi-model assessment of pollution transport to the Arctic" - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5353-5372, **2008**.

21. Chevallier, F., Fortems, A., Bousquet, P., Pison, I., **Szopa, S.**, Devaux, M., and Hauglustaine, D. A. - "African CO emissions between years 2000 and 2006 as estimated from MOPITT observations" - *Biogeosciences*, 6, 103-111, **2009**.

22. **Szopa S.**, G. Foret, L. Menut, A. Cozic - "Impact of large scale circulation on European summer surface ozone: consequences for modeling forecast", *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.039, **2009**.

23. A.M. Fiore, F.J. Dentener, O. Wild, C. Cuvelier, M.G. Schultz, P. Hess, C. Textor, M. Schulz, R. Doherty, L.W. Horowitz, I.A. MacKenzie, M.G. Sanderson, D.T. Shindell, D.S. Stevenson, **S. Szopa**, R. Van Dingenen, G. Zeng, C. + 24 co-authors by alphabetical order. Multimodel estimates of intercontinental source-receptor relationships for ozone pollution, *J. Geophys. Res.*, 114, D04301, doi:10.1029/2008JD010816, **2009**.

24. G. Dufour, **S. Szopa**, M. P. Barkley, C. D. Boone, A. Perrin, P. Palmer, and P. F. Bernath, Global Upper-Tropospheric Formaldehyde: seasonal cycle observed by the ACE-FTS satellite instrument, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol.9, pp. 3893-3910, SRef-ID: 1680-7324/acp/2009-9-3893, **2009**.

25. S. C. Anenberg, J. J. West, A. M. Fiore, D. A. Jaffe, M. J. Prather, + 18 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. Intercontinental Impacts of Ozone Pollution on Human Mortality, *Environmental Science & Technology*, **2009**.

26. Reidmiller, D. R., Fiore, A. M., Jaffe + 19 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. The influence of foreign vs. North American emissions on surface ozone in the US, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5027-5042, **2009**.

27. Pison., P. Bousquet, F. Chevallier, **S. Szopa** and D. Hauglustaine - "Multi-species inversion of CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> emissions from surface measurements" - *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5281-5297, **2009**.

28. Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Carouge, C., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., George, M., Hurtmans, D., and **Szopa, S.** (2009): On the capability of IASI measurements to inform about CO surface emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, special issue IASI, 9, pp. 8735-8743, SRef-ID: 1680-7324/acp/2009-9-8735.

29. J.E. Williams, M.P. Scheele, P.J.F. van Velthoven, I. Bouarar, K. Law, B. Josse, V-H Peuch, X. Yang, J. Pyle, V. Thouret, B. Barret, C. Liousse, F. Hourdin, **S. Szopa** and A. Cozic, Global Chemistry simulations in the AMMA-MIP Intercomparison project, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 91, 611-624, **2010**.

30. J.E. Jonson, A. Stohl, A.M. Fiore, P. Hess, **S. Szopa**, O. Wild, G. Zeng, F.J. Dentener, A. Lupu, M.G. Schulz, B.N. Duncan, K. Sudo, P. Wind, M. Schultz, E. Marmer, C. Cuvelier, T.j. Keating, A. Zuber, A. Valdebenito, V. Dorokhov, H. De Backer, J. Davies, G.H. Chen, B. Johnson, D.W. Tarasick, R. Stubi, M.J. Newchurch, P. von der Gathen, W. Steinbrecht and H. Claude – "A multi-model analysis of vertical ozone profiles", *Atmos. Chem. Phys.*, 10 (12):5759-5783, DOI 10.5194/acp-10-5759-2010, **2010**.

31. B. Koffi, **S. Szopa**, A. Cozic, D. Hauglustaine, and P. van Velthoven. "Present and future impact of aircraft, road traffic and shipping emissions on global tropospheric ozone", *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11681-11705, doi:10.5194/acp-10-11681-2010, **2010**.

32. G. Myhre, K.P. Shine, G. Rädel, M. Gauss, I.S.A. Isaksen, Q. Tang, M.J. Prather, J.E. Williams, P. van Velthoven, O. Dessens, B. Koffi, **S. Szopa**, P. Hoor, V. Grewe, J. Borken-Kleefeld, T.K. Berntsen and J.S. Fuglestad – "Radiative forcing due to changes in ozone and methane caused by the transport sector", *Atmospheric Environment*, Vol 45, 12, **2011**, Pages 387-394.

33. Boynard, M. Beekmann, G. Foret, A. Ung, **S. Szopa**, C. Schmechtig, A. Coman - "Assessment of regional ozone model uncertainty with a physically sound modelling ensemble" - Atmospheric Environment, Volume 45, Issue 3, 2011, Pages 784-793, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.006.
  34. P. Bousquet, C. Yver, I. Pison, Y. S. Li, P. J. Rayner, A. Fortems, D. Hauglustaine, **S. Szopa**, P. Peylin, P. Novelli, R. Langenfelds, P. Steele, M. Ramonet, M. Schmidt, P. Foster, C. Morfopoulos, and P. Ciais. A 3D synthesis inversion of the global hydrogen cycle: implications for the soil uptake flux. Geophys. Res.-Atmos., 116: Art. No. D01302, DOI: 10.1029/2010JD014599, **2011**.
  35. Fortems-Cheiney, F. Chevallier, I. Pison, P. Bousquet, and **S. Szopa**. "Ten years of CO emissions as seen from MOPITT". J. Geophys. Res., 116, D05304, doi:10.1029/2010JD014416., **2011**.
  36. P. Bousquet, B. Ringeval, I. Pison, E. J. Dlugokencky, E.-G. Brunke, C. Carouge, F. Chevallier, A. Fortems-Cheiney, C. Frankenberg, D. A. Hauglustaine, P. B. Krummel, R. L. Langenfelds, M. Ramonet, M. Schmidt, L. P. Steele, **S. Szopa**, C. Yver, N. Viovy, and P. Ciais, "Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006-2008". Atmos. Chem. Phys., Volume: 12 Issue: 19 Pages: 9381-9382 DOI: 10.5194/acp-12-9381-2012 **11, 2012**
- |   |
|---|
| <p>37. <u>Elias, T.</u>, <b>Szopa, S.</b>, Zahn, A., Schuck, T., Brenninkmeijer, C., Sprung, D., and Slemr, F.: Acetone variability in the upper troposphere: analysis of CARIBIC observations and LMDz-INCA chemistry-climate model simulations, Atmos. Chem. Phys., 11, 8053-8074, doi:10.5194/acp-11-8053-2011, <b>2011</b>.</p> |
|---|
38. Hodnebrog, Ø., Berntsen, T. K., Dessens, O., Gauss, M., Grewe, V., Isaksen, I. S. A., Koffi, B., Myhre, G., Olivie, D., Prather, M. J., Pyle, J. A., Stordal, F., **Szopa, S.**, Tang, Q., van Velthoven, P., Williams, J. E., and Ødemark, K.: Future impact of non-land based traffic emissions on atmospheric ozone and OH – an optimistic scenario and a possible mitigation strategy, Atmos. Chem. Phys., 11, 11293-11317, doi:10.5194/acp-11-11293-2011, **2011**.
  39. Bouarar, K. S. Law, M. Pham, C. Lioussé, H. Schlager, T. Hamburger, C. E. Reeves, J.-P. Cammas, P. Nédélec, P., **Szopa, S.**, F. Ravagnani, S. Viciani, F. D'Amato, A. Ulanovsky, and A. Richter. "Emission sources contributing to tropospheric ozone over equatorial Africa during the summer monsoon", Atmos. Chem. Phys. Volume: 11 Issue: 24 Pages: 13395-13419, 10.5194/acp-11-13395-2011, **2011**.
  40. Wilson, R. C., Fleming, Z. L., Monks, P. S., Clain, G., Henne, S., Konovalov, I. B., **Szopa, S.**, and Menut, L.: Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996–2005, Atmos. Chem. Phys., DOI: 10.5194/acp-12-437-2012, **2012**.
  41. Klonecki, A., Pommier, M., Clerbaux, C., + 18 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**, Assimilation of IASI satellite CO fields into a global chemistry transport model for validation against aircraft measurements, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol: 12 I: 10 Pp: 4493-4512, DOI: 10.5194/acp-12-4493-2012, **2012**.
  42. Wild, O., Fiore, A. M., Shindell, D. T., Doherty, R. M., Collins, W. J., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Gong, S., MacKenzie, I. A., Zeng, G., Hess, P., Duncan, B. N., Bergmann, D. J., **Szopa, S.**, Jonson, J. E., Keating, T. J., and Zuber, A.: Modelling future changes in surface ozone: a parameterized approach, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol: 12 I: 4 Pp: 2037-2054, DOI: 10.5194/acp-12-2037-2012, **2012**.
  43. M. Fry, V. Naik, J. J. West, M. D. Schwarzkopf, A. M. Fiore, W. J. Collins, F. J. Dentener, D. T. Shindell, C. Atherton, D. Bergmann, B. N. Duncan, P. Hess, I. A. MacKenzie, E. Marmer, M. Schultz, **S. Szopa**, O. Wild, G. Zeng - The influence of ozone precursor emissions from four world regions on tropospheric composition and radiative climate forcing, Journal of Geophysical Research-Atmospheres Vol: 117, DOI: 10.1029/2011JD017134, **2012**.
  44. Voltaire, E. Sanchez-Gomez, D. Salas y Méliá, B. Decharme, C. Cassou, S. Sényi, S. Valcke, I. Beau, A. Alias, M. Chevallier, M. Déqué, J. Deshayes, H. Douville, E. Fernandez, G. Madec, E. Maisonnave, M.-P. Moine, S. Planton, D. Saint-Martin, **S. Szopa**, S. Tyteca, R. Alkama, S. Belamari, A. Braun, L. Coquart, F. Chauvin - The CNRM-CM5.1 global climate model: Description and basic evaluation - Climate Dynamics, Doi:10.1007/s00382-011-1259-y, **2012**.
  45. Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Saunoy, M., **Szopa, S.**, Cressot, C., Kurosu, T. P., Chance, K., and Fried, A.: The formaldehyde budget as seen by a global-scale multi-constraint and multi-species inversion system, Atmos. Chem. Phys., 12, 6699-6721, doi:10.5194/acp-12-6699-2012, **2012**.
  46. Luyssaert S., + 34 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**, The European CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O balance between 2001 and 2005. Biogeosciences, 9, 3357-3380, **2012**.  
www.biogeosciences.net/9/3357/2012/ doi:10.5194/bg-9-3357-2012.

47. Hodnebrog, Ø., Berntsen, T. K., Dessens, O., Gauss, M., Grewe, V., Isaksen, I. S. A., Koffi, B., Myhre, G., Olivé, D., Prather, M. J., Stordal, F., **Szopa, S.**, Tang, Q., van Velthoven, P., and Williams, J. E.: Future impact of traffic emissions on atmospheric ozone and OH based on two scenarios, *Atmos. Chem. Phys.*, Volume: 12 Issue: 24 Pages: 12211-12225, DOI: 10.5194/acp-12-12211-2012, Published: **2012**
  48. Fiore, AM, Naik, V, Spracklen, DV, Steiner, A, Unger, N, Prather, + 22 *co-authors by alphabetical order including S. Szopa.*, Global air quality and climate, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* Volume: 41 Issue: 19 Pages: 6663-6683 DOI: 10.1039/c2cs35095e Published: **2012**.
  49. Stevenson, D. S., Young, P. J., Naik, V., Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Voulgarakis, A., Skeie, R. B., Dalsoren, S. B., Myhre, G., Berntsen, T. K., Folberth, G. A., Rumbold, S. T., Collins, W. J., MacKenzie, I. A., Doherty, R. M., Zeng, G., van Noije, T. P. C., Strunk, A., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Plummer, D. A., Strode, S. A., Horowitz, L., Lee, Y. H., **Szopa, S.**, Sudo, K., Nagashima, T., Josse, B., Cionni, I., Righi, M., Eyring, V., Conley, A., Bowman, K. W., Wild, O., and Archibald, A.: Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3063-3085, doi:10.5194/acp-13-3063-2013, **2013**.
  50. Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., + 24 *co-authors by alphabetical order including S. Szopa*. The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics, *Geosci. Model Dev.*, 6, 179-206, doi:10.5194/gmd-6-179-2013, **2013**.
  51. Shindell, D. T., Lamarque, J.-F., Schulz, M., Flanner, M., Jiao, C., Chin, M., Young, P. J., Lee, Y. H., Rotstayn, L., Mahowald, N., Milly, G., Faluvegi, G., Balkanski, Y., Collins, W. J., Conley, A. J., Dalsoren, S., Easter, R., Ghan, S., Horowitz, L., Liu, X., Myhre, G., Nagashima, T., Naik, V., Rumbold, S. T., Skeie, R., Sudo, K., **Szopa, S.**, Takemura, T., Voulgarakis, A., Yoon, J.-H., and Lo, F.: Radiative forcing in the ACCMIP historical and future climate simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2939-2974, doi:10.5194/acp-13-2939-2013, **2013**.
  52. Naik, V., Voulgarakis, A., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Lamarque, J.-F., Lin, M., Prather, M. J., Young, P. J., + 24 *co-authors by alphabetical order including S. Szopa*: Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5277-5298, doi:10.5194/acp-13-5277-2013, **2013**.
  53. Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., + 22 *co-authors by alphabetical order including S. Szopa*. Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063-2090, doi:10.5194/acp-13-2063-2013, **2013**.
  54. R. A Silva, J Jason West, Yuqiang Zhang, Susan C Anenberg, Jean-François Lamarque, Drew T Shindell, + 24 *co-authors by alphabetical order including Szopa S.*, Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change, *Environ. Res. Lett.* 8 034005 doi:10.1088/1748-9326/8/3/034005, **2013**
  55. Bowman, K. W., Shindell, D. T., Worden, H. M., Lamarque, J.F., Young, P. J., Stevenson, D. S., Qu, Z., de la Torre, M., + 22 *co-authors by alphabetical order including Szopa S* + G., Kulawik, S. S., Aghedo, A. M., and Worden, J. R.: Evaluation of ACCMIP outgoing longwave radiation from tropospheric ozone using TES satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4057-4072, doi:10.5194/acp-13-4057-2013, **2013**.
- |   |
|---|
| <p>56. Colette, A., Bessagnet, B., Vautard, R., <b>Szopa, S.</b>, Rao, S., Schucht, S., Klimont, Z., Menut, L., <u>Clain, G.</u>, Meleux, F., Curci, G., and Rouil, L.: European atmosphere in 2050, a regional air quality and climate perspective under CMIP5 scenarios, <i>Atmos. Chem. Phys.</i>, 13, 7451-7471, doi:10.5194/acp-13-7451-2013, <b>2013</b>.</p> |
|---|
57. S. Bekki, A. Rap, V. Poulain, S. Dhomse, M. Marchand, F. Lefevre, P.M. Forster, **S. Szopa**, M.P. Chipperfield, Climate impact of stratospheric ozone recovery, *Geophysical Research Letters*, Volume 40, Issue 11, pages 2796–2800, **2013**.
  58. Dufresne, J-L, Foujols, M-A, Denvil, S., Caubel, A., Marti, O., + 55 *co-authors by alphabetical order including Szopa S.*: Climate change projections using the IPSL-CM5 Earth System Model: from CMIP3 to CMIP5. *Climate Dynamics* Volume: 40 Issue: 9-10 Pages: 2123-2165 Published: MAY **2013** , DOI: 10.1007/s00382-012-1636-1.
  59. P. Humblot, D. Leconte-Demarsy, P. Clerino, **S. Szopa**, J.-F. Castell, P.-A. Jayet, Assessment of ozone impacts on farming systems: A bio-economic modeling approach applied to the widely diverse French case, *Ecological Economics*, Volume 85, Pages 50–58, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolecon.2012.10.012>, January **2013**.

60. Voulgarakis, A., Naik, V., Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Young, P. J., Prather, M. J., Wild, O., Field, R. D., + 21 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2563-2587, doi:10.5194/acp-13-2563-2013, **2013**.

61. **Szopa S.**, Y. Balkanski, M. Schulz, S. Bekki, D. Cugnet, A. Fortems-Cheiney, S. Turquety, A. Cozic, C. Déandreis, D. Hauglustaine, A. Idelkadi, J. Lathière, F. Lefevre, M. Marchand, R. Vuolo, N. Yan and J.-L. Dufresne. Aerosol and Ozone changes as forcing for Climate Evolution between 1850 and 2100. *Climate Dynamics*, DOI: 10.1007/s00382-012-1408-y, *Climate Dynamics*, Volume 40, Issue 9-10, pp 2223-2250, **2013**.

62. Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Chiapello, I., Morcrette, J. J., Solmon, F., **Szopa, S.**, Dulac, F., Collins, W., Ghan, S., Horowitz, L. W., Lamarque, J. F., Lee, Y. H., Naik, V., Nagashima, T., Shindell, D., and Skeie, R.: A 4-D climatology (1979–2009) of the monthly tropospheric aerosol optical depth distribution over the Mediterranean region from a comparative evaluation and blending of remote sensing and model products, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1287-1314, doi:10.5194/amt-6-1287-2013, **2013**.

63. S.Kirschke, P. Bousquet, P. Ciais, M. Saunois, J. G. Canadell, E. J. Dlugokencky, + 42 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**, Three decades of global methane sources and sinks, *Nature Geoscience* Volume: 6 Issue: 10 Pages: 813-823 2013, DOI: 10.1038/NGEO1955

64. R. Locatelli, P. Bousquet, F. Chevallier, A. Fortems-Cheney, **S. Szopa**, M. Saunois, A. Agusti-Panareda, D. Bergmann, H. Bian, P. Cameron-Smith, M. P. Chipperfield, E. Gloor, S. Houweling, S. R. Kawa, M. Krol, P. K. Patra, R. G. Prinn, M. Rigby, R. Saito, and C. Wilson, Impact of transport model errors on the global and regional methane emissions estimated by inverse modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9917-9937, **2013**.

65. V. Eyring, J. M. Arblaster, I. Cionni, J. Sedláček, J. Perlwitz, P. J. Young, + 15 co-authors by alphabetical order including **S. Szopa**. Long-term ozone changes and associated climate impacts in CMIP5 simulations, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* Vol: 118 Issue: 10 Pages: 5029-5060, DOI: 10.1002/jgrd.50316, **2013**.

66. Ricaud, P., Sič, B., El Amraoui, L., Attié, J.-L., Zbinden, R., Huszar, P., **Szopa, S.**, Parmentier, J., Jaidan, N., Michou, M., Abida, R., Carminati, F., Hauglustaine, D., August, T., Warner, J., Imasu, R., Saitoh, N., and Peuch, V.-H.: Impact of the Asian monsoon anticyclone on the variability of mid-to-upper tropospheric methane above the Mediterranean Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 11427-11446, doi:10.5194/acp-14-11427-2014, **2014**.

67. Schucht, S., Colette, A., Rao, S., Holland, M., Schopp, W., Kolp, P., Klimont, Z., Bessagnet, B., **Szopa, S.**, Vautard, R., Brignon, J.M., Rouil, L., Moving towards ambitious climate policies: Monetised health benefits from improved air quality could offset mitigation costs in Europe, *Environmental Science & Policy*, Vol: 50, P:252-269, DOI: 10.1016/j.envsci.2015.03.001, **2015**.

68. Verbeke, T., Lathière, J., **Szopa, S.**, and de Noblet-Ducoudré, N.: Impact of future land-cover changes on HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> surface dry deposition, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13555-13568, doi:10.5194/acp-15-13555-2015, **2015**.

69. G. Dufour, **S. Szopa**; J.J Harrison; C. D Boone; P. F Bernath, Seasonal variations of acetone in the upper troposphere - lower stratosphere of the northern midlatitudes as observed by ACE-FTS. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 323 (2016) 67–77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2016.02.006>.