tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Sud

Spécialité : **Géosciences et Environnement**

préparée au **Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement**

dans le cadre de l'École Doctorale **MIPEGE**

présentée et soutenue publiquement

par

Morgan Lopez

le 16 Novembre 2012

Titre:

Estimation des émissions de gaz à effet de serre à différentes échelles en France à l'aide d'observations de haute précision.

Directeur de thèse: **Philippe Bousquet**
Co-directrice de thèse: **Martina Schmidt**

Jury

M. Pierre Desesquelles,	Président
M. Paolo Laj,	Rapporteur
M. Pierre Cellier,	Rapporteur
M. Christof Janssen,	Examinateur
Mme. Aurélie Colomb,	Examinatrice
Mme. Martina Schmidt,	Examinatrice
M. Philippe Bousquet,	Examinateur

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Résumé

L'objectif de ma thèse est de conduire et d'utiliser les observations de haute précision de gaz à effet de serre pour estimer les émissions de ces gaz à différentes échelles en France, du local au régional. Le réseau français de mesure de gaz à effet de serre, géré par l'équipe RAMCES, est constitué de trois observatoires équipés de systèmes de mesure par chromatographie en phase gazeuse. Ces chromatographes en phase gazeuse sont situés à Gif-sur-Yvette, Trainou (forêt d'Orléans) et au sommet du Puy-de-Dôme. Ils ont été optimisés pour la mesure continue et de haute précision des principaux gaz à effet de serre : CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. Ayant installé le GC au Puy-de-Dôme au cours de l'année 2010, je présenterai et analyserai en détail la série temporelle obtenue depuis son installation.

Les mesures de gaz à effet de serre et des traceurs associés m'ont permis d'utiliser une approche multigaz pour contraindre leurs émissions à différentes échelles. A une échelle départementale et régionale, j'ai utilisé le ^{222}Rn comme traceur de masses d'air pour quantifier les flux surfaciques mensuels de N_2O à Gif-sur-Yvette et Trainou. Les émissions annuelles de N_2O estimées à Gif-sur-Yvette et Trainou sont respectivement de 0.34/0.51 et 0.52 g(N_2O) m^{-2} an^{-1}. Le cycle saisonnier des émissions de N_2O a permis de mettre en évidence l'impact de l'agriculture sur les émissions lors de l'apport d'engrais azoté dans les sols. J'ai mis en évidence une corrélation entre les flux de N_2O annuels et les précipitations annuelles à Gif-sur-Yvette.

A une échelle locale, j'ai utilisé le CO_2 et ses isotopes mesurés lors d'une campagne réalisée pendant l'hiver 2010 à Paris, pour estimer les flux de CO_2 parisien. Les mesures de $^{14}CO_2$ atmosphérique m'ont permis de montrer que les flux de CO_2 parisien en hiver sont essentiellement anthropiques (77 %) avec une contribution significative des émissions biogéniques (23 %). L'analyse du $^{13}CO_2$ a, quant à lui, mis en évidence que les 77 % d'émission de CO_2 d'origine fossile sont dues à 70 % à l'utilisation de gaz naturel et 30 % à l'utilisation de pétrole.

Mots clefs : traceurs atmosphériques, émission, ^{222}Rn, N_2O, isotopes du CO_2

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Abstract

The aim of my PhD is to use high precision measurements to evaluate greenhouse gas emissions at different scales in France, from local to regional. These measurements are made in the framework of the French greenhouse gases network operated by the RAMCES team. Three stations in France are equipped with gas chromatography measurement systems located at Gif-sur-Yvette, Trainou (Orléans forest) and on the summit of Puy-de-Dôme. They were optimized to measure continuously with high precision the main greenhouse gases : CO_2, CH_4, N_2O and SF_6. In July 2010, I installed the gas chromatograph at Puy-de-Dôme and the analysis of the past two years of measurements is presented here.

I used an approach with measurements of greenhouse gases and related trace gases to constrain the emissions of greenhouse gases at different scales. At a regional scale, I used the ^{222}Rn as an air mass tracer to quantify the monthly N_2O fluxes at Gif-sur-Yvette and Trainou. Annual N_2O emissions, derived from the atmospheric approach at Gif-sur-Yvette and Trainou are 0.34/0.51 and 0.52 g(N_2O) m^{-2} a^{-1}, respectively. I found a clear seasonal cycle of N_2O emissions with larger values in spring and summer, demonstrating the large contribution of agricultural emissions from fertilized soils. A correlation between annual N_2O fluxes and annual precipitations was observed at Gif-sur-Yvette.

At a local scale, I used carbon isotopes to estimate the fossil fuel CO_2 contribution. Measurements were performed during a campaign in winter 2010 in Paris. Atmospheric $^{14}CO_2$ measurements showed that 77 % of total CO_2 emissions are anthropogenic with a significant contribution of biospheric fluxes (23 %). Additionally, $^{13}CO_2$ analysis showed that natural gas and fuel combustion amounted to 70 % and 30 %, respectively, of fossil fuel emissions.

Keywords : atmospheric tracers, emission, ^{222}Rn, N_2O, CO_2 isotopes

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Bousquet, sans qui cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu. Merci pour toutes ces orientations scientifiques.

Martina, merci d'avoir été si souvent présente au cours de nombreuses discussions éclairées et de m'avoir prodigué ton soutien permanent tout au long de ses trois ans.

Je remercie également Michel Ramonet de m'avoir accueilli dans son équipe et tous les copains de l'équipe RAMCES pour ces nombreuses missions, la bonne ambiance, l'aide informatique et scientifique.

Merci à Aurélie, Jean-Marc et Mickael pour leurs accueils chaleureux à 1465 mètres d'altitude.

J'aimerais aussi remercier les membres de mon comité d'avoir consacré du temps à la lecture de ce manuscrit ainsi que d'être venus assiter à ma soutenance.

Sophie, merci de m'avoir fait rêver lors de tes escapades à vélo autour de la Bolivie, du Pérou, de l'Equateur et de la Colombie pendant ma rédaction. Merci aussi d'être revenue pour la fin de l'écriture...

Je remercie toute ma famille de m'avoir supporté (aux deux sens du terme) pendant ces trois ans.

Enfin, pour la joie et la bonne humeur qu'ils m'ont apportées, je remercie la joyeuse troupe de Jolan, Lélio, Esteban, Lilian et leurs parents Nico, Célia, Max, Hélène, Daminou et Elise. Bien sûr, un grand merci à Thomas, Pierrouve, la Gaufrette et Isa de toujours avoir été présents.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table des matières

Résumé III
Abstract IV
Remerciements V
Table des matières VI
Table des figures VIII
Liste des tableaux XI

Introduction **1**

1 La mesure des principaux gaz à effet de serre et des traceurs associés **11**
1 Description des chromatographes en phase gazeuse 14
1.1 Injection 14
1.2 Séparation 16
1.3 Détection 17
2 Stratégie de calibration et contrôle qualité 24
2.1 Calibration 24
2.2 Les changements d'échelles 25
2.3 Contrôle qualité 27
3 Mesure des isotopes du dioxyde de carbone 34
3.1 Le $^{13}CO_2$ 34
3.2 Le radiocarbone 35
4 La mesure du radon-222 37
4.1 La méthode du dépôt actif 37
4.2 La méthode du double filtre 39
5 Conclusion 40

2 Mesure des gaz à effet de serre au Puy-de-Dôme **41**
1 Présentation du site et de l'observatoire du Puy-de-Dôme 42
2 Installation du chromatographe en phase gazeuse 43
3 Variabilités synoptiques des concentrations 45
3.1 Conditions atmosphériques au sommet du Puy-de-Dôme 45
3.2 Présentation de la série temporelle des deux ans de mesure 46
3.3 Variabilités synoptiques à l'échelle journalière 49
3.4 Cycles diurnes moyens 49
3.5 Concentration des GES en fonction des régimes de vent 53
3.6 Conclusion 56

3 Estimation des émissions françaises du protoxyde d'azote **57**
1 Introduction 58
2 La méthode radon 60

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

3 Résumé des principaux résultats de l'article Lopez *et al.* [2012] 63
4 Article 67
5 Perspectives 79

4 Estimation de l'émission de CO_2 à Paris **81**
1 Introduction 83
2 Isotope- and tracer- based measurements of fossil fuel and biospheric carbon dioxide in Paris during winter 2010 88
2.1 Introduction 89
2.2 Methods 91
2.3 Results and discussion 95
2.4 Conclusion 107

Conclusion et perspectives **111**

Bibliographie **116**

Annexes **127**
1 Méthodes utilisées à Trainou et au Puy-de-Dôme 128
2 Programme d'inter-comparaison "cucumbers" 129
3 Le chalet du Puy-de-Dôme 130
4 Lignes de prélèvements 131
5 Evénévements survenus sur le GC du Puy-de-Dôme 132

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table des figures

1 Historique de concentrations atmosphériques en CO_2, CH_4, N_2O et deutérium : IPCC [2007] . . . 2
2 Répartition des émissions anthropiques de CO_2, CH_4 et N_2O par secteur à l'échelle mondiale (EDGAR 4.2) et de la France (EDGAR 4.2 et CITEPA). Les émissions nettes sont données en kilotonne (kt). . . . 5
3 Evolution du PRG global français entre 1990 et 2010 : CITEPA [2012] . . . 7
4 Sites de mesure de l'équipe RAMCES ou associés à l'équipe RAMCES . . . 8

1.1 Localisation des GC dont j'ai été responsable durant ma thèse : Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme . . . 13
1.2 Schéma du GC de Gif-sur-Yvette . . . 15
1.3 Chromatogrammes des pics de N_2O et SF_6 obtenus par l'injection d'un standard (bleu) et l'injection d'air ambiant (rouge) lors d'un épisode de forte concentration atmosphérique en SF_6. . . . 19
1.4 Interférences mesurées pendant deux jours à Gif-sur-Yvette entre le N_2O et le SF_6. . . . 20
1.5 Comparaison de la concentration en N_2O de différents cyclindres entre le MPI et le LSCE en fonction de la concentration en SF_6. La droite verticale noire indique une concentration en SF_6 de 12 ppt. . . . 22
1.6 Chromatogrammes typiques des détecteurs FID, ECD et RGD. . . . 23
1.7 Principe de calcul des concentrations des espèces gazeuses . . . 26
1.8 Résiduels des gaz cibles des trois GC au long terme. . . . 28
1.9 Résultats de la comparaison des cucumbers inter-2 entre le GC de Gif-sur-Yvette et celui de Trainou pour le CO_2, le CH_4, le N_2O et le SF_6. Les zones grises représentent les zones d'inter-comparaison recommandées par la WMO. 30
1.10 Comparaison des mesures continues horaires de CO_2 entre le GC (vert) et le NDIR (orange) et entre le GC et le CRDS (rouge). . . . 32
1.11 Chaînes de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 (Filippi [2000]) 38

2.1 Rose des vents au Puy-de-Dôme . . . 43
2.2 Hauteurs de la couche limite au Puy-de-Dôme estimées par l'ECMWF. La courbe verte (fit des maximums mensuels) souligne le cycle saisonnier de la hauteur de CLA. . . . 46
2.3 Concentrations en CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 au Puy-de-Dôme avec les MBLR associées ainsi que les mesures continues de l'activité du ^{222}Rn. . . . 47
2.4 Variations synoptiques des concentrations en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6, activité du ^{222}Rn, vitesses et directions du vent ainsi que les hauteurs de couche limite observées au Puy-de-Dôme pendant quatre jours des mois de janvier et juin 2011. . . . 50

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

2.5 Cycles diurnes du CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, ^{222}Rn et de la hauteur de couche limite atmosphérique au Puy-de-Dôme 51
2.6 Concentrations moyennes mesurées au sommet du Puy-de-Dôme en fonction des régimes de vent pour le CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 ainsi que les roses des vents saisonnières. Les données ont été selectionnées pour ne présenter que les mesures faites dans la couche limite atmosphérique. 54
2.7 Activités moyennes de ^{222}Rn mesurées au sommet du Puy-de-Dôme en fonction des régimes de vent dans la couche limite atmosphérique. 55

3.1 Estimation des émissions françaises de N_2O en kt : CITEPA [2012] 59
3.2 Emissions de N_2O (en rouge) et NO (en bleu) enregistrées pendant deux ans par chambres à flux posées dans des champs. Cette figure a été publiée par Laville *et al.* [2011] 59
3.3 Variabilités synoptiques du N_2O et du ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette 62
3.4 Corrélation observée par notre approche atmosphérique entre les précipitations annuelles et les flux de N_2O annuels à Gif-sur-Yvette 64
3.5 Flux annuels de N_2O estimés par le CITEPA et EDGAR 4.2 pour la France ainsi que par la méthode radon à Gif-sur-Yvette 64
3.6 Comparaison des mesures d'air ambiant de N_2O à Gif-sur-Yvette faites par le GC et le FTIR 79

4.1 Concentration en CO_2 atmosphérique à Gif-sur-Yvette. Points verts : moyenne journalière. Courbe orange : cycle saisonnier. Courbe rouge : tendance annuelle. 82
4.2 Les deux principaux régimes de masses d'air observés pendant la campagne MEGAPOLI. Les rétro-trajectoires ont été calculées avec FLEXPART (Stohl *et al.* [2007]). 87
4.3 The CO_2, CO and NO_x mole fractions at the LHVP, Plateau of Saclay (poS) and Trainou 180 m agl (TR3). Periods during which the air masses originate from the west are highlighted in yellow, and periods during which the air masses originate from the east are highlighted in grey. No colour is used for the days without a clear air mass origin. 96
4.4 Mean diurnal cycles of CO_2, CO and NO_x at the LHVP, Plateau of Saclay and Trainou sites for weekend and weekdays with the associated standard deviations. In the NO_x plot for the LHVP, the mean diurnal cycle of vehicle flow during the weekdays for the year 2010 in Ile-de-France is added in orange (DiRIF). 97
4.5 The CO_2, CO and NO_x diurnal cycles at the LHVP as a function of the air mass regime. The grey curves correspond to the continental regime, whereas the blue curves correspond to the oceanic regime. The vertical lines represent the standard deviation of the mean. 99
4.6 A comparison between the continuous measurements for CO_2 (in orange) and the data obtained using flask sampling (red crosses) at the LHVP site are presented for February 04, 2010 on the left axis. We added the background level of CO_2 as measured at Mace Head (Ireland), which is represented by the blue dotted lines. The figures for CO_2ff and CO_2bio, as derived from flask sampling, are represented on the right axis by the black and green curves, respectively. The left and right axes have the same CO_2 amplitude. 100

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

4.7 Top : Time series for $FFCO_2$ during the MEGAPOLI campaign calibrated using CO and NO_x as proxies. Periods during which the air masses originate from the west are highlighted in yellow, and periods during which the air masses originate from the west are highlighted in grey. No colour is attributed on the days without a clear air mass origin (see Figure 4.3). Bottom : Mean diurnal cycles of $FFCO_2$(CO) in black and $FFCO_2(NO_x)$ in red at the LHVP station from 15/01/2010 to 20/02/2010. 105
A.1 Présentation des différentes boucles d'inter-comparaisons inter-laboratoires 129
A.2 Schéma de l'intérieur du laboratoire du Puy-de-Dôme avec l'emplacement du GC, du dérouleur linéaire, de la mallette de prélèvements et de l'analyseur CRDS (Picarro) 130
A.3 Pièce conçue par le LaMP pour permettre l'entrée de la ligne de prélèvement dans l'axe du dérouleur linéaire ainsi que l'entrée de quatre autres lignes . 131

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Liste des tableaux

1 Caractéristiques des quatre principaux gaz à effet de serre (IPCC [2007]). . 6

1.1 Objectifs de reproductibilité instrumentale recommandés par le projet CHIOTTO et recommandations de la WMO sur la comparabilité inter-laboratoires. . . 13
1.2 Déroulement typique d'une méthode d'analyse du GC de Gif-sur-Yvette. Se reporter à la figure 1.2 pour la colonne paramètre. 14
1.3 Résumé des configurations et paramètres utilisés pour les GC de Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme. 16
1.4 Concentration en gaz des deux bouteilles servant à caractériser l'interférence entre le N_2O et le SF_6. 21
1.5 Concentrations des gaz étalons primaires laboratoire calibrés sur les échelles de la WMO, ainsi que les incertitudes typiques associées 25
1.6 Différence moyenne observée pour l'analyse du gaz cible entre l'ancienne et la nouvelle échelle à Trainou 27
1.7 Reproductibilité des trois GC sur le court/long terme (quelques jours/plusieurs années) et objectifs fixés par le projet CHIOTTO 29
1.8 Différences entre l'analyse des cucumbers inter-2 faites par le GC de Gif-sur-Yvette et celui du Puy-de-Dôme 30
1.9 Comparaisons entre flacons et mesures *in-situ* faites par les GC à Trainou (180 m) et au Puy-de-Dôme. Les valeurs exprimées correspondent aux flacons - GC (*in-situ*) 31
1.10 Différence moyenne et écart-type entre les mesures continues de CO_2 du GC et celles du NDIR, pour chaque niveau de la tour de Trainou, exprimés en ppm 33

2.1 Amplitudes observées des cycles diurnes saisonniers au Puy-de-Dôme. . . . 51

3.1 Flux de N_2O aux stations de Gif-sur-Yvette et Trainou calculés par la méthode radon (RTM) et estimés par les inventaires EDGAR 4.2 (année 2008) et CITEPA (année 2000) pour les départements de l'Essonne et du Loiret. Extraction d'EDGAR 4.2 de la valeur des émissions de N_2O pour le pixel respectif de chacune des deux stations. 65

4.1 Valeurs des signatures isotopiques en $\delta^{13}C$ en ‰ des combustibles fossiles trouvées par trois études. 85
4.2 Comparaison des rapports CO/CO_2ff et NOx/CO_2ff avec les inventaires d'émission. 85
4.3 Technologies, models, locations and accuracy of instruments for the analysed species with the respective measurement dates. 94
4.4 Average of CO_2, CO and NO_x mole fractions as a function of the air mass origin at the LHVP, Gif-sur-Yvette and Trainou sites. 98

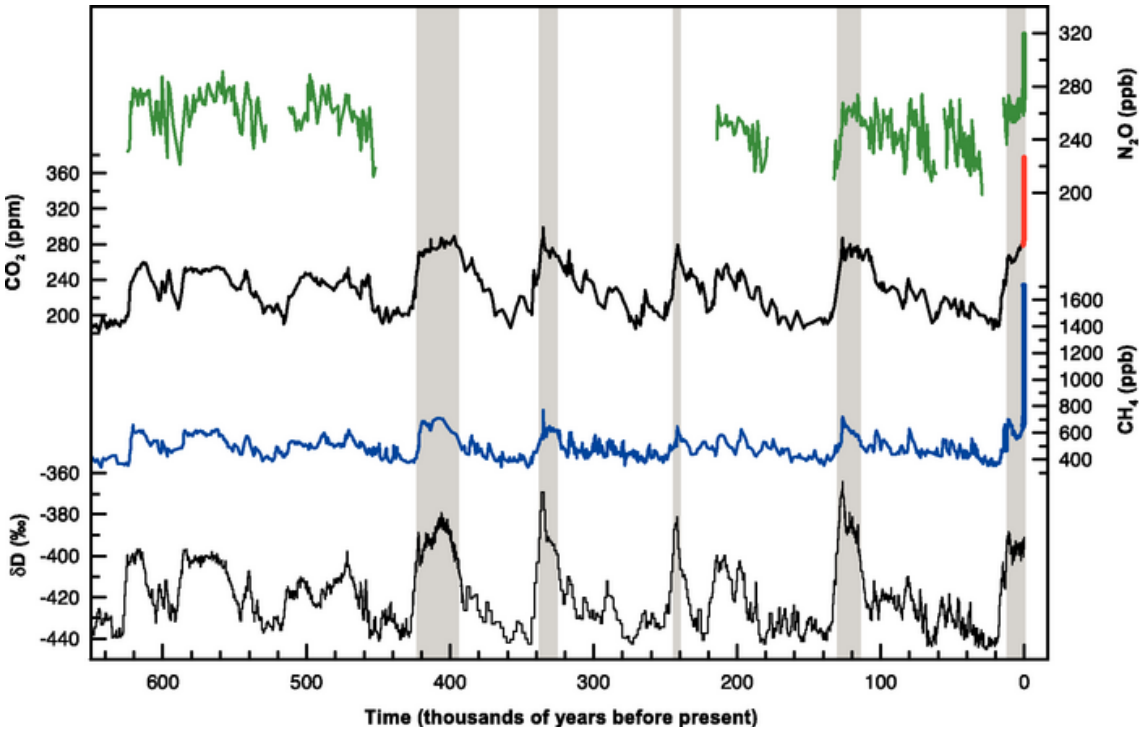
tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

4.5 CO_2ff and CO_2bio emissions with their respective contributions derived at the LHVP and at Jussieu. 101
4.6 R_{CO} and R_{NO_x} ratios with their respective coefficients of determination (r^2) for each sampled day and the corresponding values used for each regime. . 104
4.7 R_{CO} and R_{NO_x} ratios for the CITEPA, IER, EDGAR 4.2 and AirParif inventories. 106
4.8 CO_2 contribution estimates by different inventories for the three main emission sectors. From the emission values, we computed the ratios R_{CO} and R_{NO_x} by sectors. 108
A.1 Déroulement typique d'une méthode d'analyse du GC à Trainou. 128
A.2 Déroulement typique d'une méthode d'analyse du GC au Puy-de-Dôme. . . 128
A.3 Etapes d'installations et optimisations du GC au Puy-de-Dôme 132
A.4 Problèmes et solutions rencontrés sur le GC installé au Puy-de-Dôme . . . 132

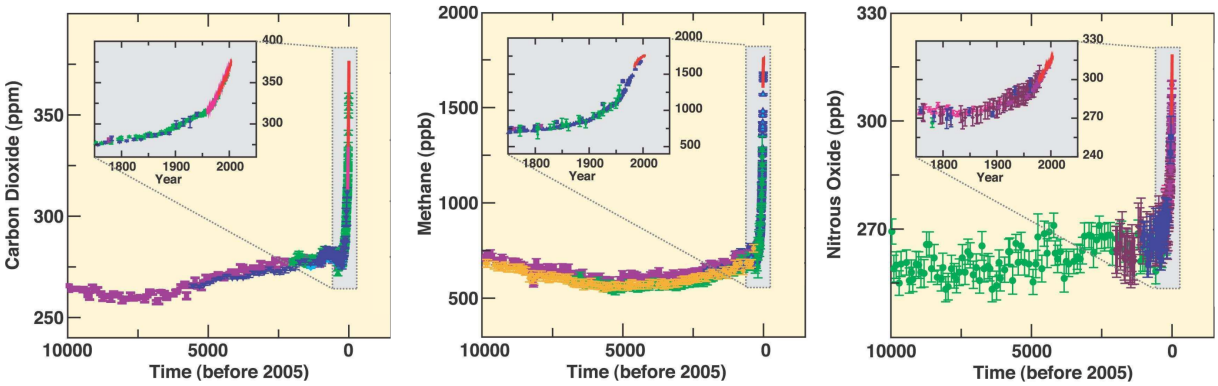
tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Introduction

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Concentrations atmosphériques de N_2O, CO_2, CH_4 et du deutérium depuis les 650 000 dernières années enregistrées à partir de carottes glaciaires



(b) Concentrations atmosphériques de CO_2, CH_4 et N_2O depuis les 10 000 dernières années et zoomées depuis l'ère pré-industrielle.

Figure 1 – *Historique de concentrations atmosphériques en CO_2, CH_4, N_2O et deutérium : IPCC [2007]*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Les gaz à effet de serre sont des gaz ayant la propriété physique d'absorber le rayonnement infrarouge terrestre puis de le réémettre dans toutes les directions sous forme d'énergie radiative. Ce phénomène naturel réchauffe les basses couches de l'atmosphère, c'est ce que l'on appelle l'effet de serre. Depuis la formation de la Terre, les concentrations atmosphériques en gaz à effet de serre (GES) ont continuellement évolué avec une variété d'échelle de temps allant d'un cycle diurne à plusieurs milliers d'années. Les cycles à l'échelle du millier d'années sont visibles sur la figure 1(a) présentant les concentrations des trois principaux gaz à effet de serre (CO_2, CH_4 et N_2O) et du deutérium (δD) depuis les 650 000 dernières années. Ces concentrations ont été retrouvées à partir de mesure faites dans des carottes glaciaires provenant de l'Antarctique. Les variations de concentrations de deutérium sont relatives aux variations locales de température et covarient avec les concentrations des trois autres gaz. Les bandes verticales grises indiquent les périodes chaudes inter-glaciaires. Si l'on zoome sur les 10 000 dernières années (figure 1(b)), on remarque une forte augmentation des concentrations atmosphériques de CO_2, CH_4 et N_2O à partir de 1750 : le début de l'ère industrielle marque le commencement de l'injection anthropique de ces gaz dans l'atmosphère. Ceci a conduit à une augmentation sans précédent de leur concentration atmosphérique depuis au moins 650 000 ans (figure 1). Il en résulte une double répercussion : d'une part une modification des cycles naturels de ces composés et d'autre part une augmentation rapide du forçage radiatif dans l'atmosphère. "L'Intergovernmental Panel on Climate Change" (IPCC) montre dans son rapport IPCC [2007] que cette augmentation du forçage radiatif terrestre est la conséquence des activités anthropiques et l'origine principale du réchauffement climatique observé depuis plus d'un siècle. Il montre par ailleurs que la température moyenne du globe a déjà augmenté de 0.7°C entre les années 1850-1899 et 2001-2005.

Le tableau 1 présente quelques caractéristiques des quatre principaux gaz à effet de serre additionnels à la vapeur d'eau. Le pouvoir de réchauffement global (PRG) est un indicateur calculé pour connaître l'effet radiatif d'un gaz sur 100 ans, comparativement au CO_2 pour lequel le PRG est égal à 1 par définition. Le Δ forçage radiatif représente quant à lui la contribution au forçage radiatif d'un gaz en 2005 (année référence dans le tableau 1) par rapport à l'ère pré-industrielle. Le CO_2 possède le plus petit des PRG des quatre principaux GES mais sa forte concentration atmosphérique fait de lui le principal gaz à effet de serre anthropique. Le forçage radiatif dû à l'augmentation de la concentration du CO_2 est plus de trois fois supérieur à celui du CH_4 et dix fois supérieur à celui du N_2O à 100 ans. La figure 2 permet d'évaluer les principaux secteurs d'activités contribuant aux émissions de CO_2, CH_4 et N_2O. Ces estimations sont présentées à l'échelle globale et de la France. Elles sont basées sur des inventaires d'émission scientifiques : EDGAR 4.2 (Olivier *et al.* [2001]; Olivier *et* Berdowsky [2001] dont l'année de référence est 2008) et le CITEPA (inventaire d'émission français : CITEPA [2012], dont l'année de référence est 2010). La notion d'inventaire sera décrite plus tard dans cette introduction.

Les secteurs d'émission des quatre gaz à effet de serre sont radicalement différents. Le dioxyde de carbone (CO_2) est principalement émis par les processus de combustion

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

d'énergies d'origine fossile (charbon, pétrole et gaz) et le changement d'utilisation des sols. Sa concentration entre l'ère pré-industrielle et 2005 a augmenté de 35 % et montre un taux d'accroissement annuel entre 1995 et 2005 de 1.9 ppm an^{-1}. Ses puits principaux sont dans la biosphère terrestre et dans les océans. Les puits naturels contribuent à absorber environ 55 % des émissions anthropiques de CO_2. Les flux nets de CO_2 sont faibles par rapport aux échanges naturels (processus de photosynthèse/respiration et dissolution dans l'océan) ce qui rend les cycles difficiles à détecter. A l'échelle française, la principale source reste la combustion d'énergie fossile. Par contre, le changement d'utilisation des sols est considéré comme un puits, estimé à 40 000 kt par le CITEPA.

Par rapport à l'ère pré-industrielle, la concentration de méthane (CH_4) en 2009 a augmenté de 143 %. Par contre, entre 1995 et 2005, sa concentration atmosphérique globale a été stable mais semble augmenter à nouveau depuis 2007. Son oxydation par les radicaux OH est son principal puits. Le sol, où le CH_4 peux être oxydé par des processus bactériologiques, représente un puits de 1 à 15 % (Born *et al.* [1990]). Son émission anthropique globale (63 % du total des émissions) est essentiellement due à l'élevage, aux décharges et aux fuites de gaz naturel lors de son transport puis de sa distribution. Cette répartition reste valable pour la France dans les estimations d'EDGAR 4.2. Par contre, le CITEPA prend en compte les améliorations faites depuis plusieurs années dans le réseau de distribution de gaz naturel français. La part des émissions par le secteur énergétique passe ainsi de 43 % à 5 %, ce qui illustre l'incertitude sur ces émissions.

La concentration atmosphérique du protoxyde d'azote (N_2O) a augmenté de 18 % entre 1750 et 2005. Son taux d'accroissement annuel était de 0.8 ppb an^{-1} entre 1995 et 2005. Sa disparition de l'atmosphère est essentiellement due à sa photo-dissociation dans la stratosphère. Ses émissions naturelles contribuent à 65 % des émissions totales de N_2O et proviennent des sols (déposition naturelle d'azote) ainsi que des océans, estuaires et rivières. L'émission de N_2O d'origine anthropique globale est principalement due au secteur agricole avec l'épandage d'engrais azoté sur les sols et à l'élevage. EDGAR 4.2 estime la même répartition au niveau français. Le CITEPA estime une moindre émission par le secteur industriel français, qui depuis quelques années a diminué ses émissions de N_2O grâce à l'introduction de catalyseurs dans les cheminées de rejet.

L'hexafluorure de soufre (SF_6) est un composé purement anthropique. Il est essentiellement utilisé comme isolant dans les transformateurs électriques et son émission provient de fuites. Entre 1995 et 2005, son taux d'accroissement annuel était de 0.21 ppt an^{-1}. Son puits est dans la haute atmosphère (mésosphère).

Pour limiter la hausse des températures induite par l'augmentation des concentrations atmosphériques en GES, les pays industrialisés ont signé en 1993 à Rio la "United Nations Framework Convention on Climate Change" (UNFCCC), visant à stabiliser leurs émissions entre 1990 et 2000. Cette convention a été renforcée par le protocole de Kyoto, signé en 1997 par 84 pays, entré en vigueur en 2005 et dont l'objectif était de réduire de 5 % les émissions des six principaux gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, les hydrofluorocarbures (HFC) et les perfluorocarbures (PFC)) par rapport au niveau d'émission de 1990.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

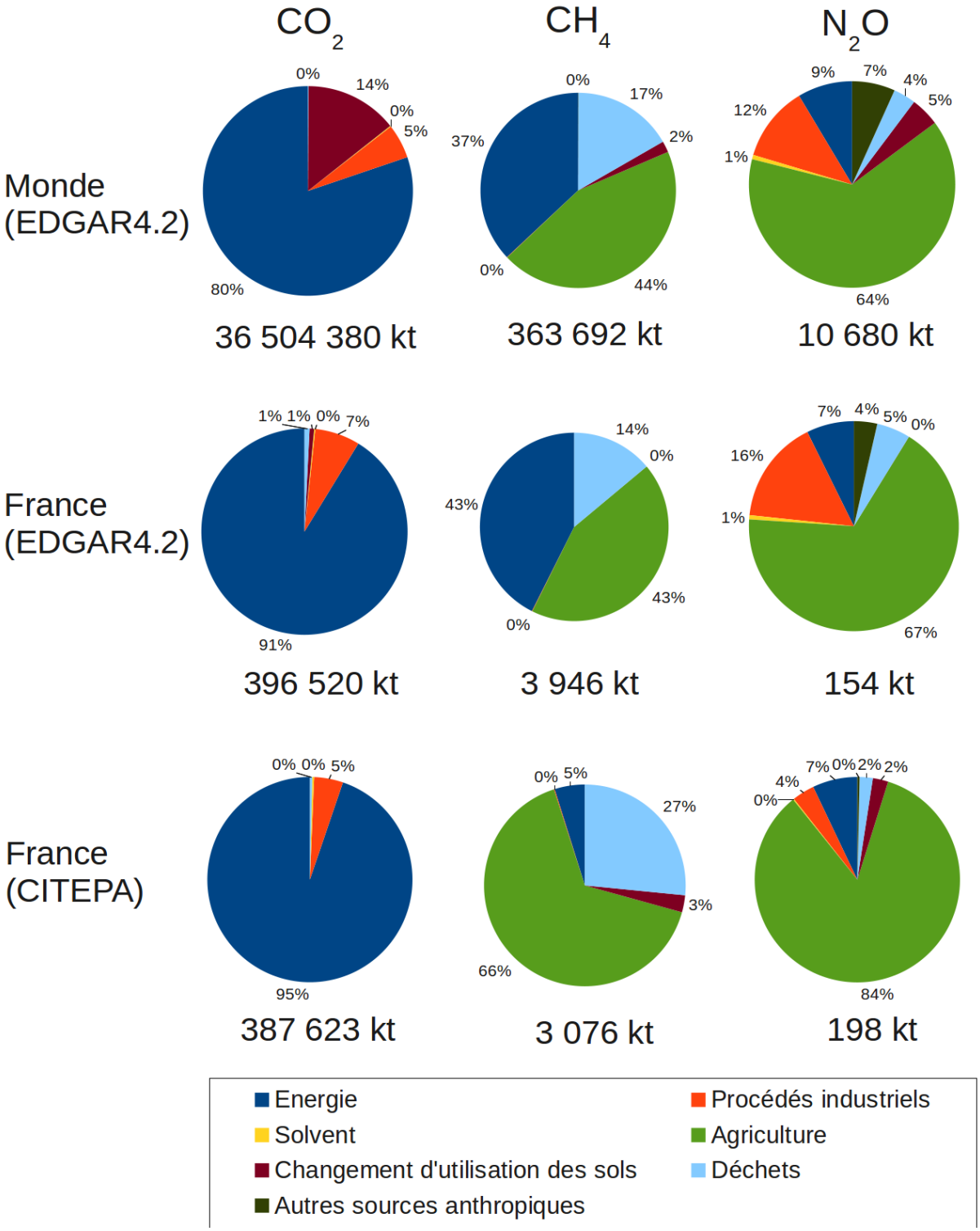


Figure 2 – *Répartition des émissions anthropiques de CO_2, CH_4 et N_2O par secteur à l'échelle mondiale (EDGAR 4.2) et de la France (EDGAR 4.2 et CITEPA). Les émissions nettes sont données en kilotonne (kt).*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1 – *Caractéristiques des quatre principaux gaz à effet de serre (IPCC [2007]).*

Espèce	CO_2	CH_4	N_2O	SF_6
Concentration en 1750	280 ppm	730 ppb	270 ppb	0 ppt
Concentration en 2005	379 ppm	1774 ppb	319 ppb	5.6 ppt
Durée de vie (ans)	100	12	114	800-3200
PRG à 100 ans	1	21	310	23900
Δ forçage radiatif (W m^{-2})	1.66 $\pm$ 0.17	0.48 $\pm$ 0.05	0.16 $\pm$ 0.02	0.017
Taux d'accroissement annuel moyen entre 1995 et 2005	1.9 ppm an^{-1}	< 1 ppb an^{-1}	0.8 ppb an^{-1}	0.21 ppt an^{-1}

Ainsi, l'Union Européenne s'est engagée à réduire de 8 % ses émissions de gaz à effet de serre, à l'horizon 2008-2012, par rapport à ses émissions de 1990. L'Union européenne a, de surcroît, adopté en 2008 le paquet Climat-Energie, visant entre autres à réduire les émissions de GES des 27 Etats membres de 20 % entre 1990 et 2020. Si l'Europe a, à peu près, respecté les engagements de Kyoto,ce n'est pas le cas à l'échelle mondiale. Une des difficultés est l'absence de ratification des USA, deuxième émetteur mondial après la Chine, devenue premier émetteur mondial en 2007.

Une autre difficulté majeure à l'application du protocole de Kyoto est la vérification des émissions de GES par une méthode fiable et transparente. Cette vérification est pour lors uniquement basée sur des méthodes statistiques : les inventaires d'émission. Ces inventaires répertorient toutes les sources d'émission connues (par exemple le trafic routier ou les cultures de riz) et associent à chacune de ces sources un facteur d'émission. Les facteurs d'émission sont calculés et publiés par l'IPCC : Eggleston [2006]. Ils permettent d'estimer les émissions gaz par gaz de chaque secteur (par exemple le secteur agricole ou industriel) puis en faisant la somme des émissions de chaque secteur, d'estimer les émissions nationales. La qualité des inventaires dépend fortement des facteurs d'émission, des incertitudes associées et de la rigueur de comptabilité des sources d'émissions. L'étude de Peylin *et al.* [2011] montre qu'en dépit d'une bonne connaissance des facteurs d'émission de CO_2 au Pays-Bas, l'estimation des émissions anthropiques de CO_2 diffère de près 40 % selon les inventaires. Ces différences proviennent principalement d'incohérences dans la définition et la répartition spatiale et temporelle des sources ainsi que du manque de données.

En France, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) est l'organisme chargé d'estimer et de communiquer les émissions nationales annuelles à l'UNFCCC depuis 1990. Dans le rapport de 2012 (CITEPA [2012]), le CITEPA a estimé que le PRG global des six gaz concernés par le protocole de Kyoto a diminué de 6.0 % en 2010 par rapport au niveau de 1990 (voir la figure 3). L'incertitude associée à cette estimation pour l'année 2010 est de 16.2 %. Cette incertitude est liée aux poids importants du N_2O (12 %) et du CH_4 (11 %) dans le PRG global de la France, dont les processus d'émission sont encore mal connus par rapport au CO_2. Ceci est visible sur la figure 2 : nous pouvons noter des différences significatives selon les inventaires

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

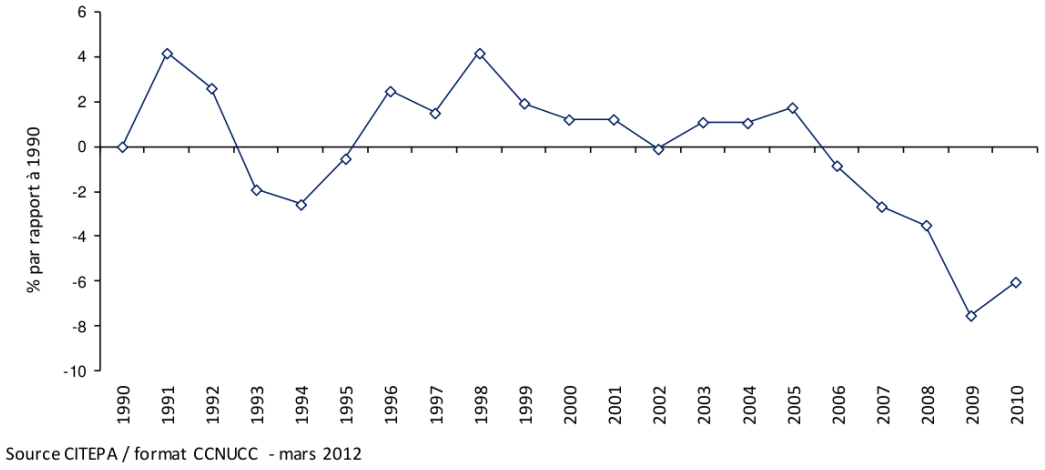


Figure 3 – *Evolution du PRG global français entre 1990 et 2010 : CITEPA [2012]*

(EDGAR 4.2 ou le CITEPA) tant au niveau des répartitions des secteurs d'émission que des émissions nettes du CH_4 et du N_2O en France. Il est alors important d'une part de pouvoir caractériser au mieux les cycles biogéochimiques des GES à des échelles régionales ou locales et d'autre part de disposer de moyens de vérifications indépendants des inventaires d'émission pour ces gaz.

Outre les inventaires d'émission qui agrègent des données pour produire un total d'émission à l'échelle nationale (approche montante), les émissions de GES peuvent être estimées à partir de méthodes dites descendantes soit en utilisant seulement des observations atmosphériques pour les échelles locales à régionales, soit en utilisant des modèles d'inversion pour les échelles régionales à globales. Les inversions atmosphériques combinent les observations de gaz à effet de serre avec des cartes d'émission *a priori* provenant d'inventaires et des modèles de chimie transport atmosphérique. Les concentrations simulées par le modèle de transport atmosphérique sont comparées aux observations. En fonction des différences observations/modèle, de nouvelles cartes d'émission sont estimées avec leurs incertitudes. Les inversions permettent d'estimer les flux à l'échelle globale ou continentale : Bousquet *et al.* [1999]; Gurney *et al.* [2002]; Chevallier *et al.* [2011] pour le CO_2, Bergamaschi *et al.* [2009]; Bousquet *et al.* [2011] pour le CH_4, Hirsch *et al.* [2006]; Corazza *et al.* [2011] pour le N_2O et Schulze *et al.* [2009] ont compilé le CO_2, CH_4 et N_2O. Cependant, les résultats sont dépendants de la qualité des observations, de la densité du réseau de mesure et des erreurs dans la modélisation du transport et de la chimie atmosphérique. Une étude de Masarie *et al.* [2011] montre qu'un biais dans les mesures de CO_2 de 1 ppm induit un biais linéaire dans les flux en Amérique du Nord de 68 ± 1 Tg C an^{-1}. Cette erreur correspond à environ 10 % du puits terrestre estimé aux Etats-Unis. Les modèles sont aussi sujets aux erreurs liées à la simulation imparfaite du transport et de la chimie atmosphérique : Rayner *et* Law [1999]; Stephens *et al.* [2007]; Geels *et al.* [2007]. Enfin, la densité du réseau de mesure est un élément déterminant pour la modélisation inverse. La faible densité actuelle de ce réseau reste un frein au développement de modèles à la méso-échelle (Fan *et al.* [1998]; Peylin *et al.* [2002]). L'utilisation de données satellites

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

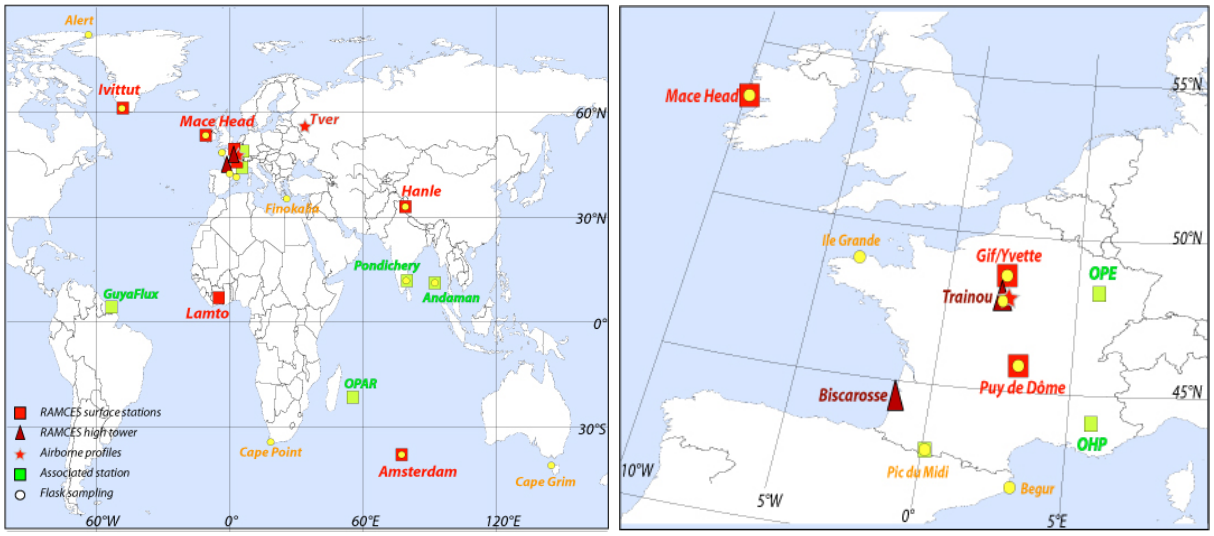


FIGURE 4 – *Sites de mesure de l'équipe RAMCES ou associés à l'équipe RAMCES*

contourne partiellement cette limite (Bergamaschi *et al.* [2009]; Chevallier *et al.* [2011]). Cependant, depuis plusieurs années un effort particulier a été fait pour développer les modèles méso-échelles. Ainsi, une étude de Broquet *et al.* [2011] a inversé les flux surfaciques de CO_2 européen à une échelle de 50*50 km. Ces approches sont actuellement en développement et sont encore très lourdes à mettre en œuvre compte tenu des moyens de calcul nécessaires. Or pour caractériser au mieux les cycles biogéochimiques des GES, et ainsi réduire les incertitudes sur les émissions, il est nécessaire d'avoir des estimations de flux à des échelles régionales. En ce sens, les méthodes descendantes, basées uniquement sur les observations offrent une alternative pertinente et efficace pour l'estimation des flux surfaciques aux échelles régionales à locales.

Les méthodes d'estimation de flux basées uniquement sur l'analyse des observations atmosphériques de GES utilisent, en les couplant aux GES, des traceurs atmosphériques tels que le radon (Biraud *et al.* [2000]; Schmidt *et al.* [2001]) et le SF_6 (Maiss *et al.* [1996]) employés comme traceurs de masse d'air. Les isotopes du CO_2 tels que le $^{14}CO_2$ peuvent aussi être utilisés comme traceurs de combustibles fossiles (Meijer *et al.* [1996]; Levin *et* Karstens [2007]). Un des avantages majeurs de l'utilisation de ces méthodes atmosphériques multigaz est de pouvoir s'affranchir de modèles de chimie-transport dans la mesure où les composés dont nous voulons estimer le flux et leurs traceurs sont soumis aux mêmes mécanismes de transport atmosphérique. L'approche multigaz permet aussi la vérification indépendante des flux communiqués par les inventaires d'émission. Enfin, elle permet une contrainte régionale, départementale ou locale des flux, apportant une meilleure connaissance des cycles bio-géochimiques des GES à ces échelles. Une des difficultés de ces approches est l'estimation de la région d'influence des données (Gloor *et al.* [2001]).

Pour contraindre les flux à différentes échelles en utilisant une approche multigaz, il est nécessaire de développer le réseau de mesure. La figure 4 montre la localisation des

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

stations de mesure in-situ gérées par le Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre (RAMCES) ou par des stations associées. Les stations de mesure effectuent soit des mesures continues (Lamto, Côte d'Ivoire), soit des prélèvements hebdomadaires de flacons (Cape Point, Afrique du Sud) soit une combinaison des deux (Hanle, Inde). Les prélèvements de flacons permettent de nous renseigner sur les tendances à long terme et les cycles saisonniers tout en ayant accès aux concentrations d'une grande panoplie de gaz. Les prélèvements de flacons se font généralement dans des sites non-pollués.

Lors de cette thèse, je me suis intéressé à l'estimation des flux de GES français à différentes échelles (régionale, départementale et locale) à partir d'approches descendantes utilisant uniquement les observations atmosphériques. J'ai pour cela utilisé les mesures faites à Gif-sur-Yvette, Trainou et au Puy-de-Dôme (figure 4). L'utilisation de ces trois sites de mesure présentent l'intérêt de pouvoir analyser l'air à des hauteurs différentes et ainsi d'avoir des zones de représentativité des mesures allant de l'échelle locale à l'échelle nationale. A Gif-sur-Yvette, les mesures sont faites sur un toit, à 7 mètres au dessus du sol. A Trainou, l'utilisation d'une tour de télécommunication permet d'analyser l'air à 5, 50, 100 et 180 mètres au dessus du sol. Enfin, la station du Puy-de-Dôme est située sur un volcan à 1465 mètres d'altitude. L'intérêt des mesures en hauteur est de pouvoir réduire l'influence des sources locales lors des analyses en étendant la zone d'influence de nos mesures (Gloor *et al.* [2001]). Les mesures faites à la station du Puy-de-Dôme reflètent les concentrations de fond françaises, de par son altitude et sa situation : au centre de la France, dans un environnement non pollué. Messager [2007] a montré en utilisant le modèle COMET (simulation du transport atmosphérique) que les mesures faites à 180 m sur le site de Trainou sont principalement influencées par les émissions régionales. Enfin, à Gif-sur-Yvette, les mesures se faisant proche du sol (7 m), elles sont représentatives des émissions locales à départementales.

Les premières mesures continues à haute précision de CO_2 atmosphérique ont débuté dans les années 1960 à Mauna Loa (Hawaï) par technologie NDIR [1]. Cette technologie (encore utilisée aujourd'hui) ne permet de détecter qu'une seule espèce gazeuse. Dans les années 1970, le développement de la chromatographie en phase gazeuse a permis la détection continue et simultanée du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 atmosphériques : Rasmussen *et* Khalil [1981]; Khalil *et* Rasmussen [1983]; Prinn *et al.* [1990]. Beaucoup d'efforts ont été entrepris depuis l'apparition de cette technologie pour constamment améliorer la précision des mesures. Ainsi sont nés des programmes d'inter-comparaisons, dirigés par la "World Meteorological Organization" (WMO) et fixant des objectifs d'inter-comparaisons pour chaque gaz. Ces recommandations prennent en compte d'une part la technologie existante et d'autre part les performances à atteindre pour traiter et interpréter correctement les signaux atmosphériques. Elles ont pour but de créer un réseau de mesure global cohérent : le "Global Atmosphere Watch" (GAW) :WMO-GAW [2009] et de motiver l'amélioration

1. Non Dispersive InfraRed spectroscopie

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

des techniques de mesure. Cependant, il n'existe pas à proprement parler de recommandation concernant la reproductibilité des mesures. En 2003, le projet Européen CHIOTTO, dont le but était d'équiper sept hautes tours pour la mesure des GES par chromatographie en phase gazeuse, a rédigé des recommandations sur la reproductibilité des mesures dans l'intention d'harmoniser les données. Dans cette thèse, les mesures de GES utilisées pour l'estimation de leurs émissions ont été faites par la technique de chromatographie en phase gazeuse.

L'objectif de ma thèse est d'estimer les flux de gaz à effet de serre pour des échelles locales à régionales en utilisant l'approche multigaz sur différents sites. Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le chapitre 1 est consacré à l'explication des principes de mesure des gaz à effet de serre faites par chromatographie en phase gazeuse à Gif-sur-Yvette, Trainou et au Puy-de-Dôme ainsi que les techniques de mesure des traceurs que j'ai utilisées, à savoir le radon et les isotopes atmosphériques du CO_2 : le $^{13}CO_2$ et le $^{14}CO_2$. Ayant installé un instrument pour la mesure des GES au Puy-de-Dôme, j'ai effectué une analyse détaillée des concentrations mesurées sur deux ans. Cette analyse constitue le chapitre 2 et montre la qualité des données enregistrées. L'utilisation du radon comme traceur a été appliquée pour l'estimationde flux régionaux dans le chapitre 3. J'ai estimé les flux de N_2O à partir des observations de Gif-sur-Yvette et de Trainou. Je détaille également dans ce chapitre le principe d'estimation des flux à partir des mesures radon. Les flux calculés par cette approche atmosphérique ont été comparés aux inventaires d'émission. Pour l'échelle locale, le chapitre 4 présente les résultats obtenus lors d'une campagne de mesures faite à Paris pendant l'hiver 2010. J'ai utilisé les mesures d'isotopes stables du CO_2 et de radiocarbone pour contraindre les émissions de CO_2 d'origine anthropique et biosphérique dans Paris. Encore une fois, les estimations obtenues ont été comparées aux inventaires d'émission. Les deux derniers chapitres sont organisés autour de deux articles, l'un publié (Lopez *et al.* [2012]), l'autre rédigé et qui sera soumis avant fin 2012.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Chapitre 1

La mesure des principaux gaz à effet de serre et des traceurs associés

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Dans cette première partie, je présente les instruments de mesure développés et utilisés au cours de ma thèse.

J'ai été responsable du bon fonctionnement et du contrôle qualité de trois chromatographes en phase gazeuse (GC), dont deux déjà installés sur sites (à Gif-sur-Yvette et Trainou) et le troisième que j'ai installé au Puy-de-Dôme. Ces derniers mesurent en continu et à haute précision les concentrations des quatre premiers gaz à effet de serre dans l'atmosphère et sont répartis en France selon une ligne nord-sud : Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme. La figure 1.1 montre la localisation de ces trois sites. Ces instruments de mesure sont des GC commerciaux Agilent (modèles 6890 et 6890N) permettant l'analyse des concentrations de dioxyde de carbone (CO_2), de méthane (CH_4), de protoxyde d'azote (N_2O) et d'hexafluorure de soufre (SF_6) dans l'atmosphère. Ils ont ensuite été modifiés et optimisés au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) de manière à atteindre les précisions requises par la WMO et ainsi être intégrés au réseau de mesure global des gaz à effet de serre (GES) : WMO-GAW [2009].

Le premier GC à avoir été opérationnel dans le Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre (équipe RAMCES) a été acheté et optimisé en 2000 au LSCE et décrit par Pépin *et al.* [2001]. Il est considéré comme notre GC de référence et fait du LSCE notre laboratoire central. Ce GC nous permet d'une part d'analyser l'air ambiant de Gif-sur-Yvette mais aussi de calibrer des cylindres (voir la partie 2.1) et d'analyser le contenu en air de flacons provenant de tous les sites de prélèvement RAMCES ou partenaires de l'équipe RAMCES : Schmidt *et al.* [2005]. Le deuxième GC a été installé à Trainou, dans la forêt d'Orléans en 2006 par Cyril Messager lors de sa thèse : Messager [2007]. Ce site est basé au pied d'une tour de TéléDiffusion de France (TDF) de 200 mètres de haut. L'avantage de ce site est de pouvoir utiliser l'infrastructure de la tour de manière à analyser alternativement l'air ambiant à trois hauteurs différentes : 50, 100 et 180 mètres. Au cours de ma thèse, j'ai aussi rajouté une quatrième ligne de prélèvement à 5 mètres de hauteur en septembre 2010. Enfin, j'ai installé le troisième GC au sommet du Puy-de-Dôme, dans les locaux de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC) en Juillet 2010. Ce GC avait été préalablement optimisé au LSCE par Shirley Legrand durant son stage de fin d'étude (Legrand [2009]) puis j'ai fini son optimisation durant l'année 2010 pour l'installer au Puy-de-Dôme.

En plus de l'analyse du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6, les GC de Gif-sur-Yvette et Trainou sont couplés à un deuxième GC : Peak Performer One (PP1, Peak Laboratories, LLC, California, USA) capable d'analyser le monoxyde de carbone (CO) et le di-hydrogène (H_2) avec la même résolution temporelle que les gaz cités précédemment. Ces couplages ont été réalisés à Gif-sur-Yvette puis Trainou respectivement en juin 2006 et septembre 2009 (Yver [2006] et Yver [2010]).

Des objectifs de reproductibilité des GC ont été recommandés par le project CHIOTTO

Tableau 1.1 – *Objectifs de reproductibilité instrumentale recommandés par le projet CHIOTTO et recommandations de la WMO sur la comparabilité inter-laboratoires.*

gaz	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppb)	N_2O (ppb)	SF_6 (ppt)	CO (ppb)	H_2 (ppb)
CHIOTTO	0.05	2.00	0.10	0.10	1.00	N/A
WMO	0.10	2.00	0.10	0.02	2.00	2.00

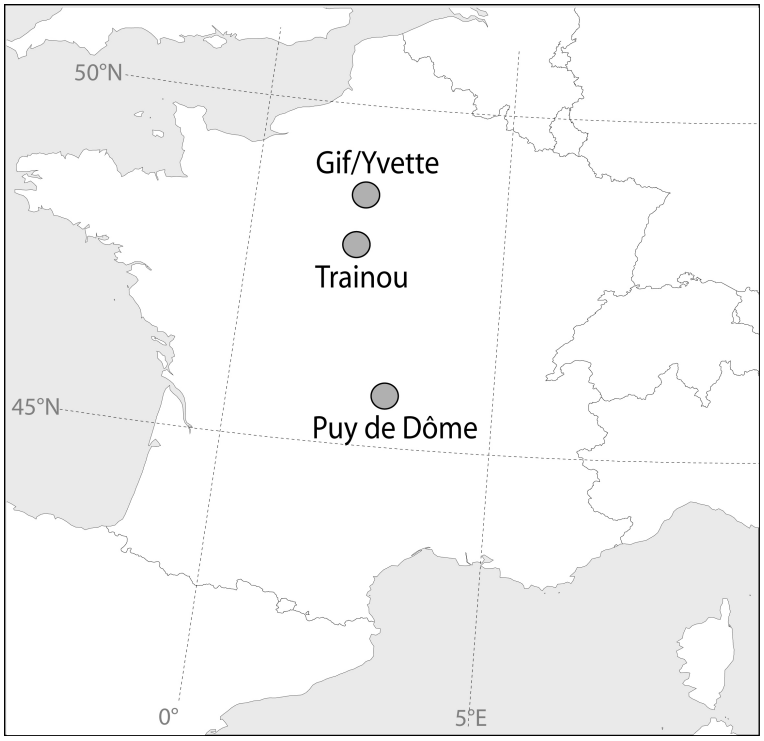


Figure 1.1 – *Localisation des GC dont j'ai été responsable durant ma thèse : Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme*

et sont résumés dans le tableau 1.1 (Messager [2007]; Vermeulen *et al.* [2005]). On notera que la mesure de l'H_2 n'est pas concernée par le projet CHIOTTO. Il existe aussi des recommandations de comparabilité inter-laboratoires rédigées par le "groupe expert" de la WMO (ref : WMO-GAW [2009], tableau 1.1). Ces objectifs de reproductibilité et d'inter-comparabilité sont calculés par rapport aux gradients de concentration observés et peuvent différer en fonction de l'hémisphère dans lequel sont faites les mesures. Ils prennent aussi en compte les possibilités instrumentales actuelles et permettent ainsi de pérenniser les mesures effectuées en vue de les intégrer à un réseau de mesure global. Durant mes trois années de thèse, j'ai ainsi porté une attention particulière à la reproductibilité des mesures en continu faites par les trois GC. Ce chapitre est dédié au principe de fonctionnement des trois GC, à la stratégie de calibration adoptée ainsi qu'aux performances atteintes par les instruments et leur mise en relation avec les objectifs du projet CHIOTTO et de la WMO. Je décrirai également le principe de mesure des traceurs atmosphériques que j'ai utilisés, à savoir le radon-222, le $^{13}CO_2$ et le $^{14}CO_2$.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

1 Description des chromatographes en phase gazeuse

Les trois chromatographes en phase gazeuse utilisés pendant ma thèse fonctionnent sur le même principe. Une partie des GC est dédiée à l'injection des échantillons gazeux à analyser, une autre à la séparation des espèces contenues dans le mélange gazeux et enfin une troisième à la détection des espèces qui nous intéressent (CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 avec en plus le CO et le H_2 pour les GC de Gif-sur-Yvette et Trainou). Ce système d'analyse est présenté schématiquement sur la figure 1.2. Le temps typique d'une analyse (appelé méthode) est de l'ordre de 5 à 6 minutes. Le tableau 1.2 décrit le déroulement d'une méthode d'analyse pour le GC de Gif-sur-Yvette. Les méthodes utilisées pour les GC de Trainou et du Puy-de-Dôme sont présentées en annexe 1. Ces méthodes ne diffèrent que par les temps et les pressions de consigne donnés respectivement aux vannes et aux gaz vecteur. Ces derniers sont optimisés en fonction des caractéristiques intrinsèques des instruments et de l'environnement dans lequel ils sont situés. Le tableau 1.3 résume les paramètres utilisés lors des analyses de CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, CO et H_2.

Tableau 1.2 – *Déroulement typique d'une méthode d'analyse du GC de Gif-sur-Yvette. Se reporter à la figure 1.2 pour la colonne paramètre.*

Temps (min)	Paramètre	Valeur	Commentaires
0.00	Aux 3	33.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
0.00	Aux 4	23.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4
0.00	Aux 5	3.0 psi	Consigne de pression pour l'échantillon
0.00	Valve ♯1	Off	Rinçage des boucles d'injection
0.00	Valve ♯3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
1.30	Aux 4	35.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4
1.30	Aux 5	0.0 psi	Consigne de pression pour l'échantillon
1.30	Valve ♯3	Off	Arrêt du rinçage à contre flux de la pré-colonne
2.20	Valve ♯1	On	Injection de l'échantillon
2.70	Valve ♯1	Off	Rinçage des boucles d'injection
3.57	Valve ♯4	On	Envoi de l'échantillon CO_2 vers le catalyseur
3.65	Aux 4	23.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4
3.65	Valve ♯3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
4.70	Aux 3	0.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
5.40	Valve ♯4	Off	Retour en position de la vanne du catalyseur

1.1 Injection

Avant chaque injection d'échantillon gazeux dans notre système d'analyse, l'air est séché. Ce séchage intervient d'une part pour répondre aux exigences de mesure de la WMO (la vapeur d'eau contenue dans l'air varie fortement d'un site à l'autre et au cours d'une journée, influençant les concentrations de gaz à l'état de trace) et d'autre part pour préserver l'instrument de la vapeur d'eau atmosphérique qui pourrait endommager les colonnes. Pour sécher les échantillons gazeux, nous les faisons circuler au travers d'un

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

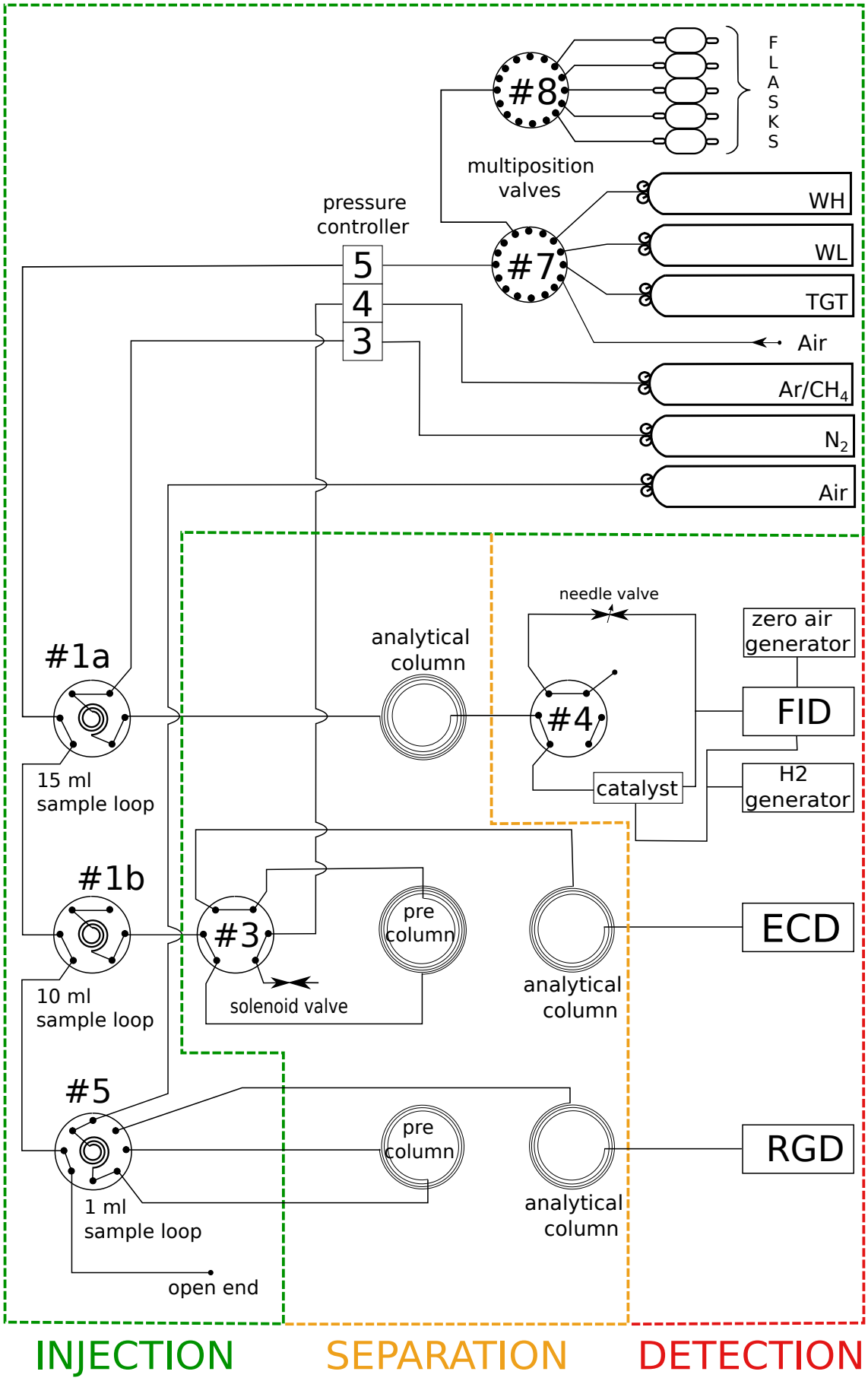


Figure 1.2 – *Schéma du GC de Gif-sur-Yvette*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1.3 – *Résumé des configurations et paramètres utilisés pour les GC de Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme.*

	CO_2 / CH_4 (FID)	N_2O / SF_6 (ECD)	CO / H_2 (RGD)
Gaz vecteur	Azote 5.0 100 ml min^{-1}	Ar/CH_4 80 ml min^{-1}	Air synthétique 16 ml min^{-1}
Boucles d'injection	15 ml	10 ml	1 ml
Temp. du four	80 °C	80 °C	106 °C
Pre-colonne		Hayesep-Q column 4'x3/16"SS, 80/100	Unibeads 1s column 30 1/4", 60/80
Colonne analytique	Hayesep-Q 12'x3/16"SS, 80/100	Hayesep-Q 6'x3/16"SS, 80/100	Molecular Sieve 5 Å 30 1/4"
Détecteur	FID : 300 °C Catalyseur : 390 °C H_2 : 100 ml min^{-1} Air : 400 ml min^{-1}	ECD : 395 °C	RGD : 265 °C

piège à froid : pièce en verre trempant dans un bain d'éthanol refroidi à -60 ° C par le biais d'un thermorégulateur permettant la condensation solide de la vapeur d'eau contenue dans l'échantillon.

Sur la figure 1.2, le système d'injection est délimité par les pointillés verts. Celui-ci est composé d'une vanne multipositions (♯7) 8 ou 16 voies permettant de sélectionner le type d'échantillon à analyser : air ambiant, bouteilles d'air comprimé et pour le chromatographe de Gif-sur-Yvette des flacons pressurisés (la vanne multipositions 16 voies ♯8 permet la sélection des flacons). L'air sec sélectionné par la vanne ♯7 est envoyé dans les boucles d'échantillonnages de 15, 10 et 1 ml disposées en série (figure 1.2). Le rôle de ces boucles est de contrôler précisément le volume de gaz injecté grâce au contrôleur de pression Aux 5. Avant chaque injection, les boucles sont rincées pendant environ une minute. Une fois le rinçage effectué,le contrôleur de pression Aux 5 est réglé à 0 psi et l'échantillon s'équilibre dans les boucles pendant environ une minute avec les conditions de pression et de température atmosphériques. En plus de contrôler le volume d'injection, ces boucles permettent de séparer l'échantillon pour l'injecter parallèlement vers les trois systèmes de séparations chromatographiques. Cette injection se fait au moyen de gaz vecteur circulant en surpression dans le système permettant de pousser l'échantillon gazeux équilibré vers les pré-colonnes et colonnes par le biais des vannes ♯1a, ♯1b et ♯5.

1.2 Séparation

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse consiste à faire migrer un mélange gazeux, entraîné par un gaz vecteur, dans des colonnes chromatographiques remplies avec un tamis moléculaire. Les molécules présentes dans le mélange gazeux vont alors éluer dans la colonne avec des vitesses dépendantes de leurs propriétés physico-chimiques (masse, taille, polarité, etc...) et seront donc séparées en sortie de colonne. Le temps de parcours de chaque molécule dans la colonne est appelé temps de rétention. Notre système de sépa-

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

ration (délimité en orange sur la figure 1.2) est composé de pré-colonnes (pour l'analyse du N_2O, SF_6, CO et H_2) et de colonnes analytiques toutes contenues dans un four maintenu à température constante (80 °C) de manière à accélérer l'élution. Les pré-colonnes sont placées en amont des colonnes. Elles permettent de séparer et d'éliminer du circuit d'analyse les espèces les plus lourdes en les rinçant à contre flux avec le gaz vecteur une fois que les espèces ciblées en sont sorties. Ceci permet d'améliorer la qualité de la détection, notamment en diminuant le bruit de fond des détecteurs. Les espèces sélectionnées en sortie de pré-colonne vont alors éluer et être séparées dans la colonne analytique toujours entraînées par le gaz vecteur avant d'être injectées dans les détecteurs.

1.3 Détection

Suivant les propriétés physico-chimiques de l'espèce à détecter, différents détecteurs sont utilisés (la partie détection est délimitée en rouge sur la figure 1.2). Le CO_2 et le CH_4 sont détectés par un détecteur à ionisation de flamme (FID), le N_2O et SF_6 par un détecteur à capture électronique (ECD) et enfin le CO et le H_2 par un détecteur de gaz réduit (RGD). Les sections suivantes sont consacrées aux principes de fonctionnement de chaque détecteur ainsi qu'à leur caractérisation.

Le FID

Le détecteur à ionisation de flamme est utilisé pour la détection du CO_2 et du CH_4 contenus dans nos échantillons gazeux. Il est constitué d'une flamme régulée à une température de 300 °C, alimentée par du di-hydrogène et de l'air purifié (appelé air zéro). La flamme est située entre deux électrodes et est capable d'ioniser les espèces organiques comme le méthane. Les ions produits lors de l'ionisation de l'espèce organique sont alors collectés aux électrodes, créant un courant. L'intensité de ce courant est directement proportionnelle à la concentration des espèces détectées. Le CO_2 étant inerte dans la flamme, il ne peut pas être détecté par le FID. C'est pourquoi nous pouvons observer sur la figure 1.2 la présence d'un catalyseur en nickel en amont du détecteur. Celui-ci est chauffé à 390 °C permettant ainsi de convertir le CO_2 en CH_4 au travers de la réaction 1.1 dont le rendement, avec notre configuration et nos gammes de concentrations, est compris entre 90 et 100 %. Le CO_2 transformé en CH_4 peut ainsi être détecté par le FID.

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{1.1}$$

Il est reconnu que ce type de détecteur répond linéairement aux concentrations, c'est-à-dire que le courant mesuré lors de l'ionisation des espèces injectées est directement proportionnel à leurs concentrations. J'ai vérifié la linéarité du FID du GC de Gif-sur-Yvette en analysant six bouteilles dont les concentrations en CO_2 nous ont été communiquées par la "National Oceanic and Atmospheric Administration" (NOAA) et sont comprises entre 335.53 ppm et 456.09 ppm. Le coefficient de corrélation r^2 provenant de la régression

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

linéaire entre les valeurs données par la NOAA et les données brutes provenant du GC est égal à 1, confirmant la linéarité du détecteur. Le CO_2 étant transformé en CH_4 pour sa détection, j'ai rajouté trois points à cette dernière régression linéaire, correspondant à l'analyse en CH_4 de trois bouteilles ayant été calibrées par la NOAA et dont les concentrations sont comprises entre 1634.49 ppb et 2081.02 ppb. Le coefficient de corrélation reste toujours égal à 1, montrant la linéarité de la réponse du FID face à une gamme de concentration en CO_2 et CH_4 allant de 1.63 ppm à 460.88 ppm. De plus, pour le CO_2, le coefficient directeur de la régression linéaire des concentrations communiquées par la NOAA en fonction des valeurs calculées par le GC moins celles de la NOAA est proche de 0 (-4.2 10^{-4}) avec un résidu moyen de -0.02 ppm attestant d'un calcul correct des concentrations.

Le ECD

Le détecteur à capture électronique est utilisé pour la détection d'espèces électrophiles, dans notre cas le N_2O et le SF_6. Le détecteur du GC à Gif-sur-Yvette est un ECD, tandis que ceux de Trainou et du Puy-de-Dôme sont des μECD. Ces deux types de détecteurs fonctionnent exactement de la même manière : ils sont constitués d'une cellule plaquée avec du ^{63}Ni située entre deux électrodes. Le ^{63}Ni est un élément radioactif, émetteur de particules β. Lorsque ces particules β rencontrent les molécules du gaz vecteur (mélange constitué à 95 % de méthane et 5 % d'argon) circulant en permanence dans le détecteur et de manière régulée, il y a libération d'électrons libres, recueillis au niveau des électrodes grâce à une tension régulée en fréquence créant ainsi un courant. La fréquence de pulsation de la tension aux bornes des électrodes est choisie de manière à ce que ce courant reste constant. Lorsqu'une espèce électro-acceptrice entre dans la cellule, elle va capturer des électrons libres, modifiant le courant reçu par les électrodes. Un système d'asservissement va alors augmenter la fréquence de pulsation de la tension appliquée aux bornes des électrodes de manière à garder le courant constant. L'enregistrement de la fréquence de pulsation nous permet de détecter les espèces arrivant dans le détecteur.

La mesure du N_2O et du SF_6 par les détecteurs à capture électronique pose trois difficultés. La première vient du fait que contrairement au détecteur FID, il ne possède pas une réponse linéaire face aux concentrations en N_2O (il reste linéaire pour le SF_6 dans les gammes de concentration atmosphérique). Cependant, l'article de Schmidt *et al.* [2001] montre que cette non-linéarité peut être corrigée en utilisant une régression linéaire dans une gamme de concentration en N_2O allant de 250 à 400 ppb ce qui inclut les valeurs de concentration atmosphérique du N_2O. Cette linéarité a été quantifiée pour chacun des ECD et μECD par Yver [2006] pour Gif-sur-Yvette, Messager [2007] pour Trainou et enfin Legrand [2009] pour le Puy-de-Dôme. Ces quantifications ont été effectuées en suivant le même protocole expérimental : analyse d'un mélange provenant de la dilution entre une bouteille contenant du N_2O et du CH_4 en concentrations connues avec une bouteille sans N_2O et sans CH_4. Le pourcentage de dilution est connu précisément par le biais de l'analyse

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

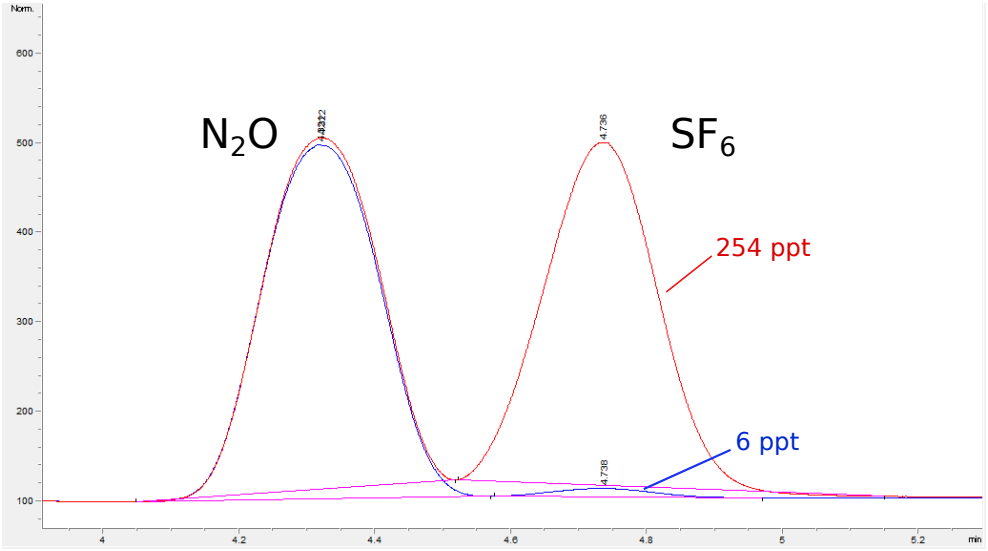


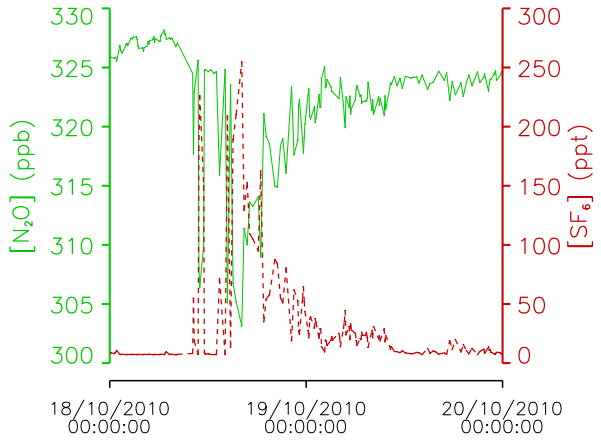
FIGURE 1.3 – *Chromatogrammes des pics de N_2O et SF_6 obtenus par l'injection d'un standard (bleu) et l'injection d'air ambiant (rouge) lors d'un épisode de forte concentration atmosphérique en SF_6.*

du méthane dans la mesure où la réponse du FID est linéaire. Le coefficient directeur γ de la régression linéaire entre [$N_2O_{mesuré}$] - [$N_2O_{calculé}$] et [$N_2O_{mesuré}$] appliqué pour des concentrations de N_2O comprises entre 250 et 400 ppb permet de corriger les données mesurées grâce à l'équation 1.2, où γ est égal à -0.16 pour le ECD de Gif-sur-Yvette et -0.07 pour les μECD à Trainou et au Puy-de-Dôme. Cependant, ces facteurs ne sont pas pris en compte pour le calcul des concentrations dans la mesure où nous utilisons une stratégie de calibration basée sur l'analyse de deux standards (voir la section 2.1 de ce chapitre).

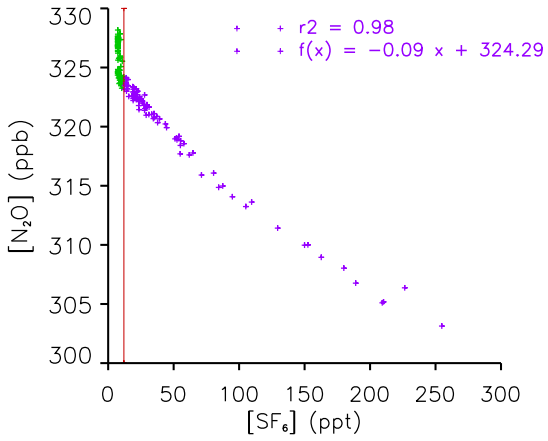
$$[N_2O_{cor.linéarité}] = \gamma([N_2O_{mesuré}] - [N_2O_{référence}]) + [N_2O_{mesuré}] \tag{1.2}$$

La seconde difficulté vient du phénomène de coélution du N_2O avec le CO_2. Ces deux espèces ayant la même masse moléculaire, elles possèdent le même temps de rétention et arrivent en même temps dans le détecteur. Le CO_2 perturbe la mesure du N_2O puisque lors de l'ionisation du N_2O par les électrons libres, il y a création d'ions O^- qui réagissent avec le CO_2 pour former des ions stables. Ces ions stables interagissent à leur tour avec les électrons libres, faussant la mesure du N_2O. Une manière de corriger les données est d'analyser plusieurs fois l'air d'une bouteille contenant du CO_2 et du N_2O, l'air passant au travers d'un piège rempli d'ascarite comme décrit par Schmidt *et al.* [2001] ainsi que Messager [2007]. L'ascarite, piégeant le CO_2, va perdre de son efficacité en se saturant au fur et à mesure des analyses successives de la bouteille, la concentration de N_2O restant, quant à elle, constante. La relation entre la concentration de CO_2 et celle de N_2O étant linéaire, la correction des données s'effectue en utilisant l'équation 1.3, où [N_2O_{ref}] représente la concentration en N_2O de la bouteille utilisée pour ce test, [N_2O_{mes}]

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Concentration atmosphérique en N_2O (vert) et SF_6 (rouge).



(b) Graphique des concentrations atmosphériques de N_2O en fonction de celle du SF_6.

FIGURE 1.4 – *Interférences mesurées pendant deux jours à Gif-sur-Yvette entre le N_2O et le SF_6.*

et $[CO_{2mes}]$ les concentrations respectives en N_2O et CO_2 mesurées par le détecteur.

$$[N_2O_{mes}] = \alpha[CO_{2mes}] + [N_2O_{ref}] \tag{1.3}$$

D'après Yver [2006], Messager [2007] et Legrand [2009], les coefficients directeurs α valent respectivement 1.0 10^{-3}, 0.3 10^{-3} et 5.5 10^{-3} ppb (N_2O)/ppm (CO_2) à Gif-sur-Yvette, Trainou et au Puy-de-Dôme. Au vu de la précision de la mesure de N_2O par les ECD (de l'ordre de 0.3 ppb) et des variations inter-annuelles de CO_2 (de l'ordre de la centaine de ppm), nous ne tiendrons pas compte de cette correction pour les détecteurs de Gif-sur-Yvette et Trainou, où la correction maximale est respectivement de 0.12 et 0.024 ppb. Par contre, cette correction est à prendre en compte pour le détecteur du Puy-de-Dôme puisque la correction maximale à apporter est 0.33 ppb.

La dernière difficulté dans la mesure du N_2O provient d'une interférence entre ce dernier et la mesure du SF_6. Cette interférence découle d'une mauvaise séparation entre le pic chromatographique (voir la fin de cette section) du N_2O et celui du SF_6 et apparaît lorsque nous enregistrons des fortes concentrations en SF_6. La concentration moyenne de SF_6 observée à Gif-sur-Yvette en 2010 était de 7.9 ppt, mais quelquefois, il apparaît que ces concentrations dépassent la centaine de ppt. Ce problème de séparation est illustré sur la figure 1.3. J'y ai superposé le chromatogramme de l'analyse d'une bouteille contenant du N_2O et du SF_6 aux concentrations respectives de 316.54 ppb et 6.02 ppt (en bleu) avec une injection d'air ambiant à Gif-sur-Yvette (en rouge) dont les concentrations calculées sont respectivement de 303.13 ppb et 254.18 ppt. On comprend dès lors que les concentrations en N_2O calculées lors de l'apparition d'un fort pic chromatographique de SF_6 sont artificielles dans la mesure où les concentrations minimales en N_2O mesurées à Gif-sur-Yvette ces 10 dernières années se situent autour de 316 ppb. Ce problème apparaît principalement sur le site de Gif-sur-Yvette où est présente une source locale de SF_6.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1.4 – *Concentration en gaz des deux bouteilles servant à caractériser l'interférence entre le N_2O et le SF_6.*

Bouteille	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppb)	N_2O (ppb)	SF_6 (ppt)
1	400	2600	320	50
2	400	0	320	0

Entre 2004 et 2011, nous avons dû invalider 3.9 % des mesures atmosphériques de N_2O à Gif-sur-Yvette à cause de fortes émissions locales de SF_6.

J'ai voulu savoir s'il était possible de corriger les mesures invalidées de N_2O. Pour cela, j'ai choisi deux jours avec des concentrations en SF_6 allant jusqu'à 280 ppt (voir la figure 1.4). L'influence des concentrations en SF_6 sur les concentrations en N_2O est nettement visible sur la figure 1.4(a). En étudiant le graphique des concentrations atmosphériques de N_2O en fonction de celles du SF_6 pendant ces deux jours (figure 1.4(b)), on observe que l'interférence apparaît pour des concentrations en SF_6 supérieures à 12 ppt (nommé ici seuil d'interférence). Pour les concentrations en SF_6 supérieures au seuil d'interférence, on remarque que les deux espèces sont anticorrélées avec un facteur de corrélation r^2=0.98 malgré les variations atmosphériques en N_2O. Pour s'affranchir des variations atmosphériques en N_2O, j'ai aussi comparé les résultats d'analyse de deux jeux de bouteilles de référence, l'un servant à l'Observatoire Pérenne de l' Environnement (OPE : voir la figure 4, pourvu d'un analyseur N_2O à technologie ICOS [1]) et l'autre servant au LSCE (pour analyseur de N_2O par technologie FTIR [2]). Ces bouteilles ont été calibrées au Max Planck Institute (MPI - Jena, Allemagne) par un GC optimisé pour la mesure du N_2O et dépourvu d'interférence avec le SF_6. Nous avons ensuite analysé ces cylindres avec notre GC (au LSCE) et avons comparé nos résultats avec ceux du MPI en fonction de la concentration en SF_6. Cette comparaison est visible sur la figure 1.5 où l'on observe, comme pour l'analyse décrite précédemment, que nous sous-estimons les valeurs de N_2O lorsque la concentration en SF_6 dépasse les 12 ppt. Ces études permettent de montrer qu'il sera par la suite possible de corriger les données invalidées puisque ces interférences paraissent linéaires.

Pour caractériser précisément cette interférence et pouvoir corriger les anciennes données, j'ai mis au point un protocole consistant à analyser au GC la dilution de deux bouteilles d'air comprimé dont les concentrations en gaz sont données dans le tableau 1.4. Pour des questions de robustesse, nous ne corrigerons que les données pour lesquelles les concentrations en SF_6 sont inférieures à 50 ppt (problème de linéarité du détecteur). L'analyse chromatographique de la dilution entre les bouteilles 1 et 2 permet alors d'étudier l'influence du pic de SF_6 sur celui du N_2O pour une gamme en concentration en SF_6 allant de 0 à 50 ppt. Grâce à la réponse linéaire du FID, nous nous servons du CH_4 pour connaître le facteur de dilution des deux bouteilles. Nous avons choisi de garder la concentration en CO_2 et N_2O égale dans les deux bouteilles.

1. Integrated Cavity Output Spectroscopy
2. Fourier Transformed InfraRed spectroscopy

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

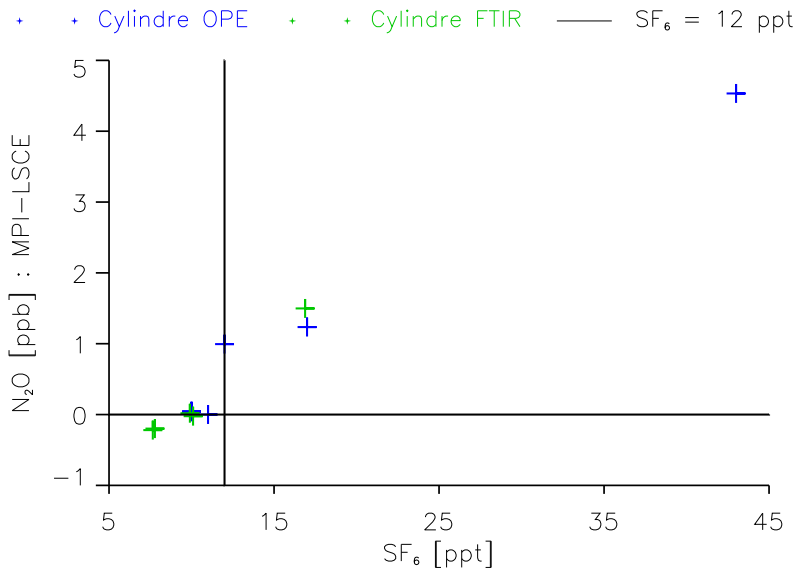


FIGURE 1.5 – *Comparaison de la concentration en N_2O de différents cyclindres entre le MPI et le LSCE en fonction de la concentration en SF_6. La droite verticale noire indique une concentration en SF_6 de 12 ppt.*

Le RGD

Le détecteur de gaz réduit fonctionne en deux étapes. Une fois la séparation du CO et de l'H_2 effectuée par la colonne chromatographique, les espèces passent au travers d'un lit d'oxyde de mercure (HgO) chauffé à 265 °C et vont réduire l'oxyde de mercure en vapeur de mercure selon les réactions 1.4 et 1.5. La seconde étape consiste à détecter la vapeur de mercure formée lors des réactions 1.4 et 1.5. Pour cela, la vapeur de mercure est conduite devant une lampe UV pour une mesure de sa concentration par absorption à une longueur d'onde de 245 nm.

$$H_2 + HgO \rightarrow H_2O + Hg_{(vapeur)} \tag{1.4}$$

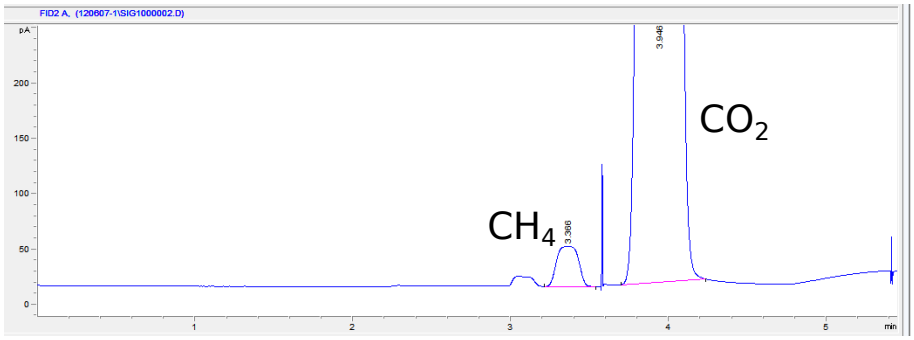
$$CO + HgO \rightarrow CO_2 + Hg_{(vapeur)} \tag{1.5}$$

Ce détecteur n'est pas non plus linéaire face aux concentrations de CO et H_2. Ceci vient du fait que les réactions 1.4 et 1.5 se font sur une interface gaz-solide entraînant des phénomènes de non-linéarité. La correction de la non-linéarité est décrite dans la thèse de Camille Yver (Yver [2010]) et est prise en compte par l'utilisation d'un polynôme du troisième degré.

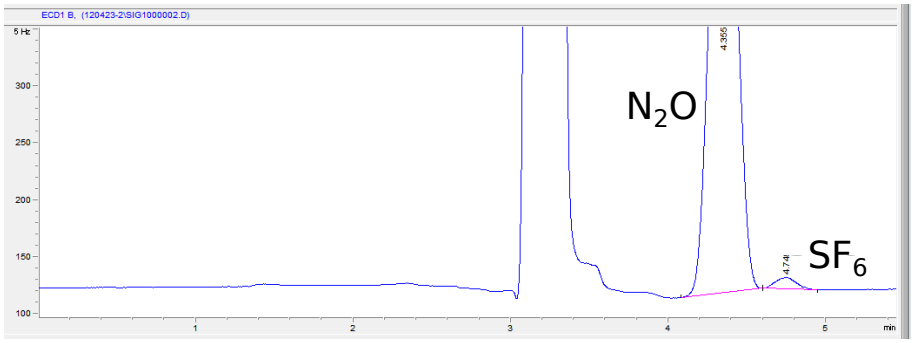
Les chromatogrammes

Les signaux enregistrés par les détecteurs forment des chromatogrammes, c'est à dire la courbe de l'unité de mesure du détecteur en fonction du temps. La détection d'une espèce se présente donc sous la forme d'un pic sur le chromatogramme. En fonction du temps de rétention connue de chaque espèce, il est possible d'attribuer à chaque pic une espèce. La figure 1.6 montre des chromatogrammes typiques de chaque détecteur. La quantification

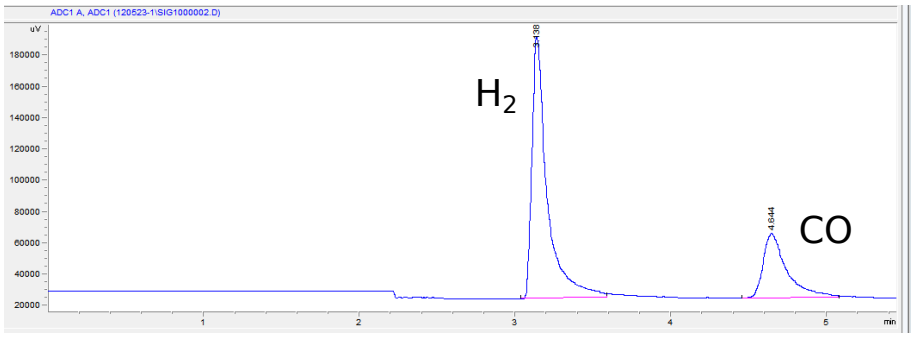
tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Chromatogramme typique du détecteur FID (CO_2 et CH_4)



(b) Chromatogramme typique du détecteur ECD (N_2O et SF_6)



(c) Chromatogramme typique du détecteur RGD (CO et H_2)

FIGURE 1.6 – *Chromatogrammes typiques des détecteurs FID, ECD et RGD.*

du CO_2, CH_4, N_2O et CO se fait en utilisant l'aire des pics chromatographiques tandis que pour le SF_6 et l'H_2, nous utilisons la hauteur des pics. Ce choix s'explique de manière empirique de façon à obtenir les meilleures reproductibilités possibles. Le calcul de l'aire ou de la hauteur des pics se fait automatiquement par le logiciel Chemstation (fourni par Agilent).

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

2 Stratégie de calibration et contrôle qualité

2.1 Calibration

Comme vu au chapitre 1.3, les chromatogrammes ne nous renseignent pas directement sur la concentration des espèces présentes dans les échantillons analysés. Pour calculer leur concentration, nous utilisons deux jeux de standards comportant chacun trois bouteilles d'air comprimé (40 L remplies à 180 bars) contenant du CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 et CO.

Le premier jeu de standards contient des bouteilles d'air comprimé calibrées sur l'échelle de la WMO (Zhao *et* Tans [2006]; Hall *et al.* [2007]; Dlugokencky *et al.* [2005]; Novelli *et al.* [1994]) et fournies par l'ESRL/GDM [3] de la NOAA. Elles servent de référence et nous les appelons gaz étalons primaires laboratoire. Ces étalons primaires restent en permanence connectés au GC de Gif-sur-Yvette. Pour préserver la durée de vie de ces standards primaires, nous utilisons au quotidien le second jeu de bouteilles d'air comprimé se composant de cylindres préparés par la société Deuste Steininger (Prüfgase Druckgasarmaturen, D-69242 Mühlhausen, Allemagne). Ces cylindres sont appelés gaz étalons secondaires et sont calibrés contre notre échelle primaire laboratoire. Nous recalibrons régulièrement(typiquement tous les trois mois) les étalons secondaires avec les étalons primaires pour détecter les éventuelles dérives provenant des bouteilles. La concentration en gaz des deux jeux de standards couvrent la gamme des concentrations atmosphériques afin de corriger au mieux les non-linéarités des détecteurs. La durée de vie de nos étalons secondaires est d'environ un an et demi. Le tableau 1.5 indique les concentrations des gaz étalons primaires laboratoire, l'échelle de la WMO actuelle utilisée ainsi que les incertitudes associées. Pour des raisons historiques (couplage du PP1 en 2006 à Gif-sur-Yvette et 2009 à Trainou), l'hydrogène n'est présent ni dans nos étalons primaires ni dans nos étalons secondaires, on remarquera ainsi que le H_2 n'apparaît pas dans le tableau 1.5. Ce dernier est aussi calibré selon l'échelle de la WMO mais les étalons primaires laboratoire sont fournis par le Max-Planck-Institute for Biogeochemistry à Jena (Allemagne). Nous ne traiterons pas dans cette thèse de la stratégie de calibration de l'hydrogène, qui est différente des cinq autres gaz. Cependant, nous pourrons nous reporter à la thèse de Camille Yver (Yver [2010]) pour plus de détails concernant la calibration du H_2.

La détermination quotidienne en concentration des échantillons s'effectue au moyen de deux étalons secondaires injectés à la suite toutes les 30 à 45 minutes. Un des étalons possède des concentrations hautes, on le nomme working high (WH) tandis que l'autre étalon, le working low (WL), possède des concentrations faibles. La fréquence d'analyse de ces standards a été choisie de manière à optimiser le ratio entre la précision de l'instrument (correction de la dérive instrumentale) et la fréquence d'analyse des échantillons gazeux. Ces tests sont décrits dans la thèse de Cyril Messager (Messager [2007]). Ainsi une séquence typique d'analyse se présente sous la forme : WH-WL-Ei-WH-WL avec Ei

3. Earth System Research Laboratory/Global Monitoring Division : http ://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccl/index.html

Tableau 1.5 – *Concentrations des gaz étalons primaires laboratoire calibrés sur les échelles de la WMO, ainsi que les incertitudes typiques associées*

Num de bouteille	CA07491	CA07583	CA07429	Echelle WMO	Incertitudes
CO_2 (ppm)	460.88	340.39	375.12	WMO CO2 X2007	0.02
CH_4 (ppb)	2081.02	1634.49	1816.10	WMO CH4 X2004	0.75
N_2O (ppb)	339.90	301.95	320.11	WMO N2O X2006A	0.10
SF_6 (ppt)	10.10	6.13	8.36	WMO SF6 X2006	0.03
CO (ppb)	595.42	41.33	162.42	WMO CO X2004	0.60

le nombre d'échantillons injectés variant de 4 à 7.

La calibration d'un échantillon revient à trouver le coefficient de proportionnalité entre l'aire ou la hauteur du pic chromatographique de l'échantillon et ceux des pics des standards. La figure 1.7 présente le principe de calcul en concentration des échantillons basé sur l'utilisation de deux standards. La première étape du calcul consiste à prendre en compte la dérive temporelle des détecteurs, supposée linéaire dans le temps. Pour cela, nous interpolons linéairement les réponses des détecteurs entre deux injections de standards, représentés sur la figure 1.7 par WH, WL (première injection) et WH', WL' (deuxième injection). Cela permet de calculer les réponses "virtuelles" des standards (WH* et WL*) au temps t_x de l'injection de l'échantillon X. Connaissant la réponse des détecteurs WH*, WL* et X au temps t_x ainsi que la concentration en gaz des standards [WH] et [WL], il est alors possible de calculer la concentration en gaz de l'échantillon, notée [X] sur la figure 1.7, en utilisant une seconde fois une interpolation linéaire. Cette interpolation est justifiée dans la section 1.3 de ce chapitre puisque les détecteurs FID et ECD répondent linéairement dans la gamme des concentrations atmosphériques en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. Nous utilisons également une interpolation linéaire pour le calcul des concentrations de CO (voir Yver [2010]). Quotidiennement, les données brutes des trois GC sont automatiquement transférées dans une base de données. La concentration d'un échantillon est ensuite calculée par la base de données en utilisant l'équation 1.6.

$$[X] = [WL] + \frac{([WH] - [WL]) \times (X - WL^*)}{WH^* - WL^*} \tag{1.6}$$

2.2 Les changements d'échelles

La qualité de la mesure des standards primaires fournie par la NOAA est essentielle pour proprement interpréter les mesures de gaz à effet de serre et pour avoir des mesures cohérentes avec les autres échelles existantes participant au progamme Global Atmosphere Watch (GAW) de la WMO (l'échelle Standard Reference Materials développée au NIST [4] et l'échelle SIO-98 développée par le Scipps Research Institute).

La NOAA utilise aussi différents jeux de standards. Leurs standards primaires de CH_4,

4. National Institute of Standards and Technology, Etats-Unis

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

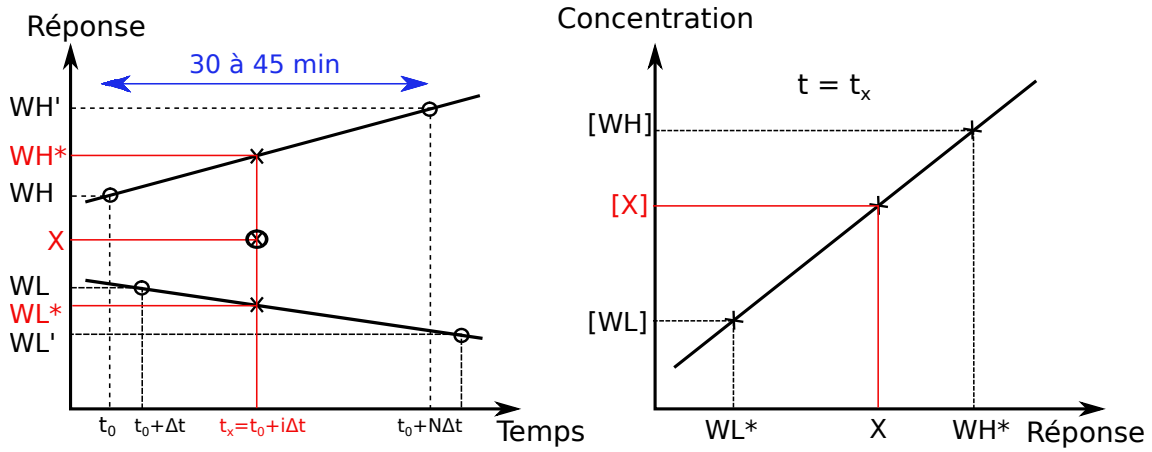


FIGURE 1.7 – *Principe de calcul des concentrations des espèces gazeuses*

N_2O, SF_6 et CO sont préparés par dilution gravimétrique dont la méthode est décrite par Novelli *et al.* [1991] (transfert d'une masse connue en gaz dans une bouteille d'air comprimé de 5.9 L remplie avec de l'air zéro). Les standards primaires de CO_2 de la NOAA sont préparés par méthode manométrique dans la mesure où la méthode de dilution gravimétrique ne fonctionne pas puisque des effets de surface (adsorption) à l'intérieur de la bouteille d'air comprimé modifient la concentration voulue en CO_2. La méthode manométrique, décrite par Zhao *et al.* [1997] ainsi que Zhao *et* Tans [2006], consiste à utiliser la méthode gravimétrique pour se rapprocher de la concentration en CO_2 ciblée, puis à analyser le contenu en CO_2 de la bouteille primaire. Cette calibration se fait en prélevant un volume connu de gaz de la bouteille précédemment préparée, puis en gelant le CO_2 pour le séparer du reste du mélange. Enfin, le CO_2 est dégelé dans une enceinte dont la pression et la température sont continûment enregistrées jusqu'à l'équilibre. La concentration en CO_2 dans la bouteille primaire peut alors être déterminée en utilisant l'équation d'état du viriel. Ces standards primaires vont servir à calibrer des jeux de standards secondaires et tertiaires (par analyse GC-ECD ou GC-MSD [5]) qui vont à leur tour être utilisés pour calibrer les bouteilles vendues aux laboratoires. Avec l'amélioration des techniques de préparation des standards primaires et de l'analyse des standards secondaires, couplée au vidage progressif de ces standards, le "groupe expert" de la WMO impose régulièrement un changement d'échelle de mesure. A chaque changement d'échelle, elle recalcule les concentrations des standards primaires laboratoire qu'elle a fournies antérieurement sur la nouvelle échelle. Pour chaque gaz, l'échelle utilisée actuellement est présentée dans le tableau 1.5.

Lorsque j'ai commencé ma thèse, l'équipe RAMCES utilisait deux échelles différentes : une ancienne et l'échelle actuelle. Le changement d'échelle des données mesurées par les GC se fait alors pendant les changements des WH et WL secondaires (lorsqu'ils sont vides), calibrés sur l'échelle actuelle. Ce changement a eu lieu le 06/09/2011 à Gif-sur-Yvette et plus anciennement le 19/12/2008 à Trainou. Le GC du Puy-de-Dôme a toujours

5. Mass Selective Detector

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1.6 – *Différence moyenne observée pour l'analyse du gaz cible entre l'ancienne et la nouvelle échelle à Trainou*

Gaz	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppb)	N_2O (ppb)	SF_6 (ppt)	CO (ppb)
Différence	0.14	22.24	-1.06	-0.01	4.93

analysé l'air ambiant sur l'échelle actuelle. Un de mes travaux a donc été de recalculer les données d'air ambiant (et de flacons pour le GC de Gif-sur-Yvette) antérieures au changement d'échelle effectué de manière à harmoniser les jeux de données. J'ai d'abord effectué ce changement pour le GC de Trainou, comme test. Cela consiste en trois étapes :

- réattribuer les nouvelles concentrations données par la NOAA pour l'ancien jeu de standards primaires laboratoire
- recalculer les concentrations des anciens standards secondaires
- recalculer les données d'air ambiant sur toute la période concernée

Ce changement s'est montré concluant dans la mesure où après correction des données, les "sauts" dans l'analyse du gaz cible (voir la section 2.3 de ce chapitre) provenant du changement d'échelle ont disparu. Le tableau 1.6 présente la différence observée entre l'échelle actuelle et l'ancienne échelle pour le gaz cible (voir la section 2.3 de ce chapitre).

Le principal changement concerne le CH_4 pour lequel une erreur d'un facteur 1.0124 entre l'ancienne échelle et l'actuelle (CMDL83) avait été trouvée et est décrite par Dlugokencky *et al.* [2005]. Le facteur que nous trouvons entre les deux échelles à partir des mesures de notre gaz cible est de 1.0120 ± 0.0007 montrant la réussite du changement d'échelle. La différence notable observée sur le CO, provient d'un changement de technique d'analyse des standards secondaires de la NOAA (communication personnelle de P.C. Novelli) qui a augmenté la précision de sa mesure.

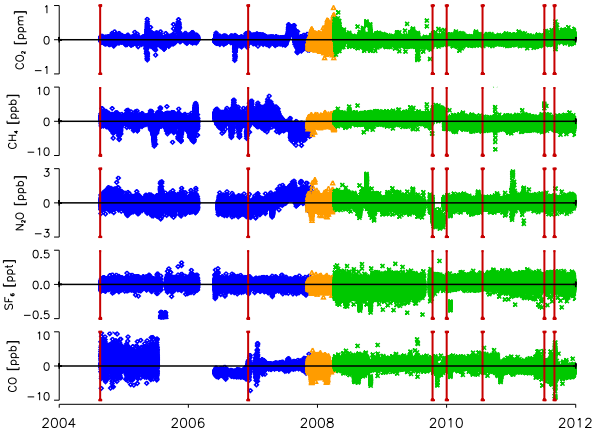
2.3 Contrôle qualité

Le contrôle qualité de nos mesures est une étape extrêmement importante et essentielle dans l'analyse atmosphérique des GES. Il permet de valider ou d'invalider les données, de repérer d'éventuelles dérives instrumentales, des fuites ou de détecter si nous avons des problèmes de calculs. Le contrôle qualité des données est effectué quotidiennement. Il existe différents moyens pour contrôler les données : analyse régulière d'un gaz cible dont nous connaissons les concentrations, inter-comparaison de cylindres entre laboratoires, comparaison des données *in-situ* avec des flacons ou comparaison entre plusieurs instruments localisés sur le même site.

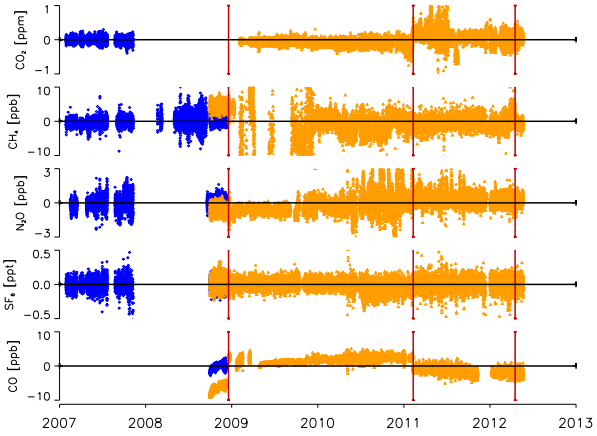
Les gaz cibles

Nous avons vu au chapitre précédent (2.1) que nos jeux de standards étaient chacun composé de trois bouteilles d'air comprimé. Deux de ces bouteilles servent à la calibration des données (WH et WL) tandis que la troisième sert de gaz cible, que nous appelons gaz "target" (TGT) et qui a été calibré dans notre laboratoire sur notre échelle primaire. Ce

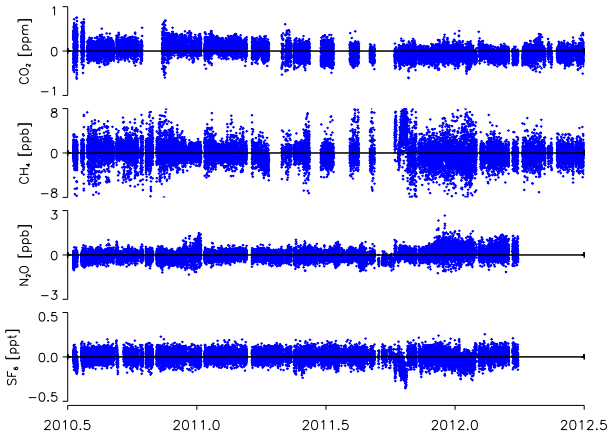
tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Résiduels des gaz cibles à Gif-sur-Yvette



(b) Résiduels des gaz cibles à Trainou



(c) Résiduels du gaz cible au Puy-de-Dôme

FIGURE 1.8 – *Résiduels des gaz cibles des trois GC au long terme.*

gaz cible est injecté toutes les deux heures et est traité comme un échantillon inconnu. En vérifiant quotidiennement la concentration calculée du gaz cible, nous pouvons repérer les dérives, les fuites ou les problèmes de calcul. L'écart type journalier (toujours calculé à 1-sigma) des injections du gaz cible nous renseigne quant à lui sur la précision de l'instrument et donc sur la reproductibilité des mesures au court terme. Les reproductibilités à court terme (typiquement 24 ou 48 heures) de chacun des instruments sont présentées dans le tableau 1.7. En calculant l'écart type des injections du gaz cible sur du long terme, nous pouvons attester de la stabilité du système dans son ensemble. La figure 1.8 montre les résiduels des gaz cibles (représenté chacun par une couleur différente et normé à zéro) au long terme (plusieurs années) pour chacun des sites. Les barres verticales rouges rendent compte des dates de changement des standards. Les reproductibilités présentées dans le tableau 1.7 dépendent des instruments et ne sont pas les mêmes que celles au court terme dans la mesure où elles vont rendre compte des problèmes instrumentaux, de calibration ou de dérive rencontrés au cours des années de mesure. Le tableau 1.7 contient aussi les objectifs de précision fixés par le projet CHIOTTO. En comparant les reproductibilités au court terme des GC avec les objectifs du projet CHIOTTO, on remarque qu'ils sont

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1.7 – *Reproductibilité des trois GC sur le court/long terme (quelques jours/plusieurs années) et objectifs fixés par le projet CHIOTTO*

Site	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppb)	N_2O (ppb)	SF_6 (ppt)	CO (ppb)
Gif-sur-Yvette	0.04 / 0.10	1.00 / 1.3	0.20 / 0.41	0.05 / 0.07	0.80 / 1.51
Trainou	0.07 / 0.17	1.50 / 3.26	0.25 / 0.71	0.06 / 0.08	1.00 / 2.61
Puy-de-Dôme	0.10 / 0.15	1.50 / 2.02	0.30 / 0.34	0.05 / 0.05	
objectifs CHIOTTO	0.05	2.00	0.10	0.10	1.00

atteints, excepté pour le CO_2 à Trainou et au Puy-de-Dôme où un travail d'optimisation reste à faire. De même, les objectifs pour la mesure N_2O ne sont pas non plus atteints dans les trois sites. La très haute reproductibilité visée pour la mesure du N_2O provient des faibles gradients de concentration observés (Lopez *et al.* [2012]) et ne pourra pas être atteinte par nos GC. Cependant, cet objectif a été bénéfique dans la mesure où commencent à apparaître sur le marché de nouveaux instruments capables d'atteindre ces niveaux de reproductibilité.

Inter-comparaison entre laboratoires

Le LSCE, la tour de Trainou et le Puy-de-Dôme font tous trois partie du programme d'inter-comparaison "cucumbers" qui a commencé en 2007 (http ://cucumbers.uea.ac.uk/). Ce programme vise à faire circuler des cylindres, appelés "cucumbers" entre différents laboratoires pour qu'ils soient analysés entre autres en CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, CO et H_2. Les résultats des analyses sont ensuite inter-comparés par l'UEA [6] et l'on vérifie que les différences entre les analyses faites par chaque laboratoire soient bien comprises dans les recommandations sur l'inter-comparaison rédigées par la WMO. D'autre part, ce type d'inter-comparaison permet de vérifier que tous les laboratoires effectuent leurs analyses sur la même échelle, ces cylindres doivent donc être analysés contre les standards secondaires. Au vu du nombre important de laboratoires participant à ce programme, il existe différentes boucles d'inter-comparaison. Ces boucles sont présentées dans l'annexe 2. Le LSCE fait partie des boucles inter-1, inter-2 et euro-2. La tour de Trainou et le Puy-de-Dôme font partie de la boucle euro-2. Pendant mes trois années de thèse, j'ai été responsable de l'analyse des cucumbers euro-2 (composé de trois cylindres : D88475, D88487 et D88470) sur les trois GC, celui du LSCE étant pris pour référence dans cette boucle.

Les résultats de la comparaison des trois cylindres inter-2 entre le GC de Gif-sur-Yvette et celui de Trainou sont présentés sur la figure 1.9. J'y ai tracé les différences entre les analyses faites à Gif-sur-Yvette et celle faite à Trainou pour le CO_2, le CH_4, le N_2O et le SF_6 pour chacune des bouteilles. Les zones grises rendent compte des recommandations de la WMO. Nous observons pour tous les gaz une amélioration des différences avec le temps. Pour le CO_2 et le CH_4, les dernières analyses montrent que nous satisfaisons

6. University of East Anglia

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

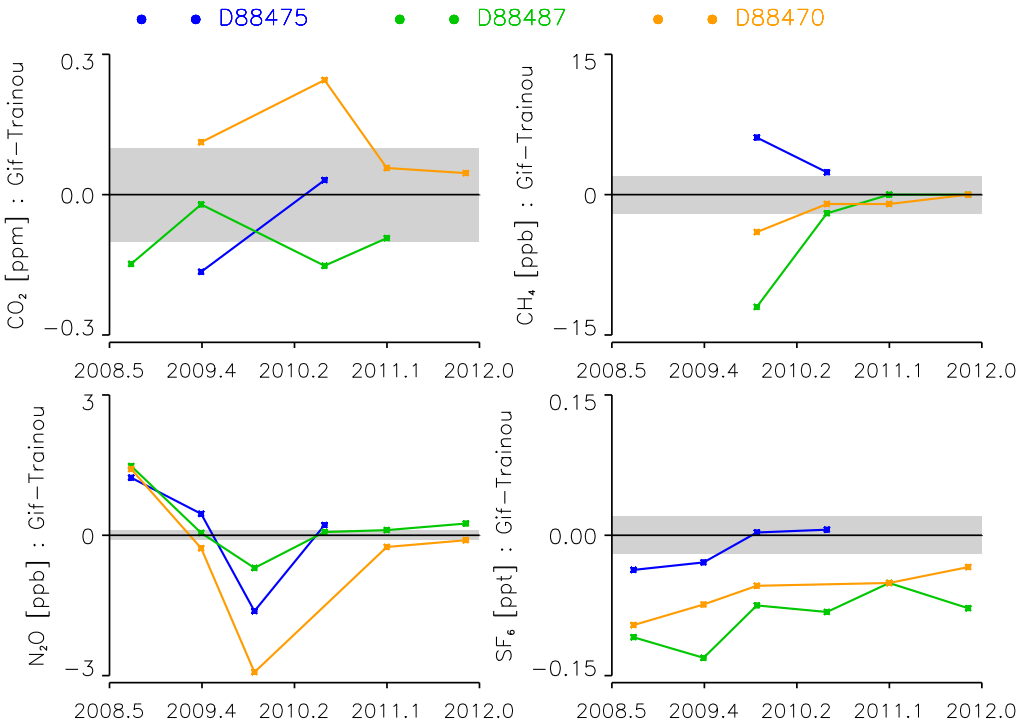


FIGURE 1.9 – *Résultats de la comparaison des cucumbers inter-2 entre le GC de Gif-sur-Yvette et celui de Trainou pour le CO_2, le CH_4, le N_2O et le SF_6. Les zones grises représentent les zones d'inter-comparaison recommandées par la WMO.*

Tableau 1.8 – *Différences entre l'analyse des cucumbers inter-2 faites par le GC de Gif-sur-Yvette et celui du Puy-de-Dôme*

Gaz	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppb)	N_2O (ppb)	SF_6 (ppt)
D88487	-0.03	0.91	-0.27	0.12
D88470	0.04	-0.64	-0.95	-0.01

aux recommandations de la WMO. Le graphique de comparaison du N_2O montre une différence fortement négative fin 2009. Le résiduel du gaz cible correspondant à Trainou (figure 1.8) était aussi négatif à la même période, montrant une sous-estimation des valeurs de N_2O. Ce problème a été corrigé puisque la dernière comparaison montre une différence moyenne de 0.07 ppb. L'inter-comparaison du SF_6 montre que l'analyse de deux des trois cylindres présente de fortes différences tandis que le troisième se trouve dans l'intervalle recommandé par la WMO. Au Puy-de-Dôme, seule une analyse de deux cylindres d'inter-comparaison a été effectuée en Octobre 2011. Les différences entre les analyses faites par le GC de Gif-sur-Yvette et celui du Puy-de-Dôme sont présentées dans le tableau 1.8. De même qu'à Trainou, les différences pour le CO_2 et le CH_4 sont en dessous des recommandations de la WMO. Par contre elles ne le sont pas pour le N_2O et le SF_6.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1.9 – *Comparaisons entre flacons et mesures in-situ faites par les GC à Trainou (180 m) et au Puy-de-Dôme. Les valeurs exprimées correspondent aux flacons - GC (in-situ)*

	Trainou (nb de paires flacons)	Puy-de-Dôme (nb de paires flacons)
CO_2 (ppm)	0.16 ± 1.37 (62)	-0.01 ± 1.60 (35)
CH_4 (ppb)	0.10 ± 18.55 (65)	0.28 ± 7.08 (35)
N_2O (ppb)	0.62 ± 0.94 (76)	0.07 ± 0.62 (40)
SF_6 (ppt)	-0.04 ± 0.10 (82)	0.02 ± 0.08 (46)
CO (ppb)	1.48 ± 7.36 (68)	N/A

Inter-comparaison des instruments *in-situ* avec les flacons

A Trainou (niveau 180 mètres) et au Puy-de-Dôme, des prélèvements de paires de flacons d'un litre pressurisés à un bar sont effectués hebdomadairement à l'aide d'une mallette de prélèvement. Ces flacons sont ensuite analysés au GC à Gif-sur-Yvette. L'analyse des concentrations en gaz dans les flacons et l'analyse *in-situ* par les GC permet une comparaison directe entre le GC de Gif-sur-Yvette et ceux de Trainou et Puy-de-Dôme. Cette comparaison a pour but d'une part de vérifier que les échelles utilisées par les deux GC soient cohérentes et d'autre part de détecter les éventuelles fuites dans les lignes de prélèvement. Pour faire ces comparaisons, j'ai écrit un programme informatique reposant sur une régression linéaire entre les deux points de mesure entourant le prélèvement des flacons. Ce programme se lance automatiquement chaque semaine, ce qui permet de détecter rapidement s'il y a un problème dans nos mesures. La moyenne de la différence entre la totalité des flacons prélevés et les GC (mesure *in-situ*) est présentée dans le tableau 1.9. Pour l'inter-comparaison à Trainou, j'ai enlevé l'année 2007 dans la mesure où les valeurs des flacons analysés par le GC de Gif-sur-Yvette présentaient un biais systématique. Cette erreur est caractéristique d'une fuite dans la ligne de prélèvement des flacons, puisque les concentrations en gaz sont plus élevées au niveau du sol qu'à 180 m. Mise à part pour le CH_4, les valeurs d'inter-comparaison trouvées sont plus élevées que les recommandations faites par la WMO. Les résultats de l'inter-comparaison entre laboratoires (section 2.3 de ce chapitre) n'ayant pas révélé de si grandes différences, nous pouvons penser que les problèmes viennent de fuites dans les lignes de prélèvement. Il est aussi à noter que les variabilités en concentrations atmosphériques jouent aussi un rôle dans ces inter-comparaisons comme le montrent les forts écarts types. L'inter-comparaison au Puy-de-Dôme satisfait aux exigences de la WMO pour tous les gaz. Cette inter-comparaison montre des résultats de plus grande qualité qu'à Trainou puisque d'une part les variabilités en concentrations atmosphériques sont moindres au Puy-de-Dôme et que d'autre part les lignes de prélèvement sont plus courtes.

Inter-comparaison entre instruments

Dans les trois sites où sont localisés les GC, d'autres instruments de mesure en continu fonctionnent parallèlement à ces derniers. J'ai comparé les mesures continues des GC avec

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

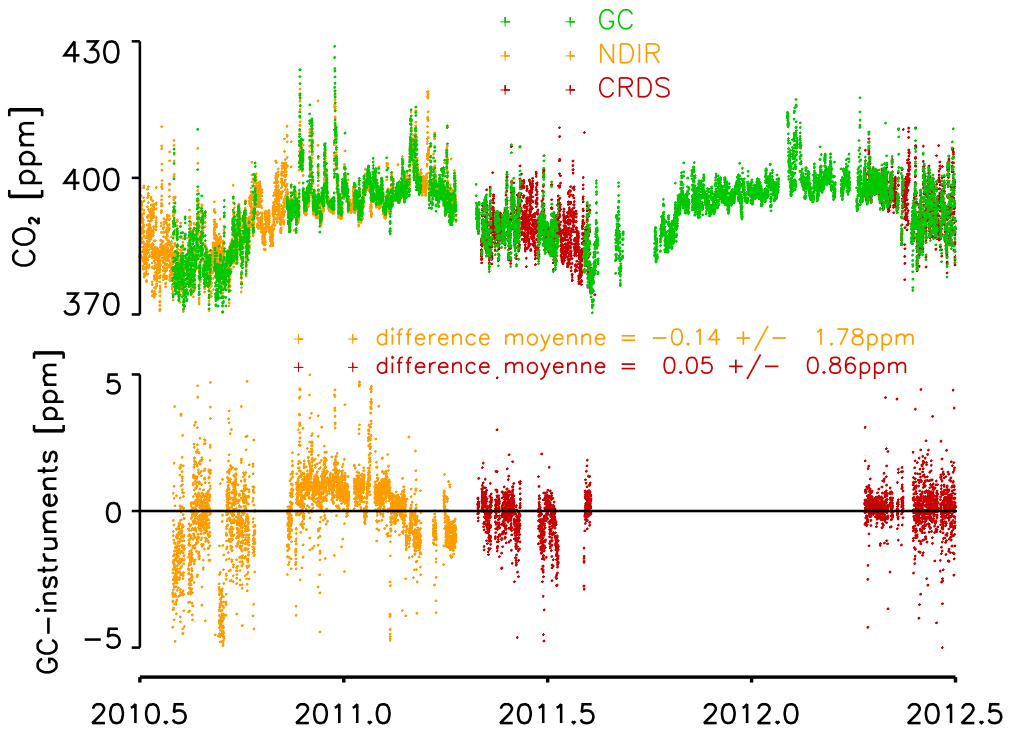


FIGURE 1.10 – *Comparaison des mesures continues horaires de CO_2 entre le GC (vert) et le NDIR (orange) et entre le GC et le CRDS (rouge).*

les mesures continues de ces instruments.

Le GC de Gif-sur-Yvette étant considéré comme notre référence au LSCE, il n'est pas utile de faire des comparaisons avec d'autres instruments.

A Trainou, l'analyse continue du CO_2 est également effectuée par un instrument basé sur la technologie NDIR (Non Dispersive InfraRed spectroscopie, développé par l'IRFU [7] au commissariat à l'énergie atomique (CEA) de Saclay : Galdemard *et al.* [2005] et Messager [2007]) sur les trois hauteurs de prélèvement. Les différences horaires moyennes des mesures de CO_2 entre le GC et l'instrument NDIR sont présentées dans le tableau 1.10 pour chaque niveau et chaque année de mesure. On notera l'absence de l'année 2008 pendant laquelle il n'y a pas eu de mesure de CO_2 par GC à cause d'un problème sur le FID. Les niveaux 100 m et 180 m (à l'exception de l'année 2012 et de l'année 2009 pour le niveau 180 m), présentent des différences égales ou inférieures aux recommandations de la WMO, gage de qualité de nos mesures. Par contre, le niveau 50 m présente des différences supérieures à 0.1 ppm, caractéristiques d'une fuite dans la ligne de prélèvement du GC, augmentant artificiellement la concentration de CO_2 mesurée. Pour améliorer la qualité de nos données, ou repérer les fuites dans les lignes de prélèvement, il aurait fallu faire cette inter-comparaison mensuellement, de manière à être plus réactif pour corriger les problèmes.

Lorsque j'ai installé le GC au Puy-de-Dôme, un instrument aussi basé sur la technologie NDIR (instrument développé au LSCE par Victor Kazan utilisant un licor 6252) a analysé

7. Institut de Recherche sur les lois Fondamentales de l'Univers

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 1.10 – *Différence moyenne et écart-type entre les mesures continues de CO_2 du GC et celles du NDIR, pour chaque niveau de la tour de Trainou, exprimés en ppm*

Niveau	50 m	100 m	180 m
2007	0.11±1.75	0.06±2.22	0.10±1.39
2009	0.40±2.87	0.10±1.90	-0.29±2.20
2010	0.12±2.21	0.07±2.27	-0.02±1.78
2011	0.13±1.65	0.08±1.97	0.07±2.13
2012	-0.07±1.26	-0.18±2.06	-0.28±1.69

le CO_2 jusqu'en avril 2011. A partir de cette date, le NDIR fut remplacé par un autre instrument à technologie CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopie, instrument commercial développé par la société Picarro, Wastine *et al.* [2009]) capable d'analyser le CH_4 en plus du CO_2. La figure 1.10 présente les mesures continues horaires du GC (vert), du NDIR (orange) et du CRDS (rouge) ainsi que la différence moyenne entre les mesures du GC avec le NDIR (en orange) d'une part et du GC avec le CRDS (en rouge) d'autre part. Il est à noter que les données d'air ambiant provenant de l'instrument à technologie NDIR sont calibrées contre l'ancienne échelle de la WMO et la différence de concentration pour le CO_2 entre l'ancienne et l'échelle actuelle est de l'ordre de 0.1 ppm (1.6). Les inter-comparaisons entre le GC et les instruments NDIR et CRDS montrent des différences respectives de -0.14 ± 1.76 ppm et 0.05 ± 0.86 ppm, inférieures aux recommandations de la WMO. La même comparaison entre GC et CRDS, portant cette fois-ci sur le CH_4 montre une différence moyenne de -1.61 ± 7.73 ppb, toujours inférieure à ce que recommande la WMO.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

3 Mesure des isotopes du dioxyde de carbone

Nous avons vu dans la partie 1 que les chromatographes en phase gazeuse que j'ai utilisés permettent la détection du CO_2. Cependant, cette mesure intègre tous les isotopes du CO_2. Au cours de ma thèse, j'ai été amené à utiliser le $^{13}CO_2$ et le $^{14}CO_2$ comme traceurs dans l'estimation et la quantification de l'émission de CO_2 d'origine fossile. Cette partie décrit brièvement l'instrumentation qui a été utilisée pour la détection des isotopes du CO_2.

3.1 Le $^{13}CO_2$

La composition isotopique d'un échantillon en $^{13}CO_2$ est exprimée à travers la valeur δ^{13}C (en ‰), relatif à un standard international : l'équation 1.7 où R_{air} et R_{std} représentent respectivement les rapports $^{13}C/^{12}C$ de l'échantillon et du standard. Le ratio R_{std} est relatif à l'échelle universelle VPDB [8].

$$\delta^{13}C = \frac{R_{air}}{R_{std}} - 1 \tag{1.7}$$

Deux instruments ont été utilisés pour la détection du $^{13}CO_2$: un instrument à technologie IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) qui permet la mesure d'air prélevé dans des flacons et un spectromètre à technologie TDL (Tunable Diode Laser) pour la mesure en continu d'air ambiant.

L'IRMS, un Finnigan MAT-252, est situé au LSCE et est dédié à la mesure en $^{13}CO_2$ et $C^{18}O^{16}O$ dans les flacons (nous nous intéresserons uniquement à la mesure du $^{13}CO_2$). La séparation du CO_2 des autres composés gazeux présents dans les flacons se fait par l'intermédiaire d'un piège cryogénique couplé à l'entrée de l'IRMS permettant de piéger le CO_2 sous forme de "carboglace" en refroidissant le mélange gazeux à -170°C grâce à de l'azote liquide. Une fois séparé du reste du mélange, le CO_2 est sublimé et le gaz est injecté dans l'IRMS (nous pourrons nous reporter au papier de Werner *et al.* [2001] pour une description complète du système de piégeage). Une fois dans l'IRMS, une source d'ions (d'énergie supérieure à 10 kV) va ioniser le mélange isotopique. Un champ magnétique variable généré par un électro-aimant va accélérer et dévier le mélange ionisé. Pour un champ magnétique donné, chaque isotope ionisé possède un angle de déviation différent (dépendant de sa masse). En faisant varier le champ magnétique, on peut donc sélectionner l'isotope que l'on veut détecter par l'intermédiaire d'un détecteur fixe placé en bout de ligne et couplé à un amplificateur. Ce détecteur compte le nombre de chaque isotope et peut ensuite fournir le rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$. La reproductibilité de ce système d'analyse est de 0.02 ‰.

Le spectroscope TDL a été développé au Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique (LPMAA) et permet la mesure en continu des isotopes

8. Vienna Pee Dee Belemnite

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

stables du CO_2 ($^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$). Chacun des isotopes possède ses propres fréquences d'absorption dans l'infrarouge. Le spectroscope TDL est ainsi pourvu d'une diode laser à longueur d'onde variable couvrant les raies d'absorption du $^{12}CO_2$ et le $^{13}CO_2$. Le faisceau laser passe au travers de deux cellules d'absorption : une dans laquelle circule l'air ambiant et l'autre le gaz de référence. La soustraction des signaux venant de la cellule de référence à ceux venant de la cellule d'échantillonnage permet d'améliorer le rapport signal/bruit. Les spectres obtenus permettent de calculer les concentrations atmosphériques des deux isotopes puis d'obtenir la valeur en δ^{13}C. La reproductibilité atteinte à 1 min est de 0.2 ‰. Plus de détails concernant cette technologie TDL sont disponibles dans le papier de Croizé *et al.* [2010].

La faible variation annuelle de $^{13}CO_2$, proche de 0.8 ‰ dans des environnements non-pollués, a conduit la WMO à recommander l'obtention de valeurs d'inter-comparaison de 0.01 ‰. L'IRMS et le spectroscope TDL n'atteignent pas le niveau de reproductibilité nécessaire pour satisfaire les recommandations de la WMO. L'analyse en δ^{13}C de deux cylindres par l'IRMS et le spectromètre TDL montre des différences (TDL-IRMS) respectives de -0.10 et 0.06 ‰. Cependant, la même inter-comparaison pour le CO_2 montre des différences respectives de -0.03 et 0.01 ppm, en accord avec les recommandations de la WMO. Ces inter-comparaisons sont présentées dans le papier de Croizé *et al.* [2010].

3.2 Le radiocarbone

Le radiocarbone (ou ^{14}C) est un isotope radioactif du ^{12}C ayant une demi-vie radioactive $t_{1/2}$ de 5730 ans. Après sa formation en continu dans la haute atmosphère (réaction 1.8), il circule librement dans l'atmosphère, les océans et la biosphère.

$$ {}^{1}_{0}n + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p \tag{1.8} $$

Le δ^{14}C se calcule à partir de l'équation 1.9, où A_S et A_{Abs} représentent respectivement l'activité de l'échantillon et l'activité absolue du standard international. La valeur du δ^{14}C s'exprime en ‰.

$$ \delta^{14}C = \frac{A_S}{A_{Abs}} - 1 \tag{1.9} $$

L'activité absolue du standard international A_{Abs} (voir l'équation 1.10) se calcule à partir de l'activité d'un échantillon d'acide oxalique (A_{Ox}) considéré comme standard universel, rapporté aux dates d'analyse (terme exponentiel dans l'équation 1.10, où y représente l'année de prélèvement de l'échantillon). La calibration du standard d'acide oxalique a été effectuée à partir de cernes d'arbres datés de 1890 et dont l'activité a été corrigée pour l'année 1950. L'année 1950 est considérée comme l'année de référence pour toutes les analyses de $^{14}CO_2$. Cette année a été choisie car elle précède les premiers essais atomiques qui ont eu lieu entre 1958 et 1963 et qui ont eu pour conséquence d'injecter du ^{14}C "anthropique" dans l'atmosphère (Nydal *et* Lövseth [1983]). Le calcul de l'activité absolue du standard international prend en compte le fractionnement isotopique engendré par la

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

respiration biologique normé à δ^{13}C=-19 ‰ (dernier terme dans l' équation 1.10).

$$A_{Abs} = 0.95e^{\lambda(y-1950)}A_{Ox}\left(1 - \frac{2(19+\delta^{13}C)}{1000}\right) \quad \lambda = \frac{1}{8267}an^{-1} \tag{1.10}$$

Nous utiliserons dans ce manuscrit la notation Δ^{14}C, exprimée en ‰ et qui, par rapport au $\delta^{14}C$, prend en compte le fractionnement isotopique. Il est défini par l'équation 1.11 où A_{SN} (équation 1.12) représente l'activité en ^{14}C de l'échantillon normalisé à δ^{13}C=-25 ‰. Pour plus de détails, se reporter à l'étude de Stuiver *et* Polach [1977].

$$\Delta^{14}C = \frac{A_{SN}}{A_{Abs}} - 1 \tag{1.11}$$

$$A_{SN} = A_S\left(1 - \frac{2(25+\delta^{13}C)}{1000}\right) \tag{1.12}$$

Les mesures du Δ^{14}C se font en deux étapes à partir de flacons de 2.5 L pressurisés. La première étape consiste à geler le CO_2 contenu dans les flacons en utilisant la méthode décrite par Werner *et al.* [2001]. Le CO_2 est ensuite réduit en graphite par son interaction avec du H_2 sur un catalyseur en fer à 625°C pendant huit heures. Le mélange graphite/catalyseur est ensuite conditionné dans une mire en aluminium. La deuxième étape consiste à analyser le contenu des mires en utilisant un spectromètre à accélérateur de masse (AMS). La mire est placée à l'entrée de l'AMS et est bombardée par un faisceau d'ions qui va ioniser négativement les atomes de carbone. Ces atomes ionisés négativement vont ensuite être accélérés par une différence de potentiel de deux millions de volts. A la fin de leur accélération, les atomes vont passer soit au travers d'un gaz soit au travers d'une fine feuille de métal qui aura pour conséquence de les recharger positivement. Enfin, ils vont entrer dans un champ magnétique fixe et ainsi être déviés de leur trajectoire initiale. L'angle de déviation dépend directement de la masse de l'atome (plus il est léger, plus il est dévié). En plaçant des détecteurs selon chacun des angles de déviation, les différents isotopes du CO_2 présent dans les mires peuvent être détectés. En alternant les mesures d'échantillons et de standards, il est alors possible de calculer la valeur du $\delta^{14}C$, puis, en corrigeant du fractionnement isotopique, de calculer la valeur en $\Delta^{14}C$ de chaque flacon.

Toutes les analyses de $\Delta^{14}C$ que je présente dans cette thèse ont été réalisées par l'AMS de l'Institute of Arctic and Alpine Research" (INSTAAR, University of Colorado, Boulder, USA). La reproductibilité de cet AMS atteint 1.8 ‰. Nous pourrons nous reporter aux papiers de Turnbull *et al.* [2007, 2010] pour plus de détails sur cet instrument.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

4 La mesure du radon-222

Les chaînes de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 présents dans la croûte terrestre engendrent la production respective du radon-222 (^{222}Rn) et du radon-220 (^{220}Rn ou thoron). La figure 1.11 présente ces deux chaînes de désintégration (Filippi [2000]). Le radon est un gaz rare naturel radioactif, chimiquement inerte. Son émission par les sols dépend de la concentration en uranium-238 et en thorium-232 ainsi que des conditions météorologiques et atmosphériques (température, précipitation, pression etc...). Une fois émis dans l'atmosphère, la mobilité du radon ne dépend plus que de procédés physiques tels que la diffusion ou l'advection et sa disparition de l'atmosphère provient uniquement de sa désintégration radioactive. Par son court temps de demi-vie de 51 s, le ^{220}Rn ne peut pas être transporté sur de longues distances. Au contraire, le temps de demi-vie de 3,82 jours du ^{222}Rn, combiné à ses propriétés physico-chimiques font de lui un excellent traceur naturel de masse d'air continentale. L'émission de radon par les océans est négligée dans la mesure où elle présente des valeurs environ 100 fois plus faibles par rapport aux continents.

La détection du ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette et au Puy-de-Dôme se fait par la méthode dite du dépôt actif, résultant de l'analyse de ses descendants à vie courte : ^{218}Po, ^{214}Bi, ^{214}Po et ^{212}Po. Sur le site de Trainou, nous utilisons un analyseur à double filtre, permettant la détection directe du ^{222}Rn.

4.1 La méthode du dépôt actif

La méthode du dépôt actif se base sur l'analyse des descendants à vie courte du ^{222}Rn (^{218}Po, ^{214}Bi, ^{214}Po et ^{212}Po). Ces éléments existent aux conditions normales de pression et de température sous forme solide, ainsi une fois formés après désintégration du ^{222}Rn, ils vont rapidement s'attacher aux aérosols ambiants par diffusion moléculaire ou grâce aux forces électrostatiques (figure 1.11). L'analyse de ces composés se fait en deux étapes. La première étape consiste à collecter pendant une heure la fraction attachée du ^{218}Po, ^{214}Bi, ^{214}Po et ^{212}Po sur un filtre en cellulose (type Pöllman-Schneider) à l'aide d'une pompe. Le temps de pompage permet d'atteindre un quasi équilibre entre l'accumulation des éléments radioactifs sur le filtre et leur disparition par décroissance radioactive. Lors de la deuxième étape, le filtre est placé sous un détecteuralpha couplé à un photomultiplicateur qui mesure la décroissance radioactive α totale du filtre toutes les 10 min pendant une heure. Ces mesures permettent, à l'aide des lois de désintégration, de calculer l'activité atmosphérique du ^{222}Rn. Cette méthode de mesure est détaillée par Polian *et al.* [1986], Biraud *et al.* [2000], Filippi [2000] et l'erreur sur la mesure est évaluée à 10 %. Toutefois, l'équilibre radioactif entre le ^{222}Rn et ses descendants n'est atteint que pour des conditions atmosphériques stables (Turner [1964]) et une correction doit être apportée aux activités de ^{222}Rn calculées. L'étude de Yver [2010] évalue ce facteur de déséquilibre à 1.7 à Gif-sur-Yvette avec une amplitude de +15 % en été et -15 % en hiver. Cette variation saisonnière

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

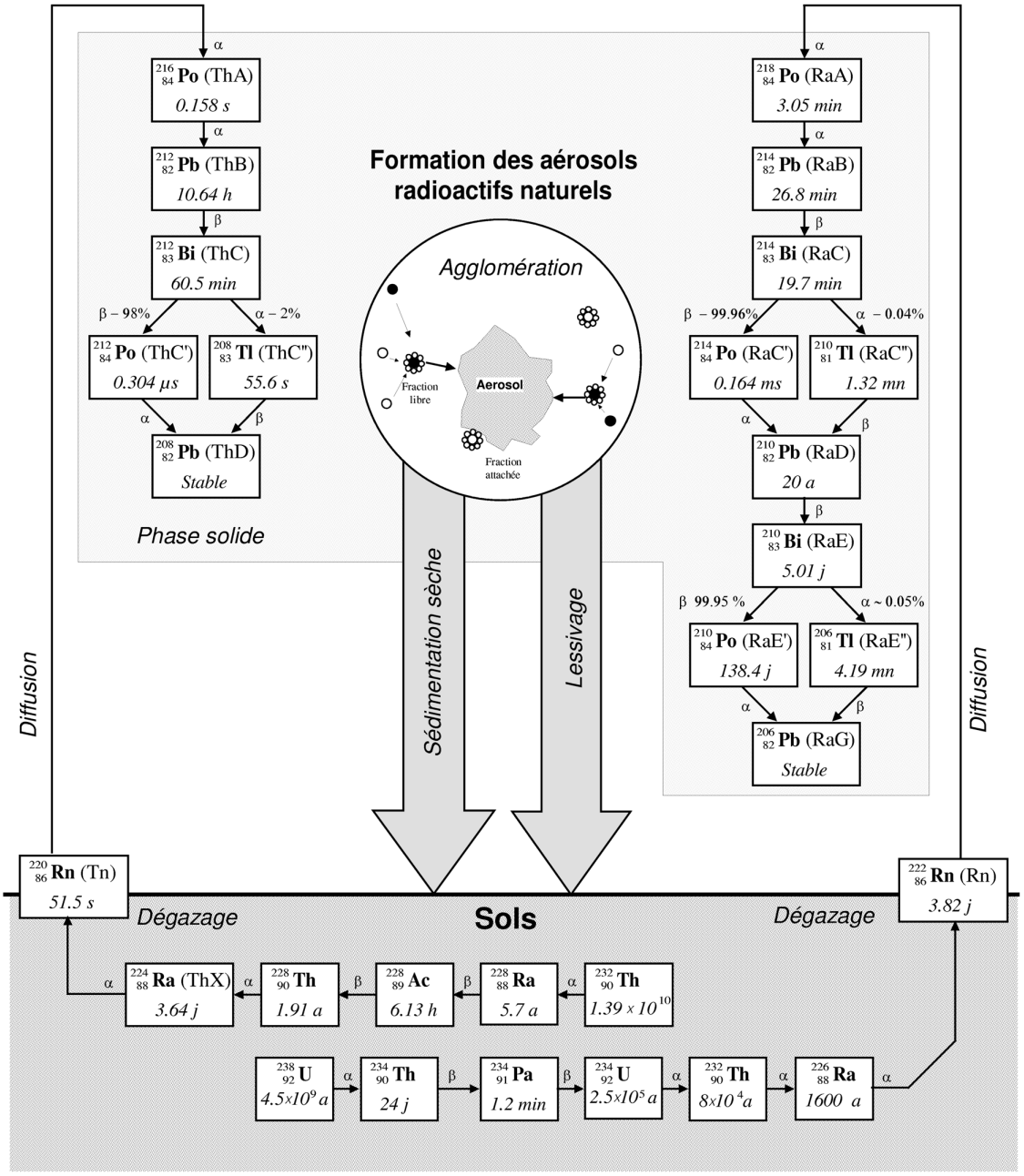


Figure 1.11 – *Chaînes de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 (Filippi [2000])*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

s'explique par le fait qu'en été, l'atmosphère est plus instable qu'en hiver. J'ai évalué le déséquilibre radioactif au Puy-de-Dôme en m'appuyant sur une étude similaire à celle de Yver [2010] faites à Schauinsland par Schmidt [1999]. Schauinsland est un site du sud-ouest de l'Allemagne, dans la Forêt Noire (47°54'15"N, 7°54'33"E) à 1205 m d'altitude. De par sa similarité avec le site du Puy-de-Dôme, j'ai choisi d'utiliser le même facteur de déséquilibre que celui trouvé par Schmidt [1999], à savoir 1.15. Ce facteur est inférieur à celui de Gif-sur-Yvette à cause de l'altitude de prélèvement et des conditions atmosphériques plus stables.

4.2 La méthode du double filtre

La méthode du double filtre permet une analyse directe du ^{222}Rn. Cette méthode d'analyse est décrite par Whittlestone *et* Zahorowski [1998] ainsi que Zahorowski *et al.* [2004]. Elle utilise un volume tampon suffisamment grand pour que le thoron ait le temps de décroître et ne perturbe pas l'analyse. A Trainou, le ^{222}Rn étant analysé à 180 m de hauteur, la ligne de prélèvement de 200 m de long et de 65 mm de diamètre fait office de volume tampon, imposant un temps de résidence au ^{220}Rn au moins dix fois supérieur à son temps de demi-vie. Après avoir parcouru cette ligne de prélèvement, l'air passe au travers d'un premier filtre permettant de retenir les descendants solides du ^{222}Rn. Seul le ^{222}Rn est pompé dans la chambre d'analyse où il décroit et forme de nouveaux descendants solides, collectés sur un second filtre. Un scintillateur à sulfure de zinc couplé à un photomultiplicateur permet de comptabiliser l'activité du filtre toutes les 30 min. Cette activité est calibrée mensuellement à l'aide de l'injection pendant six heures dans la chambre d'analyse d'un échantillon de radium-226 dont l'activité est connue. Etant donné que le second filtre de l'instrument n'est jamais changé, il faut régulièrement effectuer une mesure de bruit de fond de l'instrument (typiquement tous les trois mois). Ce bruit de fond permet de prendre en compte, dans le calcul du ^{222}Rn, l'accumulation progressive de ses descendants à vie longue (^{210}Pb). La mesure du bruit de fond consiste à arrêter la pompe de prélèvement pendant 24 heures et à mesurer uniquement l'activité du filtre. La méthode de calcul de l'activité du ^{222}Rn est détaillée dans la thèse de Yver [2010] et l'erreur sur la mesure estimée par Whittlestone *et* Zahorowski [1998] est de 5 %.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

5 Conclusion

Durant ces trois années de thèse, j'ai installé un chromatographe en phase gazeuse au Puy-de-Dôme en juillet 2010. Il a permis l'acquisition de deux ans de mesure de haute précision en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. J'ai été responsable du contrôle qualité quotidien des trois GC mis en place à Gif-sur-Yvette, à Trainou et au Puy-de-Dôme. J'ai aussi contribué aux comparaisons flacons/*in-situ*, inter-instrumentales et inter-laboratoires. Par la haute qualité des mesures, ces trois GC satisfont aux recommandations de la WMO et peuvent donc être intégrés au réseau de mesure des gaz à effet de serre. Les prochains chapitres sont consacrés à l'analyse détaillée des mesures acquises.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Chapitre 2

Mesure des gaz à effet de serre au Puy-de-Dôme



Le chapitre précédent était dédié à la présentation des méthodes de mesure faites par chromatographie en phase gazeuse. Dans ce chapitre, après une brève introduction sur le site de l'observatoire du Puy-de-Dôme, je présenterai les données obtenues par le GC que j'y ai installé. Ainsi nous allons pouvoir mettre en évidence que les niveaux de précision atteints par ce GC sont nécessaires pour effectuer une analyse détaillée des données.

1 Présentation du site et de l'observatoire du Puy-de-Dôme

L'observatoire météorologique du Puy-de-Dôme fut inauguré le 22 août 1876 par Emile Alluard, professeur à la faculté des sciences de Clermont-Ferrand. Cet observatoire est situé à 1465 m d'altitude, en haut du volcan (en sommeil) du Puy-de-Dôme, qui fait partie de la chaîne des Puys Auvergnate. L'observatoire a pour coordonnées : 45°46'19"N, 2°57'57"E. Depuis, le site a été instrumenté pour les mesures de gaz et d'aérosols et est géré par le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP) qui est une composante de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC). Clermont-Ferrand (environ 150 000 habitants) est situé à 10 km à l'est dans une cuvette, 1000 m en contrebas de l'observatoire. D'après l'institut national de la statistique et des études économiques (INSEE), l'observatoire est entouré de prairies (36.4 %), de forêts (33.4 %) ainsi que de terres arables (17.6 %). Depuis 2010, l'accès en haut du Puy-de-Dôme en véhicule motorisé est interdit aux touristes et la route a été remplacée par un train à crémaillère. Ce site est particulièrement bien adapté à la mesure des concentrations de fond français des gaz à effet de serre puisqu'il est localisé au centre de la France, en altitude et loin de toutes sources anthropiques.

Les premières mesures de gaz à effet de serre (CO_2) ont commencé en 2000 avec l'installation d'un instrument NDIR (voir la section 2.3 du chapitre 1) suivi en 2001 d'une mallette pour le prélèvement hebdomadaire d'une paire de flacons puis par l'installation d'un dérouleur linéaire pour la mesure du ^{222}Rn en 2002. Suite à la rénovation de l'observatoire, j'ai pu y installer le chromatographe en phase gazeuse en juillet 2010. Cette installation m'a demandé beaucoup d'investissement, tant au niveau de la finition de l'optimisation du GC, que de la logistique ou de sa maintenance. J'ai effectué de nombreuses missions au Puy-de-Dôme pour la maintenance du GC et la réparation de pannes imprévues.

Une sonde météorologique (mesurant entre autre vitesse et direction du vent) est placée sur le toit de l'observatoire. L'analyse de la rose des vents des données provenant de la sonde météorologique montre une zone d'ombre, correspondant à la direction du sommet du volcan (entre 270 et 360°). Le sommet du volcan et la présence d'un bâtiment militaire proche de la station de mesure influent sur la mesure de direction du vent. Dans ce chapitre, j'ai utilisé les directions de vent provenant du modèle fourni par l'ECMWF (voir la section 3.1 de ce chapitre). Par contre, les vitesses de vent données par le modèle

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

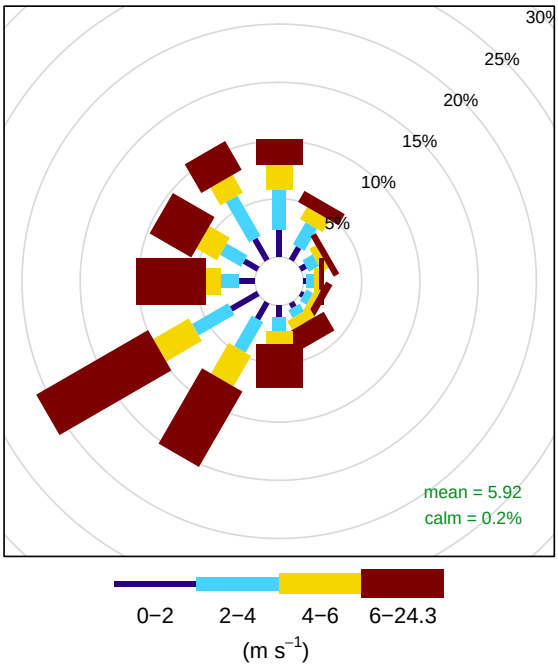


FIGURE 2.1 – *Rose des vents au Puy-de-Dôme*

semblent être très faibles et non réalistes, j'ai donc utilisé les vitesses de vent provenant des mesures faites par la sonde. La figure 2.1 (Carslaw *et* Ropkins [2011]) représente la rose des vents calculée avec les données de l'ECMWF pour la direction du vent et les données de la sonde pour les vitesses sur la période de mesure du GC (juillet 2010 à juillet 2012). Le régime de vent principal provient du sud-ouest (plus de 35 % du temps). La station de mesure est très peu influencée par les vents provenant de toute la moitié est (incluant Clermont-Ferrand).

2 Installation du chromatographe en phase gazeuse

Avant mon arrivée en thèse dans l'équipe RAMCES, le GC dédié pour les mesures au Puy-de-Dôme a été construit par Cyril Messager puis optimisé lors du stage de fin d'étude de Shirley Legrand. Le principal travail d'optimisation que j'ai eu à faire avant l'installation a été d'améliorer la reproductibilité de la mesure de CO_2 qui était comprise en 0.2 et 0.3 ppm. Il s'est avéré qu'en changeant les bouteilles de calibrations secondaires, la reproductibilité du CO_2 est descendue à 0.15 ppm puis 0.1 ppm. Il devait sans doute y avoir un problème d'humidité dans le premier jeu de standard. J'ai ensuite transporté le GC jusqu'au Puy-de-Dôme en avril 2010 pour une mise en route début juillet. Lors de la mise en route, le principal problème venait de la flamme du FID qui s'éteignait à chaque changement de position de la vanne ♯4 (pour la catalyse du CO_2). Ceci était dû au changement d'altitude et donc de pression atmosphérique. L'augmentation du ratio H_2/(Air+N_2) en passant les débits du H_2 de 40 à 60 ml min^{-1}, d'air de 400 à 350 ml min^{-1}

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

et la pression de N_2 de 45 à 35 psi a été bénéfique. La méthode GC et les paramètres d'intégration des pics ont ensuite dû être optimisés pour prendre en compte la nouvelle configuration du GC. Après 20 jours de stabilisation de la flamme, la pression de consigne de l'azote (de 35 à 45 psi) a été augmentée pour gagner en temps d'analyse.

La figure de l'annexe 3 présente la disposition des instruments dans l'observatoire. Les entrées des lignes de prélèvement se situent sur le toit de l'observatoire à environ 10 m au-dessus du sol. Elles sont situées à la verticale du dérouleur linéaire pour éviter les pertes de charges dans sa ligne de prélèvement. Pour cela, le LaMP a conçu une pièce permettant le passage de la ligne du dérouleur linéaire (diamètre 35 mm) ainsi que quatre lignes pour les prélèvements gazeux (GC, mallette de prélèvement, instrument CRDS et une ligne réservée aux campagnes de mesure). Le dessin technique de cette pièce est présenté dans l'annexe 4. Les deux tableaux de l'annexe 5 répertorient les différentes améliorations, problèmes et solutions survenus sur le GC au cours de ma thèse.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

3 Variabilités synoptiques des concentrations

3.1 Conditions atmosphériques au sommet du Puy-de-Dôme

Le Puy-de-Dôme est un site de mesure particulier puisque la station se situe en altitude (1465 m), dans une zone complètement dégagée et dont le plateau est à 800 m d'altitude. Il est donc nécessaire de présenter les conditions atmosphériques qui règnent au sommet avant de commencer à interpréter les concentrations observées. Le principal paramètre à étudier est la hauteur de couche limite atmosphérique (CLA). La station étant éloignée de toutes sources anthropiques, c'est principalement elle qui va contraindre les variations journalières des concentrations observées.

La couche limite atmosphérique est la couche turbulente directement en contact avec le sol et dans laquelle sont émis tous les composés chimiques anthropiques. Son épaisseur varie de quelques centaines de mètres à trois kilomètres et évolue selon un cycle diurne dont l'amplitude dépend des conditions atmosphériques. Son développement au lever du soleil est dû aux turbulences atmosphériques créées par le réchauffement du sol et à l'apparition d'un gradient de température négatif entre l'atmosphère et le sol. Ces turbulences induisent un brassage des composés contribuant à une bonne homogénéïté des concentrations dans cette couche de mélange. Au sommet de la CLA, se trouve la troposphère libre, qui est une couche atmosphérique stable. Ainsi, les particules émises dans la CLA restent confinées dans cette couche puisque bloquées par la stabilité de la troposphère libre. Lorsque le soleil se couche, le gradient de température devient positif, les turbulences induites par le soleil cessent et la hauteur de couche limite diminue, la CLA devient mince et peu turbulente. Une nouvelle couche de mélange apparaît entre la troposphère libre et la couche limite, appelée couche résiduelle.

"L'European Center for Medium-rangeWeather Forecasts" (ECMWF) intègre de nombreux paramètres atmosphériques provenant de stations météorologiques dans un modèle capable de fournir en sortie une estimation de la hauteur de couche limite avec une résolution temporelle de 3h00 sur des mailles de 15*15 km. Les hauteurs de couche limite présentées dans ce chapitre ont été extraites du modèle de l'ECMWF. Plusieurs intercomparaisons entre les hauteurs de couche limite fournies par l'ECMWF et les mesures LIDAR [1] ont été faites à Paris, Gif-sur-Yvette et Trainou (Ammoura [2011]) de manière à quantifier les incertitudes sur l'estimation de la hauteur de la CLA fournie par l'ECMWF. Nous prenons les mesures instrumentales de cette hauteur comme référence. Une sous-estimation d'environ 65 % a été trouvée la nuit et inférieure à 20 % le jour avec une nette amélioration en milieu rural (sous-estimation de l'ordre de 10 %). Les données provenant de l'ECMWF utilisées dans cette partie correspondent à la grille de 15*15 km centrée aux coordonnées 45.75°de latitude et 3.00°de longitude, pour un géopotentiel de 565 m. J'ai corrigé les données sur les hauteurs de CLA de manière à prendre l'altitude du niveau de la mer comme référence. Nous garderons à l'esprit que la surface du Puy-de-Dôme modifie

1. LIght Detection And Ranging

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

localement les paramètres atmosphériques et donc la hauteur de la CLA modélisée par l'ECMWF. La figure 2.2 présente les hauteurs de couche limite calculées par le modèle de l'ECMWF pendant les deux années de mesure du GC. La barre horizontale noire représente l'altitude de la station de mesure. La courbe verte représente le fit des maximums mensuels de la hauteur de la CLA. Nous pouvons mentionner trois faits quant à la figure 2.2 :

- 27 % des épaisseurs de la CLA sont inférieures à 100 m la nuit, or globalement il est très rare que la CLA ait une épaisseur inférieure à 100 m. Cela confirme la tendance de l'ECMWF à sous-estimer les hauteurs de la CLA pendant la nuit. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux données de l'après midi, lorsque la CLA est développée et que le mélange gazeux est homogène
- on observe un cycle saisonnier pour les maximums de hauteur de couche limite (courbe verte) : elles sont plus élevées pendant l'été que l'hiver. L'été, la durée de l'ensoleillement est plus longue et les températures plus élevées qu'en hiver, induisant de plus grands gradients de températures et donc de plus fortes turbulences. Les conditions atmosphériques pendant l'hiver sont quant à elles plus stables, conduisant à des couches limites moins développées
- la plupart des mesures (70 %) faites à la station du Puy-de-Dôme se font dans la troposphère libre, en particulier pendant l'hiver.

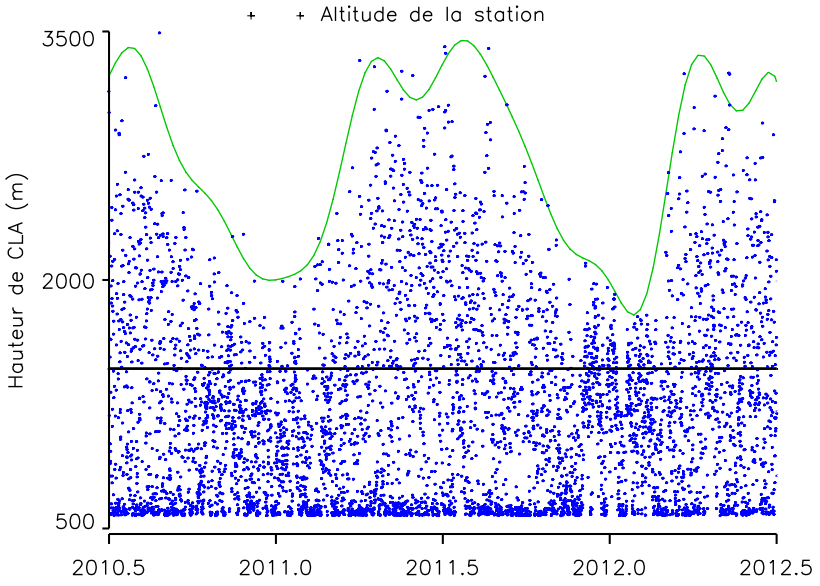
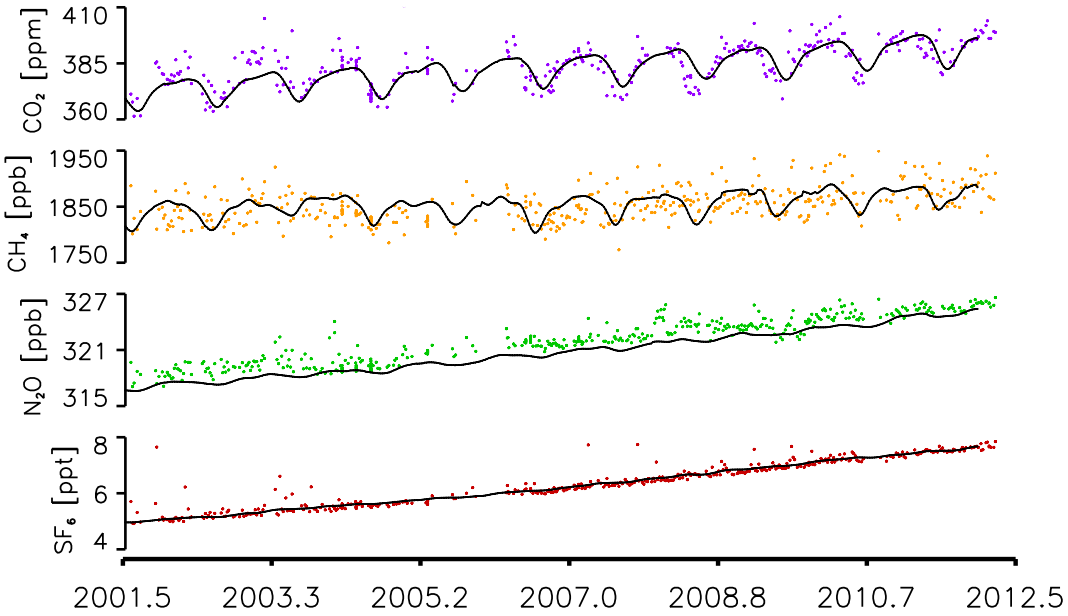


Figure 2.2 – *Hauteurs de la couche limite au Puy-de-Dôme estimées par l'ECMWF. La courbe verte (fit des maximums mensuels) souligne le cycle saisonnier de la hauteur de CLA.*

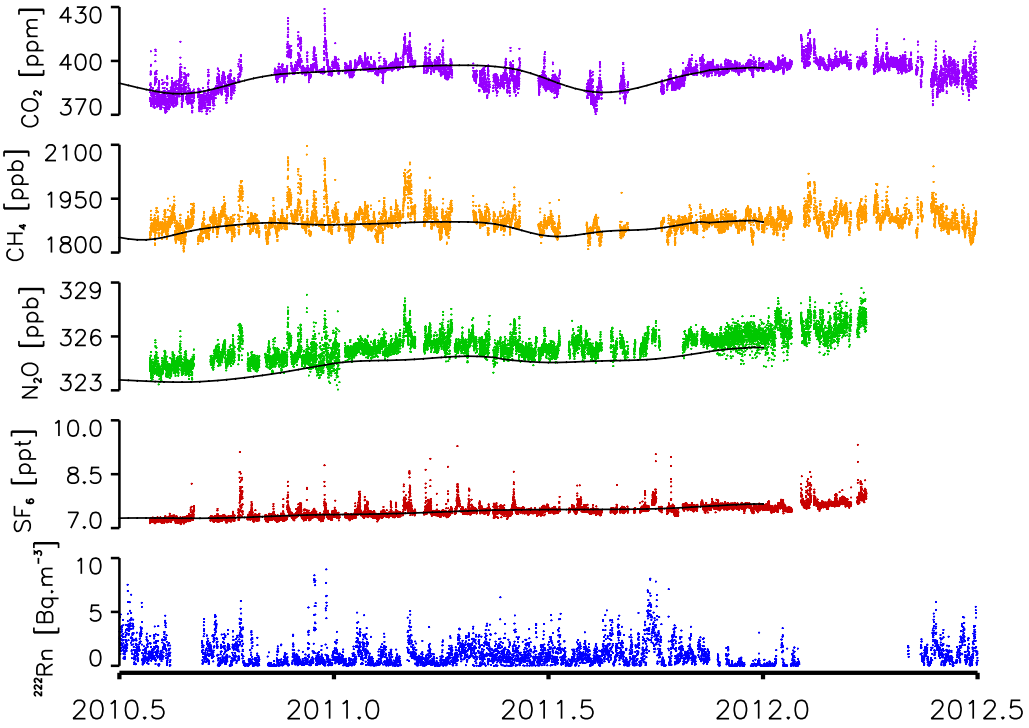
3.2 Présentation de la série temporelle des deux ans de mesure

La figure 2.3(a) présente les résultats des prélèvements hebdomadaires de flacons au Puy-de-Dôme analysés par le GC de Gif-sur-Yvette. La figure 2.3(b) montre les séries

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Prélèvements hebdomadaires de flacons depuis 2001



(b) Mesures continues faites par le GC depuis mi 2010

Figure 2.3 – *Concentrations en CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 au Puy-de-Dôme avec les MBLR associées ainsi que les mesures continues de l'activité du ^{222}Rn.*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

temporelles des concentrations en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 au Puy-de-Dôme mesurées par le GC depuis son installation (deux années de mesure) ainsi que les mesures d'activité de ^{222}Rn. Les courbes noires superposées aux mesures (flacons et GC) représentent les concentrations marines de références dans la couche limite (MBLR [2]) pour la latitude du Puy-de-Dôme. Ces courbes sont calculées par la NOAA jusqu'à l'année 2011 à partir des prélèvements hebdomadaires de flacons dans les sites marins non pollués appartenant ou étant partenaires de leur réseau de mesure. Ces sites sont référencés dans les articles de Dlugokencky *et al.* [1994], Novelli *et al.* [1992] et Trolier *et al.* [1996]. Les plus proches du Puy-de-Dôme sont ceux de Mace-Head en Ireland, Storhofdi en Islande et l'île Terceira dans les Açores. Le résultat des prélèvements est ensuite interpolé pour obtenir une distribution hebdomadaire en latitude des MBLR (Tans *et al.* [1989]). La comparaison entre les mesures GC et les MBLR permet de souligner l'importance des sources et des puits de chaque gaz. Nous pouvons observer que les résultats des prélèvements de flacons et les MBLR suivent bien les mêmes tendances. Concernant les mesures continues faites par le GC, nous avons calculé pour le CO_2 un cycle saisonnier dans les différences entre les mesures *in-situ* et les MBLR. Ces différences sont positives en automne et en hiver (entre 2.15 et 3.37 ppm en moyenne) montrant la prédominance des émissions et deviennent négatives en été et au printemps (entre -1.60 et -5.38 ppm en moyenne) montrant cette fois-ci la prédominance des puits de CO_2. Pour le CH_4, le N_2O et le SF_6, les différences entre mesures *in-situ* et MBLR ne présentent pas de cycle saisonnier et sont respectivement égales à 13.20 ppb, 0.84 ppb et 0.01 ppt. Ces différences montrent l'influence des sources au Puy-de-Dôme par rapport à des sites marins non pollués.

De par l'altitude et l'éloignement des sources anthropiques du site, les concentrations moyennes observées au Puy-de-Dôme depuis juillet 2010 sont moins élevées qu'à Gif-sur-Yvette, où les concentrations en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 peuvent atteindre respectivement 480 ppm, 2300 ppb, 336 ppb et plus de 20 ppt sur la même période de mesure. Les activités en ^{222}Rn y sont aussi moins élevées à cause de l'altitude de prélèvement. Au sommet du Puy-de-Dôme le CO_2 montre un cycle annuel bien marqué avec des concentrations plus fortes l'hiver que l'été. Ce phénomène est dû à la forte absorption du CO_2 par la végétation durant l'été (photosynthèse). Ce cycle annuel présente une amplitude de 20.99 ppm pour l'année 2010 et est plus marqué à Gif-sur-Yvette avec une amplitude de 31.28 ppm.

J'ai calculé le taux d'accroissement annuel en concentration de ces gaz à partir des résultats de prélèvement de flacons. Les taux d'accroissement annuel moyens pour le CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 sont respectivement de 1.56 ppm an^{-1}, 4.22 ppb an^{-1}, 0.73 ppb an^{-1} et 0.25 ppt an^{-1}. Les valeurs du taux d'accroissement annuel calculées sont proches de celles publiées par l'IPCC (IPCC [2007]) pour le CO_2, le N_2O et le SF_6 puisqu'il estime des taux d'accroissement global respectifs entre 1995 et 2005 de 1.9 ppm an^{-1}, 0.8 ppb an^{-1} et 0.21 ppt an^{-1}. Concernant le CH_4, l'IPCC estime une concentration atmosphérique globale stable entre 1999 et 2005. Le taux d'accroissement du CH_4 au Puy-de-Dôme entre 2001

2. Marine Boundary Layer References

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

et 2005 est effectivement de -0.26 ppb an^{-1}. Ce dernier est de 8.34 ppb an^{-1} entre 2006 et 2012 montrant, après une stabilisation des concentrations pendant plusieurs années, un regain d'accroissement des émissions de CH_4 ces dernières années.

3.3 Variabilités synoptiques à l'échelle journalière

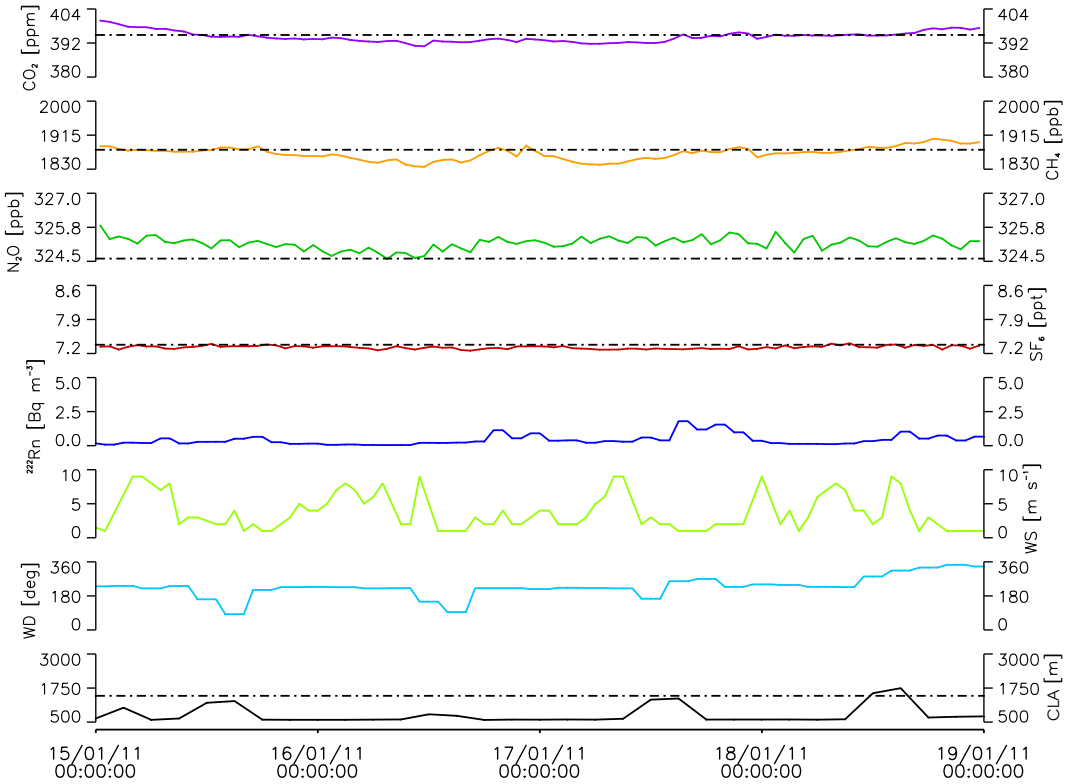
Pour présenter les variations synoptiques observées à l'échelle journalière au Puy-de-Dôme, j'ai choisi quatre jours des mois de janvier et de juin 2011 (figure 2.4). En plus des concentrations de CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 et de leur MBLR respectives en pointillés noirs, j'y ai rajouté la direction du vent (WD), sa vitesse (WS) et les hauteurs de couche limite avec, en pointillés, l'altitude de la station de mesure. Nous noterons que les échelles sont identiques sur les deux sous-figures pour une meilleure comparaison des concentrations. Les variabilités des concentrations sont plus importantes au printemps qu'en hiver. La très faible variabilité des concentrations l'hiver provient du fait que l'on analyse principalement l'air dans la troposphère libre. Nous remarquerons tout de même une augmentation des concentrations en CO_2, CH_4 et ^{222}Rn les 16 et 17 janvier 2011 au soir, lorsque la hauteur de couche limite diminue. Ces pics sont le résultat de la formation de la couche résiduelle : mélange entre les gaz concentrés dans la couche limite et ceux de la troposphère libre lorsque l'épaisseur de la couche limite diminue. Les plus grandes variabilités de concentration au printemps sont en partie dues à l'alternance journalière des mesures faites dans la CLA et dans la troposphère libre. Une autre source de variabilité peut aussi venir des changements de régimes de vents. Ceci est nettement visible pour le SF_6 : le pic observé entre le 02 et le 03 juin correspond à un changement brutal de direction du vent amenant des masses d'air originellement du nord-est puis soudainement du nord-ouest.

L'hiver, les concentrations mesurées *in-situ* sont assez proches ou même inférieures aux MBLR comparées à l'été. Encore une fois, cet effet provient du fait que les mesures faites *in-situ* se font dans la troposphère libre l'hiver alors que l'estimation des MBLR se fait avec des mesures dans la couche limite atmosphérique où les concentrations en GES y sont plus élevées. Par contre, l'été, mise à part pour le CO_2 qui possède un fort puits (absorption par la végétation), les mesures *in-situ* présentent des concentrations plus fortes que celles des MBLR, montrant l'influence des sources d'émission dans la couche limite.

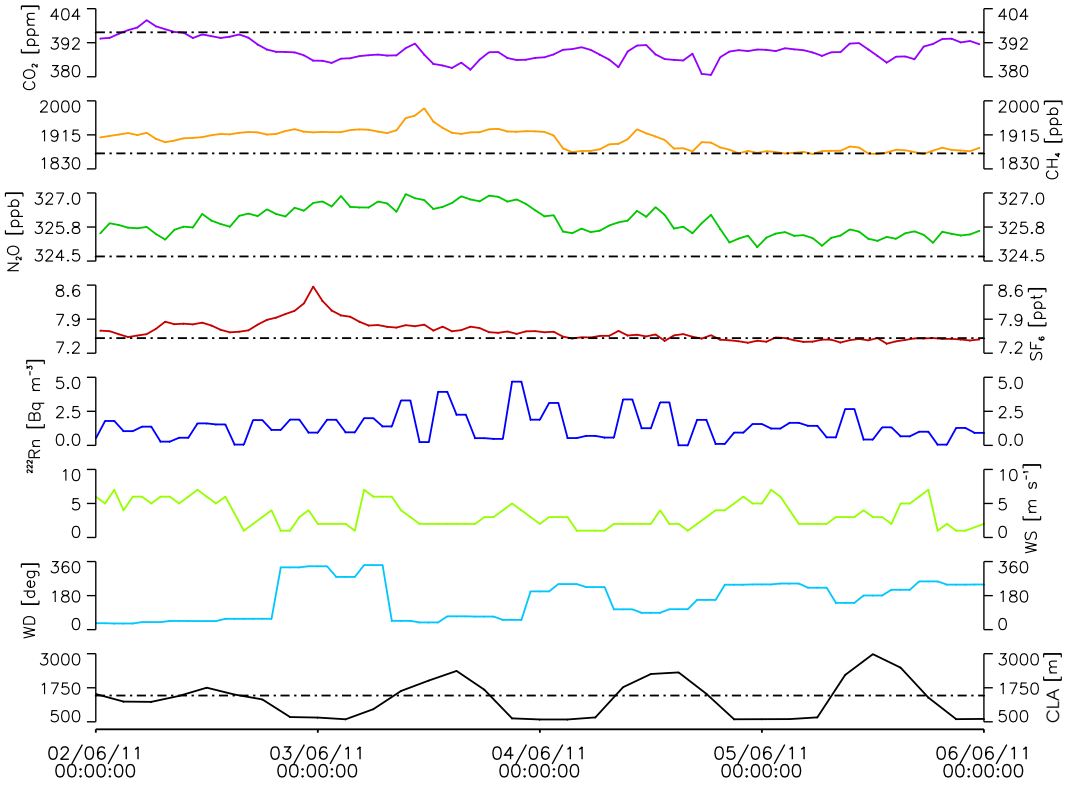
3.4 Cycles diurnes moyens

Les cycles diurnes moyens de concentration pour chaque saison et pour la série temporelle complète des quatre gaz à effet de serre mesurés par le GC au Puy-de-Dôme ainsi ceux du ^{222}Rn et de la hauteur de la couche limite atmosphérique calculée par l'ECMWF sont présentés sur la figure 2.5. Pour éviter de biaiser le calcul des cycles diurnes, j'ai soustrait le taux d'accroissement annuel de chaque gaz (voir la section 3.2 de ce chapitre) en prenant le 1er janvier 2012 pour référence. Les amplitudes pic à pic de concentration

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Janvier 2011



(b) Juin 2011

FIGURE 2.4 – *Variations synoptiques des concentrations en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6, activité du ^{222}Rn, vitesses et directions du vent ainsi que les hauteurs de couche limite observées au Puy-de-Dôme pendant quatre jours des mois de janvier et juin 2011.*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

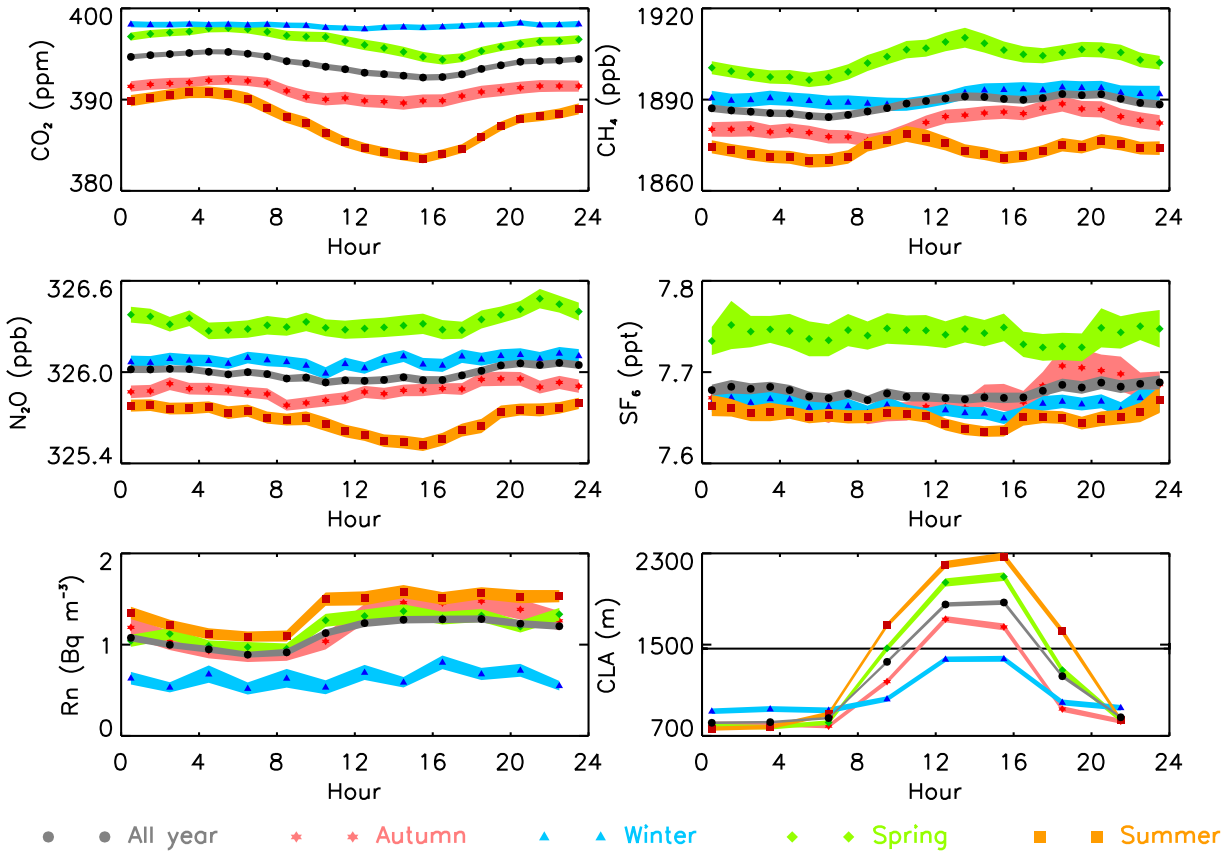


FIGURE 2.5 – *Cycles diurnes du CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, ^{222}Rn et de la hauteur de couche limite atmosphérique au Puy-de-Dôme*

par saison pour chaque cycle diurne sont récapitulées dans le tableau 2.1. Ces amplitudes sont inférieures à la reproductibilité instrumentale pour le N_2O et le SF_6, je n'interpréterai donc pas les cycles diurnes pour ces deux gaz.

Les cycles diurnes saisonniers de la hauteur de couche limite montrent tous la même tendance avec une augmentation de sa hauteur de 6h00 UTC à 12h00 UTC, une stabilisation entre 12h00 UTC et 16h00 UTC suivie d'une diminution de son épaisseur. Ces cycles présentent des amplitudes plus fortes en été et au printemps qu'en hiver et en automne comme expliqué section 3.1 de ce chapitre. La station de mesure analyse principalement l'air dans la troposphère libre (plus de 70 % du temps, la barre horizontale noire modélisant l'altitude de la station de mesure). En moyenne annuelle, les mesures dans la couche

Tableau 2.1 – *Amplitudes observées des cycles diurnes saisonniers au Puy-de-Dôme.*

	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppb)	N_2O (ppb)	SF_6 (ppt)	^{222}Rn (Bq m^{-3})
All year	3.04	7.76	0.13	0.02	0.43
Automne	2.55	12.02	0.17	0.06	0.58
Hiver	0.65	5.91	0.13	0.02	X
Printemps	3.47	13.87	0.21	0.02	0.28
Eté	7.34	7.86	0.26	0.04	0.42

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

limite se font entre 10h00 UTC et 17h00 UTC avec un pas de temps élargi en été et au printemps et raccourci en automne. Par contre,l'hiver, les mesures dans la CLA sont extrêmement limitées. Les cycles diurnes du CO_2 et du CH_4 sont respectivement anti-corrélés et corrélés à ceux de la hauteur de la CLA. La corrélation entre les cycles diurnes du CH_4 et ceux de la hauteur de la CLA s'explique par le fait que les concentrations atmosphériques des GES sont plus faibles dans la troposphère libre que dans la couche limite atmosphérique. Ainsi, lorsque la CLA se développe et dépasse l'altitude de la station, nous analysons l'air dans cette dernière, où le CH_4 y est plus concentré. Etant donné qu'en hiver la hauteur de couche limite est statistiquement inférieure à la hauteur de la station, les variabilités journalières de concentration des cycles diurnes en CO_2, CH_4 et ^{222}Rn sont extrêmement faibles. L'anti-corrélation des cycles diurnes du CO_2 avec ceux de la hauteur de CLA est due à l'absorption du CO_2 par la végétation pendant la journée, qui vient contrebalancer les effets des conditions atmosphériques. Ceci est nettement visible l'été, lorsque l'activité de la photosynthèse est maximale, l'amplitude de concentration du cycle diurne est maximum (7.34 ppm).

Les concentrations moyennes de CO_2 sont maximales en hiver et minimales en été. Ces concentrations saisonnières sont principalement contraintes par la biosphère et la respiration des sols dont le puits pendant l'été est beaucoup plus important que pendant l'hiver. Pour le CH_4, la concentration saisonnière minimale est observée en été, lorsque l'ensoleillement est maximal induisant une forte concentration de radicaux hydroxyle (OH) et donc un puits maximum. Les maxima de concentration s'observent au printemps et s'expliquent par l'alternance des analyses faites dans la couche limite (fortes concentrations en CH_4) et dans la troposphère libre. La concentration saisonnière maximale calculée dans la MBLR apparaît quant à elle en hiver, lorsque le puits par les OH et les hauteurs de CLA sont minimales. Le N_2O présente une concentration moyenne maximale au printemps, lorsque les émissions par l'agriculture sont maximales. Le seul puits de N_2O est la stratosphère, où il est photo-dissocié. Ce puits stratosphérique est maximum en été, lorsque la circulation de Brewer-Dobson est accentuée par des températures plus chaudes (Nevison *et al.* [2011]). Ainsi, le minimum de concentration de N_2O apparaît pendant l'été, ce que l'on observe aussi dans la MBLR. Les concentrations saisonnières en CH_4 et N_2O l'hiver et l'automne sont encadrées par celles de l'été et du printemps puisqu'à ces périodes les puits sont moins actifs et les analyses se font essentiellement dans la troposphère libre. De par sa durée de vie proche de 3000 ans, nous pouvons négliger le puits de SF_6 (destruction dans la mésosphère). Les fortes concentrations observées pendant le printemps s'expliquent par un problème d'échantillonnage : nous n'avons pas fait de mesure de SF_6 pendant le printemps 2012 à cause de la vanne ♯ 1b (voir la figure 1.2) qui ne tournait plus. Ainsi, les cycles diurnes saisonniers de SF_6 ont été calculés à partir de deux saisons sauf pour celui du printemps, ce qui a introduit un biais dans le calcul du cycle diurne au printemps. Le ^{222}Rn présente des activités minimales en hiver, lorsque les mesures se font principalement dans la troposphère libre. A cause de son temps de vie radioactif (3.8 jours), une partie des atomes de ^{222}Rn sont désintégrés dans la CLA et n'atteignent pas

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

la troposphère libre. Pendant les autres saisons, les concentrations restent similaires, avec une augmentation entre 8h00 UTC et 10h00 UTC, lorsque la hauteur de CLA dépasse l'altitude de la station de mesure. Des résultats analogues ont été trouvés pour le CO_2, le CH_4 et le ^{222}Rn à Schauinsland (1205 m d'altitude, Forêt Noire, Allemagne) par Schmidt *et al.* [1996] et pour le N_2O à Ochsenkopf (tour de 163 m de haut, à l'est de Allemagne) par Thompson *et al.* [2009].

3.5 Concentration des GES en fonction des régimes de vent

Outre la hauteur de la couche limite atmosphérique, qui est un paramètre essentiel dans la contrainte des variations journalières de concentration des GES, leur concentration va aussi dépendre de l'origine des masses d'air. Dans cette section, je m'appliquerai à présenter comment l'origine des masses d'air influe sur les concentrations observées au sommet du Puy-de-Dôme. Pour cela, j'ai utilisé l'outil "polarPlot" développé dans le projet "openair" (http ://www.openair-project.org, Carslaw *et* Ropkins [2011]). Cet outil permet de tracer des figures en coordonnées polaires, présentant les concentrations de GES en fonction des régimes de vent (directions et vitesses). J'ai appliqué cette fonction aux concentrations mesurées par le GC au Puy-de-Dôme en sélectionnant uniquement les données lorsque la station se trouve dans la couche limite atmosphérique. La figure 2.6 présente les concentrations pour chaque gaz, par saison, en fonction des régimes du vent dans la couche limite. J'y ai ajouté les roses des vents saisonnières, donnant une indication sur les statistiques d'échantillonnage. Les différentes sous-figures sont orientées selon les axes géographiques nord-sud et est-ouest. Les anneaux circulaires présentent, quant à eux, les vitesses du vent. Plus nous nous éloignons du centre des figures, plus les vitesses de vent sont élevées. Nous remarquerons que lorsque les vitesses de vent sont faibles (inférieures à 5 m s^{-1}), les concentrations mesurées sont, elles aussi, faibles. Il n'y a pas de sources anthropiques majeures proche du Puy-de-Dôme (Clermont-Ferrand étant situé à 10 km), aussi plus les vitesses de vents sont faibles, plus les concentrations mesurées proviennent de sources locales. Nous observons nettement que les concentrations en GES sont plus élevées au printemps et en hiver, comme montré dans la partie précédente. Cet effet est accentué l'hiver par la sélection des données appliquées : l'hiver la CLA étant statistiquement plus basse, les concentrations y sont d'autant plus fortes et inversement l'été. Il est à noter que l'interprétation des figures l'hiver reste délicate à cause du manque de mesure dans la CLA.

Le CO_2 montre une répartition spatiale en concentration assez homogène, excepté l'hiver. Les fortes concentrations pendant l'hiver proviennent majoritairement de l'est avec des vitesses de vent de l'ordre de 10 m s^{-1}. La station est influencée par le chauffage résidentiel provenant de Clermont-Ferrand. De même que pour le CO_2, la répartition spatiale des concentrations du CH_4 est assez homogène. On observe de fortes concentrations pendant le printemps, provenant du quart nord-est lorsque le vent souffle entre 5 et

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

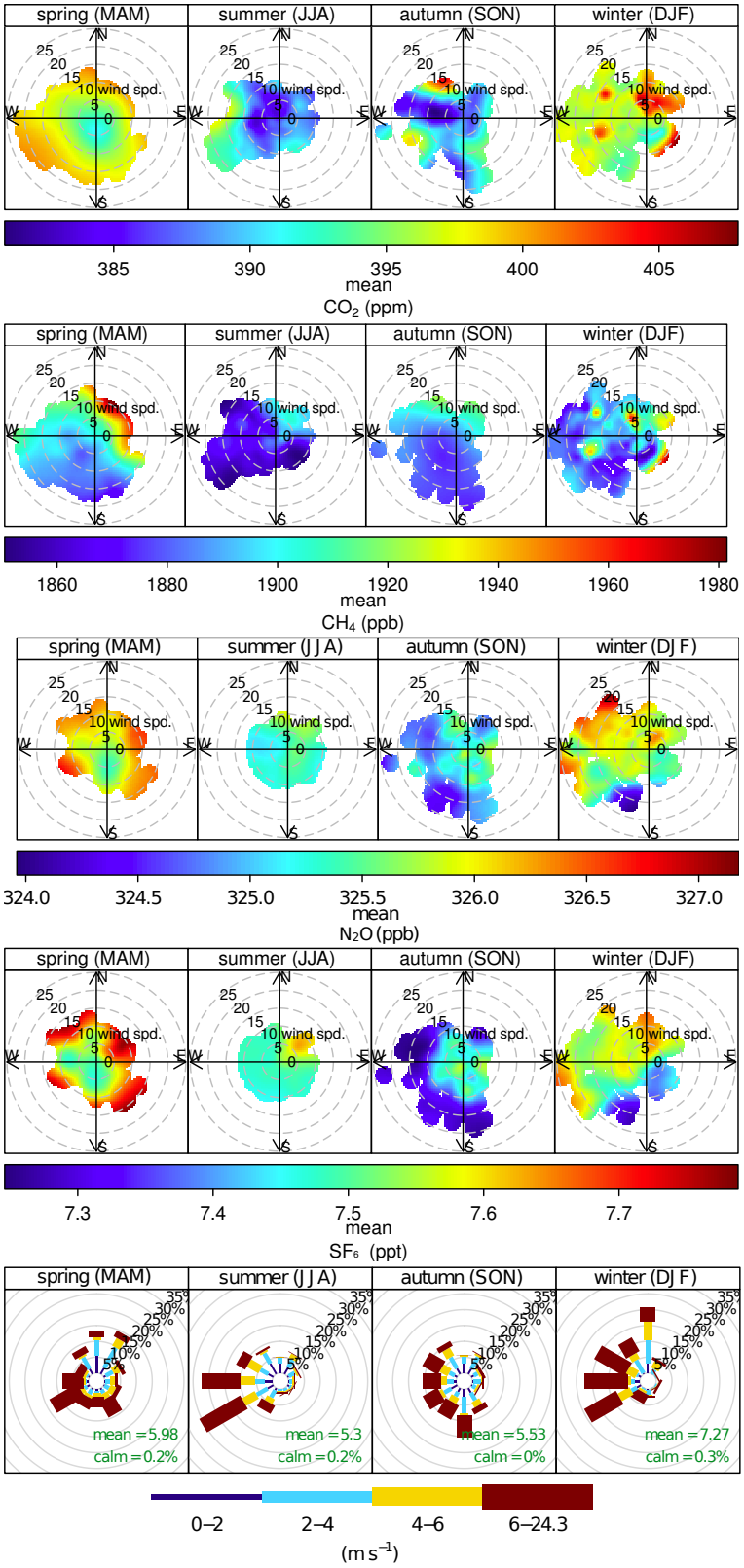


FIGURE 2.6 – *Concentrations moyennes mesurées au sommet du Puy-de-Dôme en fonction des régimes de vent pour le CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 ainsi que les roses des vents saisonnières. Les données ont été selectionnées pour ne présenter que les mesures faites dans la couche limite atmosphérique.*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

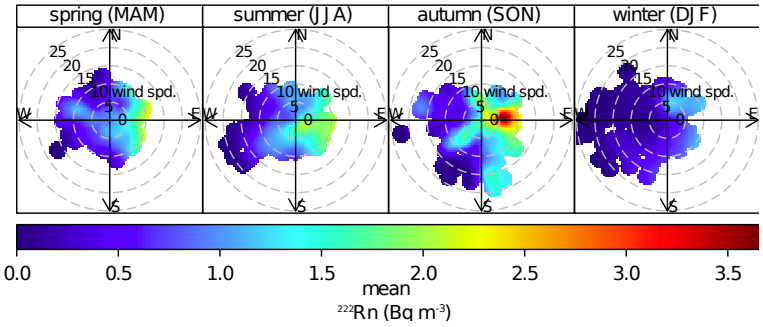


FIGURE 2.7 – *Activités moyennes de ^{222}Rn mesurées au sommet du Puy-de-Dôme en fonction des régimes de vent dans la couche limite atmosphérique.*

10 m s^{-1}. Le registre français des émissions polluantes (iREP, recensement des émissions des installations industrielles, http ://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr), nous indique quatre sources de méthane provenant d'usines de traitement des déchets dans le département du Puy-de-Dôme : deux situées 10 km à l'est, une 20 km au sud-ouest et la dernière 40 km au nord. La station est influencée par les usines du nord et de l'est dans la mesure où premièrement les émissions de CH_4 de ces trois usines sont plus importantes que celle du sud et deuxièmement, au printemps la fréquence des vents provenant du nord est plus élevée que pendant les autres saisons. La station n'est pas influencée par l'usine du nord l'hiver (même si 30 % du vent vient du nord) puisque les mesures dans la couche limite sont très limitées. Nous pouvons tout de même deviner une légère influence des usines situées en direction de Clermont-Ferrand. La source principale de N_2O en France est le secteur agricole et est majoritairement émis au printemps (Lopez *et al.* [2012]). Ceci explique les fortes concentrations observées au printemps. Ces sources étant diffuses, les concentrations sont plutôt bien réparties spatialement. L'origine du SF_6 est uniquement anthropique. Il est donc utilisé comme traceur de masse d'air : Maiss *et al.* [1996]. L'iREP ne recense aucune source de SF_6 dans le département du Puy-de-Dôme. Ainsi, la répartition spatiale des concentrations va dépendre des régimes de vent de chaque saison. Nous pourrons noter la présence de deux "hot spots" co-localisés pour le CO_2 et le CH_4 en hiver : un dans le quart nord-ouest et l'autre dans le quart sud-ouest.

J'ai effectué la même étude pour le ^{222}Rn dont l'unique émission se fait par les sols (voir la figure 2.7). Nous remarquerons que les activités sont plus fortes lorsque le vent vient de l'est : durant ce régime, les masses d'air ont voyagé au dessus des continents et ont pu se charger en ^{222}Rn. Nous pouvons également observer un "hot spot" pendant l'automne en direction de l'est lorsque les vitesses de vent sont comprises entre 5 et 10 m s^{-1}. Ce "hot spot" est probablement dû aux fortes activités enregistrées entre fin septembre et début octobre de l'année 2010. Il faudrait analyser ceci en détail en refaisant cette figure pour la série temporelle complète du radon.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

3.6 Conclusion

Le chromatographe en phase gazeuse que j'ai installé au Puy-de-Dôme a permis l'acquisition de deux ans de données. L'analyse de ces données montre que les variations synoptiques des concentrations sont principalement contraintes par la hauteur de la couche limite atmosphérique, par les sources et puits de chaque gaz ainsi que par l'origine des masses d'air. L'analyse des concentrations mesurées dans la couche limite en fonction de l'origine des masses d'air n'a pas montré une influence notable des émissions de Clermont-Ferrand. Les cycles diurnes saisonniers ainsi que la comparaison des concentrations *in-situ* avec les concentrations marines de référence dans la couche limite pour le CO_2 ont montré une forte importance de son absorption par la végétation pendant l'été. Ce puits est à l'origine de l'anti-corrélation des cycles diurnes entre le CO_2 et le CH_4.

Il s'avère difficile de pouvoir utiliser le radon comme traceur de masse d'air pour contraindre les émissions surfaciques de GES autour du Puy-de-Dôme pour deux raisons :

- les amplitudes des cycles diurnes observées sur le ^{222}Rn sont trop faibles pour détecter un signal net. Il en est de même pour le N_2O et le SF_6, dont les amplitudes sont du même ordre de grandeur que la reproductibilité instrumentale
- l'utilisation du radon comme traceur de masse d'air pour contraindre les émissions de surface ne peut se faire que dans la CLA et sans être influencée par les autres couches de mélange. La mesure alternative des concentrations de GES dans la CLA, dans la couche résiduelle et dans la troposphère libre empêche aussi l'utilisation du radon comme traceur de masse d'air.

J'ai également travaillé sur les données continues enregistrées par chromatographie en phase gazeuse à Gif-sur-Yvette et à Trainou. J'ai pu y utiliser le radon comme traceur pour y contraindre les flux surfaciques à l'échelle régionale. Cette méthode d'estimation, basée uniquement sur les observations a été appliquée pour estimer les flux de N_2O à Gif-sur-Yvette et à Trainou et font l'objet du chapitre suivant.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Chapitre 3

Estimation des émissions françaises du protoxyde d'azote

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Dans ce chapitre, j'ai utilisé l'approche multigaz de manière à estimer les flux de protoxyde d'azote à l'échelle régionale à partir de la méthode radon. Il s'organise autour de l'article que j'ai publié en 2012 : *Seasonal variation of N_2O emissions in France inferred from atmospheric N_2O and ^{222}Rn measurements*. C'est la première fois qu'une telle approche est utilisée en France pour l'estimation régionale et départementale des émissions de N_2O. Aussi, je décris dans l'introduction l'importance de ce gaz à effet de serre et les motivations qui m'ont poussé à faire cette étude. Une seconde partie est destinée à la description de l'utilisation de la méthode radon dans la contrainte des flux. Je présente ensuite un résumé des résultats que j'ai publiés sur ce sujet, puis l'article lui même est donné *in-extenso*.

1 Introduction

L'émission globale annuelle de N_2O est estimée à environ 59 téragrammes : 64 % d'origine naturelle (sols naturels et océans) et 36 % d'origine anthropique (dont 67 % dus au secteur de l'agriculture et de l'élevage : Mosier *et al.* [1999]) : EPA [2010]. Les émissions anthropiques de N_2O contribuent au niveau global, pour 6.1 % du réchauffement climatique et sont ainsi concernées par le protocole de Kyoto. Cependant, l'estimation de l'émission anthropique de N_2O au niveau global, continental ou national présente de fortes incertitudes tant au niveau des inventaires d'émission (de l'ordre de 100 %) que des méthodes d'inversion : l'étude de Schulze *et al.* [2009] estime par inversion les émissions européennes de N_2O avec une incertitude de 67 %.

Le CITEPA (inventaire officiel français) estime chaque année les émissions anthropiques françaises de N_2O. La figure 3.1 présente ces estimations faites depuis 1990. On y observe que les émissions de N_2O en France sont dues à 84 % au secteur agricole et forestier, imputablent à l'épandage d'engrais azoté sur les sols agricoles. Selon le CITEPA, la France a diminué de 32 % ses émissions de N_2O entre 1990 et 2010, en particulier grâce aux efforts faits dans le secteur de l'industrie et de l'agriculture. L'émission de N_2O par les autres secteurs d'activité reste marginale. Ainsi, entre 1990 et 2010, la contribution du N_2O au PRG total français est passée de 16.4 % à 11.3 %.

De nombreuses études visent à mieux comprendre les mécanismes d'émission de N_2O par les sols, et notamment par les sols agricoles qui en sont la principale source anthropique : Laville *et al.* [1999], Laville *et al.* [2011] ou encore Bouwman *et al.* [2002]. Elles ont permis de mettre en évidence l'importance de l'activité bactériologique des sols dans l'émission de N_2O, au travers des processus de nitrification et dénitrification. Ainsi, l'émission de N_2O par les sols, va dépendre entre autres de la disponibilité de l'azote minéral dans le sol (Matson *et al.* [1989]), du taux de minéralisation de l'azote organique (Matson *et* Vitousek [1990]), de l'humidité du sol (Davidson *et al.* [2000]) ou encore de sa température (Stanford *et* Vander Pol [1975]). Les estimations de flux se font par l'utilisation de chambres à flux permettant de remonter aux émissions à une échelle très locale. La figure 3.2, publiée par Laville *et al.* [2011], présente les émissions de N_2O (en rouge) enregistrées

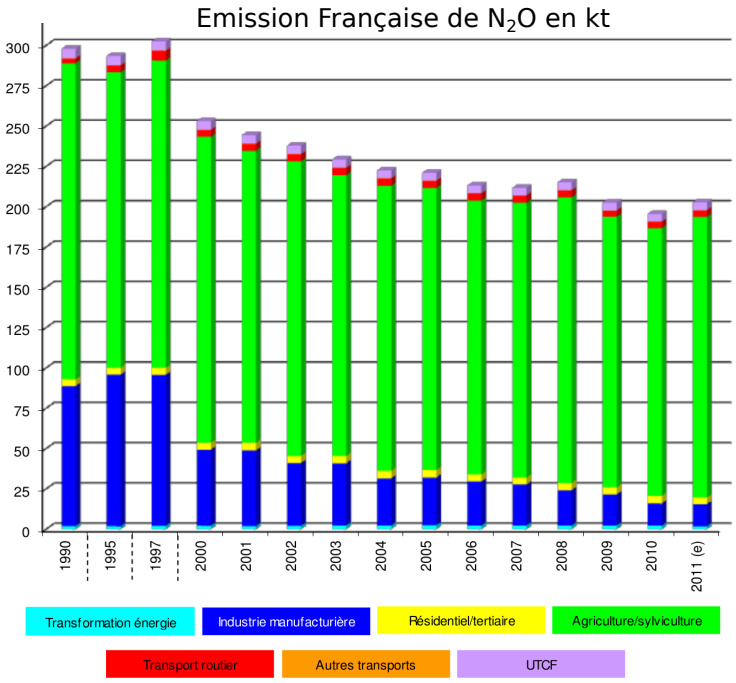


FIGURE 3.1 – *Estimation des émissions françaises de N_2O en kt : CITEPA [2012]*

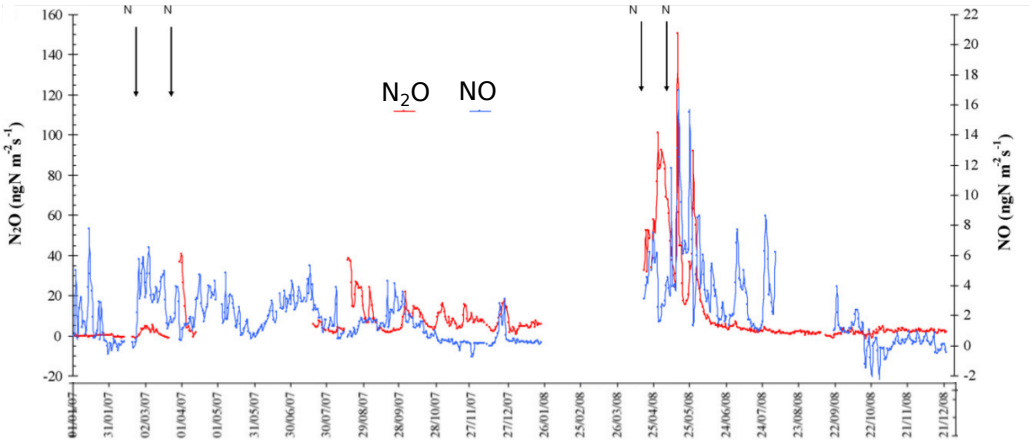


FIGURE 3.2 – *Emissions de N_2O (en rouge) et NO (en bleu) enregistrées pendant deux ans par chambres à flux posées dans des champs. Cette figure a été publiée par Laville et al. [2011]*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

par chambres à flux, dans des champs d'orge (pour l'année 2007) et de maïs (pour l'année 2008). Nous pouvons observer la forte variabilité temporelle des émissions, en particulier suite à l'apport d'engrais azoté dans les sols, représenté par les quatre flèches noires verticales. Nous remarquerons que les émissions peuvent varier de 20 à 140 ngN m^{-2} s^{-1} en l'espace d'une semaine.

Les mesures de concentration de N_2O dans l'atmosphère, couplées aux mesures de traceurs atmosphériques tels que le radon (Biraud *et al.* [2000], Schmidt *et al.* [2001]) permettent d'estimer les émissions à une échelle départementale ou régionale avec une incertitude de l'ordre de 35 %. L'utilisation du radon comme traceur (méthode radon) pour l'estimation des émissions de N_2O présente l'avantage d'intégrer toutes les sources : naturelles ou anthropiques. Ainsi, l'utilisation de la méthode radon se place à une échelle intermédiaire entre les estimations d'émission à l'échelle globale et les estimations locales faites à l'aide de chambres à flux.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

2 La méthode radon

La méthode radon est une méthode d'estimation de flux uniquement basée sur l'observation. Elle a été utilisée à maintes reprises dans l'estimation des flux de CO_2, CH_4 ou N_2O : Levin *et al.* [1999]; Biraud *et al.* [2000]; Schmidt *et al.* [2001]; Messager *et al.* [2008]. J'expose ici les principes de calcul de flux par la méthode radon, appliqués au N_2O à Gif-sur-Yvette et à Trainou à partir des mesures obtenues par GC.

Le radon, gaz naturel radioactif (voir le chapitre 1, section 4), est continûment émis par les sols. Il peut donc servir de traceur de masse d'air continentale et être utilisé pour l'estimation des flux surfaciques de GES. Son émission par la surface terrestre doit être correctement quantifiée et va dépendre de la nature des sols. Plusieurs études, basées sur différentes méthodes, ont été réalisées pour estimer l'émission de ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette et à Trainou :

- la combinaison d'une d'étude de Zobler [1986] qui a déterminé la texture des sols au niveau global (résolution de 1°*1°) et de Jutzi [2001] qui a déterminé le flux de ^{222}Rn en fonction des différentes textures a permis d'estimer des flux respectifs de ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette et à Trainou de 66 ± 23 Bq m^{-2} h^{-1} et 53.4 ± 18.5 Bq m^{-2} h^{-1} (Yver *et al.* [2009, 2010])
- en utilisant des chambres à flux, Servant [1964] a estimé un flux de ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette de 52.4 ± 16 Bq m^{-2} h^{-1}
- l'étude de Messager *et al.* [2008] a utilisé les variations de hauteur de couche limite atmosphérique (fournie par l'ECMWF) pour contraindre les émissions de ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette et a trouvé un flux de 48.6 ± 18.4 Bq m^{-2} h^{-1}
- Szegvary *et al.* [2009] ont utilisé les détecteurs d'émission gamma déployés à travers l'Europe pour surveiller l'environnement suite à l'accident Tchernobyl. Des flux respectifs en ^{222}Rn de 41.6 ± 2.5 Bq m^{-2} h^{-1} et 46.1 ± 2.8 Bq m^{-2} h^{-1} ont pu être estimés à Gif-sur-Yvette et Trainou.

Moyennant tous ces résultats, les flux moyens de ^{222}Rn utilisés à Gif-sur-Yvette et Trainou sont respectivement de 52 Bq m^{-2} h^{-1} et 50 Bq m^{-2} h^{-1}. L'émission de ^{222}Rn n'est pas constante au cours de l'année : en hiver lorsque le sol est humide ou gelé il atténue son émission. Au flux moyen calculé précédemment, nous superposons une variation saisonnière de +25 % pendant l'été et -25 % l'hiver (Schmidt *et al.* [2001]).

La figure 3.3 montre les variabilités synoptiques du ^{222}Rn et du N_2O pendant quatre jours à Gif-sur-Yvette. On y observe que les deux espèces covarient dans le temps puisque contraintes par les mêmes conditions atmosphériques : transport et hauteur de couche limite. Les concentrations diminuent au lever du jour, lorsque la couche limite se développe induisant une augmentation du volume de dilution des gaz et au contraire, augmentent la nuit avec la diminution de l'épaisseur de la couche limite atmosphérique. Les variations de concentration du ^{222}Rn et du N_2O (ΔC) au cours du temps (Δt) sont égales à leur flux (J) divisé par la hauteur de la CLA (H) : équations 3.1 et 3.2. Le dernier terme de l'équation 3.1 prend en compte la décroissance radioactive du ^{222}Rn au cours du temps.

$$\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t} = \frac{J_{Rn}}{H} - \lambda_{Rn} C_{Rn} \tag{3.1}$$

$$\frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta t} = \frac{J_{N_2O}}{H} \tag{3.2}$$

En combinant les deux équations précédentes (3.1 et 3.2), on s'affranchit de la hauteur de couche limite et en faisant une approximation au premier ordre ($\lambda C_{Rn} \ll \Delta C_{Rn}/\Delta t$), les flux journaliers de N_2O peuvent être déterminés : équation 3.3 (Schmidt *et al.* [2001]).

$$J_{N_2O} = J_{Rn} \frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta C_{Rn}} \left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}}\right) \tag{3.3}$$

L'utilisation de l'équation 3.3 dans l'estimation de flux suppose que le N_2O et le ^{222}Rn soient émis dans l'atmosphère avec un flux constant et qu'ils restent confinés dans la couche limite atmosphérique. La méthode radon est appliquée aux données nocturnes, lorsque l'épaisseur de la couche limite diminue (phénomène appelé inversion nocturne) pour deux raisons :

- ne pas être influencé par la couche résiduelle, qui risquerait d'introduire un biais dans le calcul des flux
- la nuit, la couche limite est plus stable ce qui limite les mouvements verticaux et contribue au confinement des espèces. Les effets du transport horizontal sont aussi limités.

Le terme $\frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta C_{Rn}}$ dans l'équation 3.3 représente le coefficient directeur de la droite des concentrations de N_2O en fonction de l'activité du ^{222}Rn lors d'une inversion nocturne. Les barres horizontales grises sur la figure 3.3 soulignent les données nocturnes utilisées : entre 18h00 et 06h00 UTC. Cette fenêtre de sélection varie en fonction des saisons. Je les ai déterminées à partir des cycles diurnes saisonniers, en choisissant les horaires correspondant à une augmentation des concentrations et donc au début d'une inversion nocturne.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

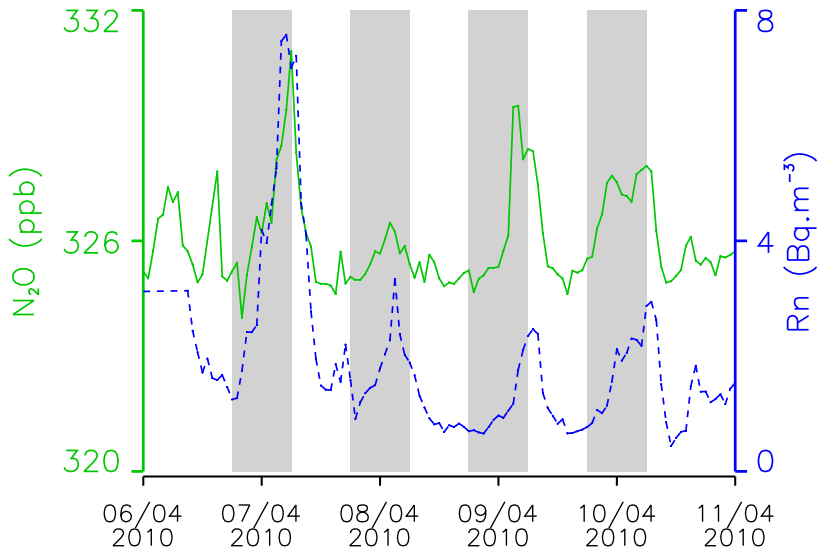


FIGURE 3.3 – *Variabilités synoptiques du N_2O et du ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette*

A Gif-sur-Yvette, les fenêtres horaires varient de 19h00 à 05h00 UTC en été et de 17h00 à 06h00 UTC en hiver.

D'autres critères de sélection doivent être appliqués aux données pour pouvoir sélectionner les événements représentatifs des flux :

- le coefficient de corrélation (r^2) entre les deux espèces lors des inversions nocturnes doit être supérieur à 0.6 à Gif-sur-Yvette et 0.5 à Trainou. J'ai fixé ces coefficients après avoir étudié le nombre d'événements sélectionnés pour avoir une bonne statistique avec un r^2 le plus restrictif possible. Les études de Biraud *et al.* [2000]; Messager *et al.* [2008]; van der Laan *et al.* [2009] utilisent des coefficients de corrélation minimums de 0.5. Sur la figure 3.3, les coefficients de corrélation (r^2) pour les nuits du 07, 09 et 10 avril 2010 sont respectivement de 0.80, 0.63 et 0.61
- les pics nocturnes de N_2O et de ^{222}Rn doivent être respectivement supérieurs à 0.6 ppb et 0.75 Bq m^{-3} pour qu'ils soient considérés comme significatifs.

L'application de ces critères permet de sélectionner une moyenne annuelle de 66 et 43 inversions nocturnes respectivement à Gif-sur-Yvette et Trainou.

Cette méthode de calcul de flux permet de s'affranchir des modèles de transport, mais présente ses propres sources d'incertitude. Tout d'abord les erreurs instrumentales : 10 % sur le radon et 20 % sur les pics de N_2O (0.25 ppb de reproductibilité instrumentale relatif à l'amplitude des pics de 1.5 ppb observée sur les cycles diurnes). Ces erreurs instrumentales ont été intégrées lors du calcul du terme $\frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta C_{Rn}}$ durant les inversions nocturnes en affectant des poids respectifs de 10 et 20 % aux mesures de ^{222}Rn et N_2O. L'erreur moyenne sur les coefficients directeurs calculés est de 15 %. Une source d'erreur systématique provient du fait que nous ne pouvons pas détecter les pics de N_2O inférieurs à 0.25/0.30 ppb (reproductibilité instrumentale) ce qui a tendance à sur-estimer la moyenne des flux annuels. Pour estimer ce type d'erreur, j'ai calculé les flux à partir des

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

cycles diurnes mensuels, ces derniers intégrant tous les pics de N_2O. J'ai comparé cette méthode de calcul de flux avec les calculs journaliers et ai trouvé une différence de 15 %. La dernière source d'incertitude provient du flux de ^{222}Rn, estimé à $\pm$ 25 Bq m^{-2} h^{-1}. L'intégration de toutes ces sources d'erreur mène à une incertitude totale de $\pm$35 % sur l'estimation des flux de N_2O par la méthode radon. Cependant, même si les incertitudes restent assez faibles, il est très difficile d'évaluer la zone d'influence de chaque station. Cette zone d'influence va principalement dépendre de la hauteur de prélèvement.

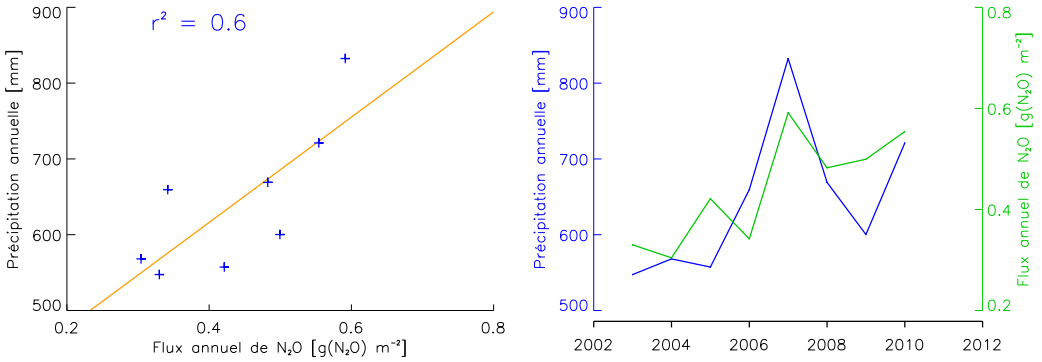
3 Résumé des principaux résultats de l'article Lopez *et al.* [2012]

Dans l'article Lopez *et al.* [2012] (voir la section 4 de ce chapitre) j'ai utilisé cette approche multigaz pour estimer les flux de N_2O à l'échelle départementale et régionale de Gif-sur-Yvette et Trainou. Les principaux résultats de cette étude sont résumés ici :

- le flux moyen annuel de N_2O calculé sur dix ans à Gif-sur-Yvette est compris entre 0.34 $\pm$ 12 et 0.51 $\pm$ 18 g(N_2O) m^{-2} an^{-1}. Celui de Trainou, calculé sur deux ans a été estimé à 0.52 $\pm$ 18 g(N_2O) m^{-2} an^{-1}. Ces flux annuels ont montré un cycle saisonnier
- le cycle saisonnier de l'émission de N_2O à Gif-sur-Yvette a permis de souligner l'importance de l'agriculture dans les émissions, dans la mesure où l'on observe une forte augmentation de ces flux à la fin de l'hiver et au printemps, lors des premiers épandages d'engrais azotés. L'étude du cycle saisonnier a montré que l'émission de N_2O par les sols représente environ 50 % des émissions totales de N_2O à Gif-sur-Yvette et à Trainou
- il a été mis en évidence que le total des précipitations annuelles était corrélé à l'émission annuelle du N_2O avec un coefficient de corrélation r^2=0.6 à Gif-sur-Yvette (figure 3.4)
- il existe un bon accord entre les flux annuels calculés avec la méthode radon et les différents inventaires de N_2O existants (voir le tableau 3.1), compte tenu des fortes incertitudes sur les facteurs d'émission de N_2O dans le secteur agricole. La surestimation des flux à Trainou comparés aux inventaires provient de l'influence d'une source locale.

Les inventaires du CITEPA et d'EDGAR 4.2 (inventaire global) estiment chaque année les émissions nationales de N_2O, respectivement depuis 1990 et 1970. En plus de ces inventaires nationaux, le CITEPA a fourni un inventaire départementalisé avec pour année de référence 2000 et EDGAR 4.2 un inventaire de résolution 0.1*0.1° pour l'année 2008 (voir le tableau 3.1). La figure 3.5 montre les estimations d'émissions de N_2O en France faites par ces deux inventaires depuis 1995. Les deux estimations suivent la même tendance : une décroissance des émissions à partir de l'année 1997 principalement en raison des actions menées dans l'industrie chimique. Les émissions calculées avec la méthode

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Corrélation entre flux de N_2O et précitation annuels

(b) Précipitation annuelle (en bleu) et flux de N_2O annuel (en vert)

FIGURE 3.4 – *Corrélation observée par notre approche atmosphérique entre les précipitations annuelles et les flux de N_2O annuels à Gif-sur-Yvette*

radon (RTM) à Gif-sur-Yvette suivent la tendance inverse. Cette augmentation est due à l'augmentation des précipitations annuelles comme montré sur les figures 3.4(a) et 3.4(b). Les conditions météorologiques jouent un rôle fondamental dans l'émission de N_2O par les sols et ne sont pas prises en compte lors de l'établissement des inventaires.

Notre approche atmosphérique permet de vérifier les inventaires d'émission indépendamment de toutes statistiques. Elle peut par ailleurs apporter des améliorations dans les incertitudes sur les facteurs d'émission utilisés dans les estimations faites par les inventaires.

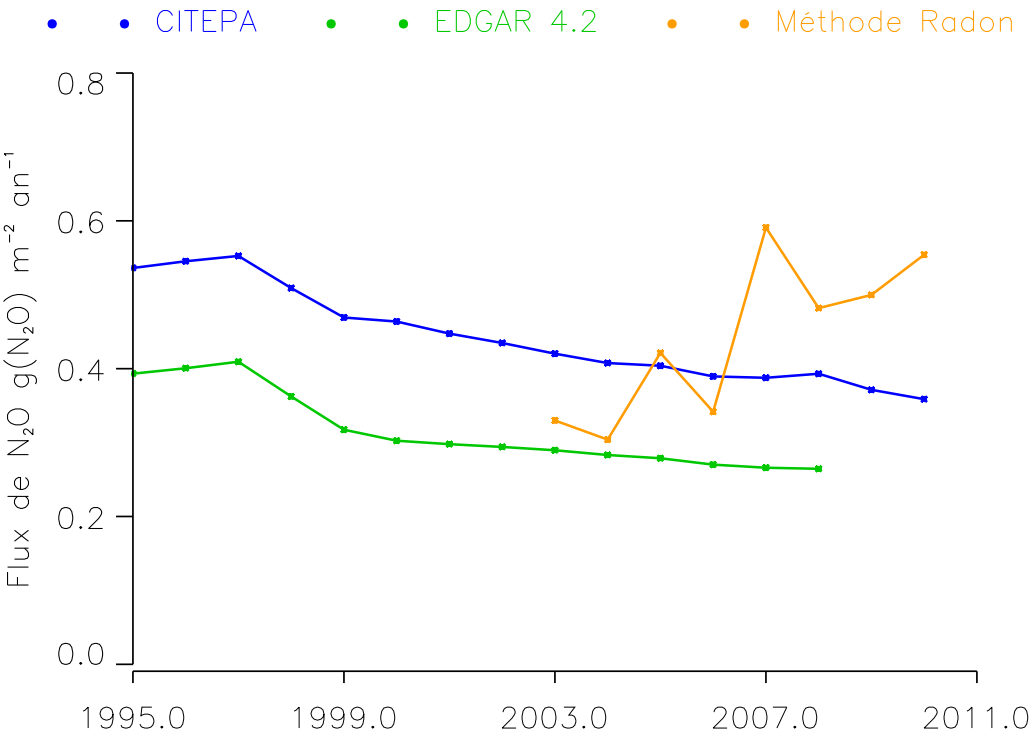


FIGURE 3.5 – *Flux annuels de N_2O estimés par le CITEPA et EDGAR 4.2 pour la France ainsi que par la méthode radon à Gif-sur-Yvette*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 3.1 – *Flux de N_2O aux stations de Gif-sur-Yvette et Trainou calculés par la méthode radon (RTM) et estimés par les inventaires EDGAR 4.2 (année 2008) et CITEPA (année 2000) pour les départements de l'Essonne et du Loiret. Extraction d'EDGAR 4.2 de la valeur des émissions de N_2O pour le pixel respectif de chacune des deux stations.*

	Gif (Essonne) $g(N_2O)\ m^{-2}\ a^{-1}$	Trainou (Loiret) $g(N_2O)\ m^{-2}\ a^{-1}$
RTM	0.34 ± 0.12 / 0.51 ± 0.18	0.52 ± 0.18
CITEPA	0.32	0.20
EDGAR 4.2 (département)	0.34	0.24
EDGAR 4.2 pixel de la station	0.57	0.25

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

4 Article

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 117, D14103, doi:10.1029/2012JD017703, 2012

Seasonal variation of N_2O emissions in France inferred from atmospheric N_2O and ^{222}Rn measurements

M. Lopez,[1] M. Schmidt,[1] C. Yver,[1] C. Messager,[1] D. Worthy,[2] V. Kazan,[1] M. Ramonet,[1] P. Bousquet,[1] and P. Ciais[1]

Received 29 February 2012; revised 4 June 2012; accepted 5 June 2012; published 17 July 2012.

[1] Nitrous oxide (N_2O) concentrations and ^{222}Rn activities are measured semi-continuously at three stations in France: Gif-sur-Yvette (a semi-urban station near Paris), Trainou tower (a rural station) and Puy-de-Dôme (a mountain site). From 2002 to 2011, we have found a mean rate of N_2O increase of 0.7 pbb a^{-1}. The analysis of the mean diurnal N_2O and ^{222}Rn cycles shows maximum variabilities at the semi-urban site of Gif-sur-Yvette (0.96 ppb for N_2O and 2 Bq m^{-3} for ^{222}Rn) compared to the rural site of Trainou tower (0.32 ppb for N_2O and 1.3 Bq m^{-3} for ^{222}Rn). The use of ^{222}Rn as a tracer for vertical mixing and atmospheric transport, combined with the semi-continuous N_2O measurements, allows estimation of N_2O emissions by applying the Radon-Tracer-Method. Mean N_2O emissions values between 0.34 $\pm$ 0.12 and 0.51 $\pm$ 0.18 g(N_2O) m^{-2} a^{-1} and 0.52 $\pm$ 0.18 g(N_2O) m^{-2} a^{-1} were estimated in the catchment area of Gif-sur-Yvette and Trainou, respectively. The mean annual N_2O fluxes at Gif-sur-Yvette station correlate well with annual precipitation. A 25% increase in precipitation corresponds to a 32% increase in N_2O flux. The N_2O fluxes calculated with the Radon-Tracer-Method show a seasonal cycle, which indicates a strong contribution from the agricultural source, with the application of fertilizers in the early spring inducing a strong increase in N_2O emissions. Finally, the results of the Radon-Tracer-Method agree well with the national and global emission inventories, accounting for the uncertainties of both methods.

Citation: Lopez, M., M. Schmidt, C. Yver, C. Messager, D. Worthy, V. Kazan, M. Ramonet, P. Bousquet, and P. Ciais (2012), Seasonal variation of N_2O emissions in France inferred from atmospheric N_2O and ^{222}Rn measurements, *J. Geophys. Res.*, *117*, D14103, doi:10.1029/2012JD017703.

1. Introduction

[2] Nitrous oxide (N_2O) is an important greenhouse gas with a global warming potential of approximately 300 times that of CO_2 at a 100-year time horizon and an atmospheric lifetime of 114 years [*Forster et al.*, 2007]. Currently, it is also the single most important substance for stratospheric ozone depletion [*Ravishankara et al.*, 2009; *Wuebbles*, 2009]. Global observations of the N_2O atmospheric concentration from AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) and NOAA/ESRL networks indicate a mean surface concentration of approximately 324 ppb in 2010, an atmospheric increase rate of 0.75 ppb per year, and a seasonal variability between 0.32 (Trinidad Head, California) and 0.93 ppb (Barrow, Alaska), depending on the latitude [*Nevison et al.*, 2011]. Data from background stations located mainly in the marine boundary layer were used in global inverse model studies to constrain the N_2O flux over large regions of the globe [*Hirsch et al.*, 2006], but the sparse network and the unknown bias of transport models provide a weak constraint on the spatial and temporal distribution of regional N_2O emissions.

[3] The largest anthropogenic N_2O source is intensive agriculture [*Bouwman et al.*, 2002; *Forster et al.*, 2007]. N_2O emissions from fertilized arable soils and grassland can be measured by flux chambers at a very local scale (1 m^2) or, more recently, by the eddy covariance method with a footprint of less than 1 km^2 [*Laville et al.*, 2011]. These local measurements show that N_2O surface emissions from fertilized soils are extremely variable in space and time. The measured emissions depend on soil characteristics (pH, organic content, nitrogen availability, texture), on soil temperature and moisture content, on culture type, on the amount and type of fertilizer used, and on the timing of the fertilizer additions, as shown by *Bouwman et al.* [2002]. This complexity makes it extremely difficult to scale up the local flux measurements to regional budgets, and errors associated with regional and national flux estimates are on the order of 100–200% (CITEPA, rapport CCNUCC, Avril 2010).

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA, UVSQ, CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
[2]Climate Research Division, Environment Canada, Toronto, Ontario, Canada.

Corresponding author: M. Lopez, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA, UVSQ, CNRS, FR-91191 Gif-sur-Yvette, France. (morgan.lopez@lsce.ipsl.fr)

©2012. American Geophysical Union. All Rights Reserved.
0148-0227/12/2012JD017703

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

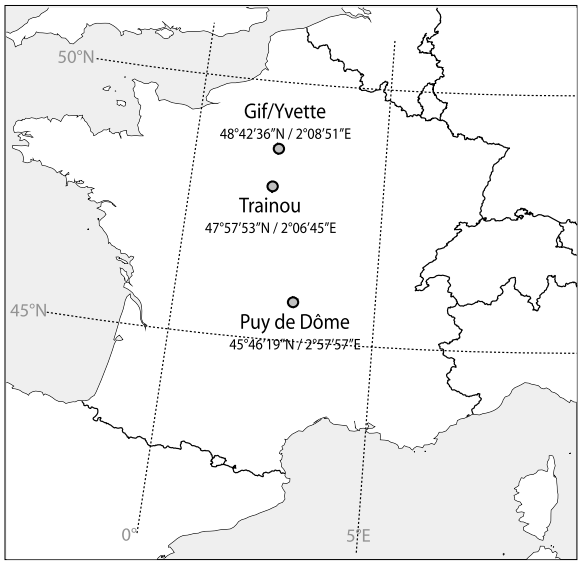


Figure 1. Location of the three stations in France where GCs monitor the N_2O concentration in the atmosphere. They are aligned on a line north-to-south through central France.

[4] In the framework of the Kyoto protocol, N_2O emissions can be very important on a country scale. According to national greenhouse gas inventory reported to the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC, http://unfccc.int), France has reduced its greenhouse gas emissions by 7.7% between 1990 and 2009. Approximately 70% of this reduction is attributed to the reduction of N_2O emissions, mainly in industry (production of adipic acid) but also in the agricultural sector. These estimates are based on declarative numbers calculated from bottom-up aggregation of economic statistics. However, no independent method is available for the assessment of the efficacy of N_2O emission policies. Alternative methods are needed to cross-compare regional to national N_2O emissions. N_2O atmospheric measurements integrate local-to-regional emissions of N_2O and can provide a complementary approach to bottom-up inventories. In Europe, several research groups perform continuous measurements of N_2O at rural and semi-urban stations. These measurements have already been used to estimate the regional emissions of N_2O [*Biraud et al.*, 2000; *Schmidt et al.*, 2001; *van der Laan et al.*, 2009]. *Schmidt et al.* [2001] confirmed the consistency of the declared reduction of N_2O emissions by a nearby adipic acid production facility in 1998 using atmospheric measurements at the Heidelberg station.

[5] In this study, we present an analysis of 10 years of N_2O observations at the semi-urban site of Gif-sur-Yvette in France (section 2.1) to estimate regional daily N_2O fluxes. Measurements from Trainou tall tower (Orleans forest, France) and Puy-de-Dôme (center of France), with shorter time series of five and only 1.5 years, respectively, are used as references for more rural stations (section 2.2 and 2.3). The Radon-Tracer-Method, used to estimate the regional N_2O fluxes, and the results obtained are presented in section 3. Finally, in section 4, we discuss our results from the atmospheric approach, including a comparison with bottom-up inventories.

[6] In this paper, we use the units of ppb (parts per billion) as convenient shorthand for mole fractions in nanomoles of N_2O per mole of dry air.

2. Measurement Stations and Instrumental Setup

2.1. Gif-sur-Yvette Station

[7] Gif-sur-Yvette station (48°42′N, 02°09′E, 160 m above sea level (asl)) is a semi-urban site, located 20 km southwest of Paris (Figure 1). This station is surrounded by agricultural fields (47.4%), forests (25.0%), and urban residential areas (22.2%) (source: INSEE, National Institut of Statistic and Economic Study, 2008, http://www.insee.fr). The closest village and small town are Saint-Aubin (673 inhabitants) and Gif-sur-Yvette (21,352 inhabitants), located 500 m north-west and 1 km south of the station, respectively. The station is part of the Laboratory for Climate and Environmental Sciences (LSCE) and belongs to the national Atmospheric Network for Greenhouse Gases Monitoring (RAMCES) [*Schmidt et al.*, 2005]. In 2001, the station was equipped with a gas chromatograph system (GC, Agilent 6890), which measures CO_2, CH_4, N_2O and SF_6 [*Pépin et al.*, 2001; *Valant et al.*, 2005; *Messager*, 2007]. In 2006, a second GC (PP1, Peak Performer) was added to measure CO and H_2 [*Yver et al.*, 2009]. This combined GC system is used for flask and high-pressure cylinder measurements, as well as for semi-continuous measurement of ambient air. The ambient air inlet is located on the roof of the laboratory, 7 m above ground level (agl). A ^{222}Rn analyzer has been running since 2001, with an air inlet located 3.5 m agl. Meteorological data (temperature, pressure, relative humidity, precipitation, and wind speed and direction) are monitored by Vaisala and Pulsonic probes on a tower (100 m agl) in the CEA research center (Saclay), approximately 1500 m north of the station, over flat terrain with no obstacles. The dominant wind direction is south-west (35% of the time), with a wind speed between 5 and 10 m s^{-1}. Only 14% of the time during most of the year, but 35% of the time in spring, the wind comes from Paris (north-east direction), transporting polluted air masses.

2.2. Trainou Station

[8] Trainou station (47°58′N, 02°06′E, 131 m asl) is located on a television transmission tower, 200 m high, of TeleDiffusion De France, 15 km north-east of the city of Orléans (116,000 inhabitants) and approximately 100 km south of Paris (Figure 1). According to the national statistics for Orléans county (Loiret), most of the nearby land is agriculture fields (49.7%) and forests (30.1%) (source: INSEE 2008). Since 2007, the station has been equipped with a gas chromatographic system operated by our laboratory [*Messager*, 2007; *Yver et al.*, 2011]. We installed three air inlets at 50, 100 and 180 m above ground level at the tower. An additional air inlet was installed in September 2010 on the roof of the laboratory shelter (5 m agl). The tower is equipped with two weather stations: one on the 180 m platform and a second one on the roof of the shelter. The station is mainly influenced by air masses which originate from the south-western direction. In May 2009, a ^{222}Rn

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 1. Summary of Gas Chromatographic Parameters[a]

	CO_2 / CH_4 (FID)	N_2O / SF_6 (ECD)
Carrier gas	Nitrogen 5.0 50 mL min^{-1}	Ar/CH_4 40 mL min^{-1}
Injection loop volume	15 mL	10 ml
Oven temperature	80 °C	80 °C
Pre-column		Hayesep-Q column 4′ × 3/16″SS, 80/100
Analytical column	Hayesep-Q 12′ × 3/16″SS, 80/100	Hayesep-Q 6′ × 3/16″SS, 80/100
Detector	FID: 300 °C Catalyst: 390 °C H_2 flow: 50 mL min^{-1} Air flow: 400 mL min^{-1}	ECD: 395 °C

[a]The setups of the GC-systems at Gif-sur-Yvette, Trainou and Puy-de-Dôme are identical.

gas analyzer was connected to the 180 m air inlet line [*Yver et al.*, 2011].

2.3. Puy-de-Dôme Station

[9] Puy-de-Dôme station (45°46′N, 02°58′E, 1465 m asl) is operated by the Laboratory of Physical Meteorology (LaMP), Clermont-Ferrand, France [*Venzac et al.*, 2009] (Figure 1). This mountain station is situated on an inactive volcano, which is part of Puys mountain chain in the Massif Central region. The major residential areas are located on the east of Puy-de-Dôme, and the largest town is Clermont-Ferrand (150,000 inhabitants), situated 16 km east of the station at 396 m asl. However, some small villages are also located between Clermont-Ferrand and the station (the nearest is located 3 km from the top of Puy-de-Dôme). The station is surrounded by meadows (36.4%), forest (33.4%), and arable land (17.6%) (source: INSEE 2008). The station is influenced primarily by westerly winds (44% of the time) transporting air masses originating from the Atlantic Ocean but also by polluted air masses from Clermont-Ferrand (22% of the time), equally distributed by season. The only road to access the station has been closed to tourists since May 2010. Since 2001, flasks have been filled by the LaMP team weekly, and are analyzed by the GC at the LSCE laboratory of Gif-sur-Yvette. A ^{222}Rn monitor was installed in 2002. Since August 2010, an in-situ GC system for CO_2, CH_4, N_2O and SF_6 measurements has been installed and operated by our laboratory. The two inlet lines are located at 10 m agl. In this study, we will only present the N_2O measurements from weekly flask sampling.

2.4. N_2O Measurement Technique

[10] The three measurement stations are equipped with automated gas chromatograph (GC) systems (HP-6890, Agilent) using the same technical setup and measurement procedure for CO_2, CH_4, N_2O and SF_6 in ambient air. Detailed descriptions of the individual GC systems are given by *Pépin et al.* [2001] and *Yver* [2006] for the Gif-sur-Yvette station and by *Messager* [2007] for the Trainou station. From the inlet system, ambient atmospheric air is pumped through a 0.5 inch Dekabon tube at a rate of 400 mL min^{-1} before being dried by passing through a glass trap cooled in an ethanol bath maintained at −50°C by a cryocooler. Each GC is equipped with a flame ionization detector (FID) and a nickel catalyst to determine the CH_4 and CO_2 concentrations and an electron capture detector (ECD) for N_2O and SF_6 analysis. The injection system separates the sample in two different sample loops (one for each detector) before injection on analytical columns used to separate each species. For CO_2 and CH_4 analysis, we use only one Hayesep-Q column, whereas for N_2O and SF_6, a pre-column and an analytical column (both Hayesep-Q) are used. With this configuration, each analysis takes less than 6 min, allowing two to six ambient air injections every hour. Table 1 summarizes the measurement parameters of the three gas chromatographs.

2.4.1. Characterization of the Electron Capture Detectors

[11] Detection of N_2O is performed by electron capture detectors (ECD) (HP 6890) at Gif-sur-Yvette and by μECD (HP 6890N) at Trainou and Puy-de-Dôme. Electron capture detectors are known to have non-linear responses to ambient N_2O concentrations and the possible problem of co-elution of N_2O and CO_2, depending on the column setup. Following *Schmidt et al.* [2001], we determine the non-linear response of the ECD detectors using a reference sample diluted with N_2O and CH_4-free air (CO_2 in synthetic air). Methane is used to determine the dilution factor, as the FID response to CH_4 concentration is linear within the chosen range. For all three ECDs that equip the three GCs systems described above, we found that the ECD underestimates the N_2O concentration with increasing values, but a linear correction can be added to describe the response of the ECDs in the range of 250 to 340 ppb [*Yver*, 2006; *Messager*, 2007; *Legrand*, 2009]. This matches the results reported by *Schmidt et al.* [2001] for the restricted range of the N_2O concentrations between 250 ppb and 400 ppb, where a simple linear approximation provides an excellent linear correction. Our tests show that for the three ECDs, a linear correction of the ECD response could correct the N_2O concentrations in the atmospheric range of 300 to 350 ppb. We found different slopes for the ECD at Gif-sur-Yvette ($\gamma = -0.161$) and for the μECDs at Trainou and Puy-de-Dôme ($\gamma = -0.07$) where:

$$N_2O_{linearity-corr} = \gamma\left(N_2O_{meas} - N_2O_{reference}\right) + N_2O_{meas} \quad (1)$$

where $N_2O_{linearity-corr}$ represents the corrected N_2O concentration, N_2O_{meas} corresponds to the calculated N_2O concentration without taking into account the nonlinearity of the detector and $N_2O_{reference}$ is the N_2O concentration of the standard used.

[12] To account also for possible temporal changes in the ECD or μECD response, we use two working standards WL (working low) and WH (working high), which span the atmospheric range between 315 and 340 ppb, and we apply a linear interpolation to calculate the ambient air concentrations.

[13] For the co-elution process, N_2O and CO_2 have the same molecular weight and elute, therefore, together from the columns. Ionization of N_2O in the detector produce O-ions, which react with CO_2, thus enhances the N_2O signal. We have tested this interference for all three detectors using a small amount of Ascarite (Fluka, #11133, 5–20 mesh), which removes CO_2 from a reference sample as described by *Schmidt et al.* [2001]. After several injections, the efficiency of Ascarite decreased, and CO_2 concentrations continuously increased. The enhancement of N_2O by CO_2 was determined to be 0.001, 0.0003 and 0.0055 ppb N_2O/ppm CO_2 for the

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

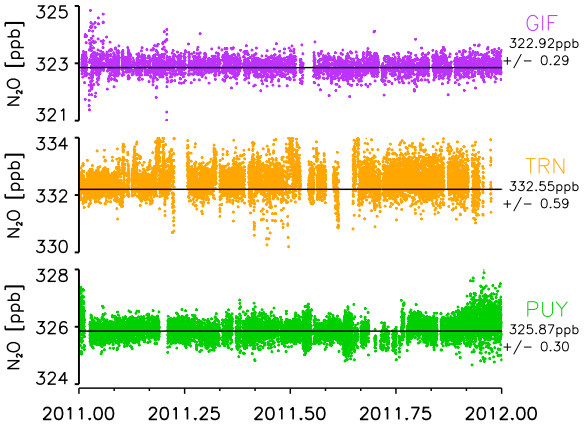


Figure 2. One-year reproducibility of the target gases for N_2O at Gif-sur-Yvette, Trainou and Puy-de-Dôme station for 2011. The horizontal black lines represent the assigned values of the target tanks analyzed in our central laboratory at Gif-sur-Yvette.

detectors at Gif-sur-Yvette, Trainou and Puy-de-Dôme, respectively. For typical annual CO_2 variability of approximately 120 ppm at Gif-sur-Yvette, 80 ppm at Trainou and 60 ppm at Puy-de-Dôme, a possible influence of the CO_2 variations would be in the range of 0.12 ppb N_2O at Gif-sur-Yvette, 0.024 ppb N_2O at Trainou station and 0.33 ppb N_2O at Puy-de-Dôme station. Considering the precision of our N_2O measurements, we conclude that the co-elution correction could be neglected at Gif-sur-Yvette and Trainou. However, at Puy-de-Dôme, a correction will be applied to our measurements.

[14] Moreover, at Gif-sur-Yvette, the mean atmospheric SF_6 concentration was approximately 7.9 ppt in 2010, but we regularly measure SF_6 peaks exceeding 20 ppt (approximately four times per month) and sometimes extreme values of greater than 1000 ppt. We have never observed such elevated SF_6 concentrations at Trainou or Puy-de-Dôme, indicating a local source of SF_6 close to the Gif-sur-Yvette station. We noticed an interference between SF_6 and N_2O measurements: SF_6 concentrations exceeding 15 ppt are associated with N_2O concentrations that are too low. This phenomenon is an artifact of incomplete separation of the N_2O and SF_6 peaks for elevated SF_6 concentration. Therefore, all N_2O measurements at Gif-sur-Yvette station with SF_6 concentrations higher than 15 ppt are flagged as not valid, approximately 2.1% of N_2O measurements. Ongoing tests should help to quantify the cross-interference between SF_6 and N_2O, in a similar way as was done for CO_2 to correct the temporarily rejected data.

2.4.2. Calibration and Quality Control Strategy

[15] As shown above, the ECD detector non-linear correction is a linear function in the atmospheric N_2O concentration range, which varied between 316 and 340 ppb over the past decade. Therefore, the two working standards used for N_2O calibration at our three sites were chosen to span a range between 310 and 340 ppb. The two working standards are injected approximately every 30 min, to correct for short-term variations of the detector response.

[16] All working standards that were used over the last 10 years at the stations Gif-sur-Yvette, Trainou and Puy-de-Dôme were filled by Deuste Steininger (Muehlhausen, Germany) in 40-liter aluminum cylinders (Luxfer) to 180 bar and calibrated regularly against six standards purchased from NOAA/CMDL in 2001 and 2007. Each working standard had a lifetime between 18 and 24 months. The NOAA/CMDL standards purchased in 2001 originally had a quoted accuracy of ±3 ppb (NOAA-2000 scale), but when the values have been transferred to the NOAA-2006 scale [*Hall et al.*, 2007], the errors were reduced to ±0.35 ppb. For the cylinders purchased in 2007, N_2O concentrations were directly reported on the NOAA-2006 scale [*Hall et al.*, 2007] with an accuracy of ±0.3 ppb. Our six NOAA standard gases span a N_2O range between 302 and 340 ppb. All working standards used since 2002 were recalculated on the NOAA-2006 scale. After this step, all N_2O data at Gif-sur-Yvette and Trainou station were reprocessed to be consistent with the NOAA-2006 scale. For quality control and to determine the reproducibility of GCs, a target gas is injected from a cylinder every two hours as an unknown sample. This target gas is used to independently verify the reproducibility of measurements on different timescales and to indicate possible instrumentation problems causing bias or drift. Figure 2 shows the target measurements of each GC for the year 2011, and Table 2 summarizes the standard deviation of the target gases at the three stations for a typical period of 2–3 days, for the year 2011 and over several years. All three GCs show a short-term (2–3 days) variability better than 0.3 ppb and long-term variability (several years) on the order of 0.4 ppb. Because of problems with the ECD at Trainou for the year 2011, we observe better standard deviation for the long term measurements compared with the year 2011. Another way to independently assess the quality of the N_2O measurements at a station is to compare semi-continuous measurements with air sampled in flasks. At the Trainou and Puy-de-Dôme stations, glass flasks of one liter are sampled every week and analyzed in our central laboratory (Gif-sur-Yvette) by GC. The mean difference between the 132 sampled flasks (from 2009 to 2011) and the GC at Trainou is 0.47 ± 0.74 ppb. At Puy-de-Dôme, the results from GC and flask sampling agree very well with a mean difference of 0.03 ± 0.63 ppb for 40 sampled flasks.

[17] The cucumbers intercomparison program (http://cucumbers.uea.ac.uk), which started in 2007, aims to analyze twice a year three tanks for intercomparison among five stations, including Gif-sur-Yvette, Trainou and Puy-de-Dôme. We determined mean differences between Gif-sur-Yvette and Trainou and Gif-sur-Yvette and Puy-de-Dôme of 0.30 ±0.01 ppb and −0.09 ± 0.33 ppb, respectively.

Table 2. Standard Deviation of Target Gas Measurement for N_2O for Different Time Periods Using the GC System at Gif-sur-Yvette, Trainou and Puy-de-Dôme

Station	Short Term (2–3 Days)	Year 2011	Long Term (Years)
Gif	0.20 ppb	0.29 ppb	0.41 ppb (2002–2011)
Trainou	0.30 ppb	0.59 ppb	0.42 ppb (2006–2011)
Puy	0.20 ppb	0.30 ppb	0.30 ppb (2010–2011)

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

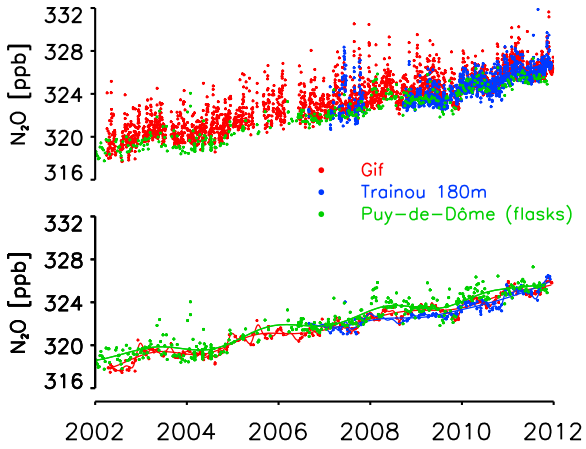


Figure 3. (top) Semi-continuous measurement of the N_2O concentration at Gif-sur-Yvette, Trainou (180 m agl) and weekly flasks measurement at Puy-de-Dôme. (bottom) The colored dots represent the baseline N_2O concentration calculated at Gif-sur-Yvette and Trainou from the first decile (afternoon mean between 1400 and 1600 UTC) of each month. The solid curves fit the baseline and provide an estimate for annual N_2O concentration increase of 0.73 ppb a^{-1} for Puy-de-Dôme site, which is the closest to tropospheric background air, given the altitude of 1465 m asl.

[18] According to the comparisons from the flasks and cucumber tanks, we observe a very good agreement between measurements at Gif-sur-Yvette and Puy-de-Dôme, whereas an underestimation of approximately 0.35 ppb is detected for the N_2O measurements at Trainou, which must be further investigated.

2.5. ^{222}Rn Measurement Systems

[19] ^{222}Rn is a natural radioactive gas (half-life $T_{1/2}$ = 3.8 days) emitted mainly by soils as a radioactive decay product of uranium-238. Its short half-life, as well as its physical and chemical properties as a noble gas, make radon a good tracer of the planetary boundary layer circulation.

[20] Atmospheric ^{222}Rn activity is analyzed at the three stations of this study using two different methods. At Gif-sur-Yvette and Puy-de-Dôme, we use the active deposit method based on the measurement of ^{222}Rn's solid short-lived daughters: ^{218}Po, ^{214}Pb and ^{214}Bi [*Polian et al.*, 1986; *Biraud et al.*, 2000; *Yver et al.*, 2009]. These elements are produced in the atmosphere by ^{222}Rn decay and then quickly adsorbed onto aerosols. Ambient air is pumped through cellulose filters for a sampling period of one hour, accumulating aerosols on the filter. After the sampling period, the filter is placed under an alpha spectrometer (scintillator and photomultiplier) to measure the radioactive decay of the ^{222}Rn daughters over one hour.

[21] With the active deposit method, ^{222}Rn is measured only via the radioactive decay of its daughters attached to aerosols. *Yver et al.* [2009] determined a disequilibrium factor between ^{222}Rn and its short-lived daughters from January 2007 to December 2008 at Gif-sur-Yvette station. This factor (1.8, with seasonal variations of +15% in summer and −15% in winter) is applied to the whole data set measured with the active deposit method at Gif-sur-Yvette station.

[22] At Trainou, we use the two-filter method [*Whittlestone and Zahorowski*, 1998; *Zahorowski et al.*, 2004; *Yver et al.*, 2011], which permits direct determination of ^{222}Rn gas atmospheric activity. Ambient air is pumped from the 180 m inlet through a rigid pipe that is 65 mm in diameter, which acts as delay volume. Thoron (^{220}Rn) decreases during the transit time of at least 600 s in the delay volume, which is 10 times higher than its half-life ($T_{1/2}$ = 56 s). This allows ^{222}Rn to remain and the removal of only ^{220}Rn during the analysis. Then air enters into the closed analysis chamber through a first filter that retains the ^{222}Rn aerosol daughters but allows ^{222}Rn gas to enter. In this chamber, new ^{222}Rn daughters are produced and finally collected on the second filter where α decay is counted. The instrument is regularly calibrated (typically each month) with a known quantity of ^{222}Rn emitted by a ^{226}Ra source. A blank measurement performed every three months is used to monitor the increase of the background. The temporal resolution of this instrument is 30 min.

3. Results

3.1. Long-Term Trends and Synoptic Variations of N_2O Concentrations

[23] The daily average of the atmospheric N_2O concentrations for Gif-sur-Yvette (red), Trainou 180 m level (blue) and the weekly flask values at Puy-de-Dôme (green) are plotted together at the top of Figure 3 with their respective baselines, which are calculated from the first decile of the afternoon means (between 1400 and 1700 UTC, when the planetary boundary layer (PBL) is usually well developed, resulting in lower and largely stable N_2O concentrations) of each month (at Gif-sur-Yvette and Trainou) and weekly flask sampling at Puy-de-Dôme. In-situ N_2O measurements began at Puy-de-Dôme in July 2010. From the trends in the baseline of the selected data (the solid curve) at Gif-sur-Yvette and weekly flask sampling at Puy-de-Dôme (Figure 3), we computed a mean annual increase of 0.74 ppb a^{-1} for Gif-sur-Yvette and 0.73 ppb a^{-1} for Puy-de-Dôme (which can be considered as a background value) using a linear regression fit (least square method) for the years 2002 to 2010. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) reported a similar global trend of 0.8 ppb a^{-1} on its fourth assessment Report (AR4) [*Forster et al.*, 2007] for the years 1998 to 2005. The small diurnal N_2O variation at Puy-de-Dôme in 2011 (∼0.3 ppb) confirmed that the flask data, filled mostly between 1000 and 1400 UTC, do not introduce a bias based on filling time.

[24] Figure 4 shows the mean diurnal cycle for each season for N_2O and ^{222}Rn at Gif-sur-Yvette (Figure 4, left), calculated from 2002 to 2011, and at Trainou at the 180 m inlet (Figure 4, right), computed from 2007 to 2011 for N_2O and from 2009 to 2011 for ^{222}Rn. To compute the mean diurnal cycle, we detrended the hourly N_2O values to the reference of January 1, 2012. At Gif-sur-Yvette and Trainou (180 m agl), the diurnal cycles present the same temporal pattern, with maxima during the morning and lower values in the afternoon, but the diurnal amplitudes of both N_2O (ΔN_2O) and ^{222}Rn (Δ^{222}Rn) are larger at Gif-sur-Yvette (ΔN_2O = 0.96 pbb and Δ^{222}Rn = 2.0 Bq m^{-3}) than at

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

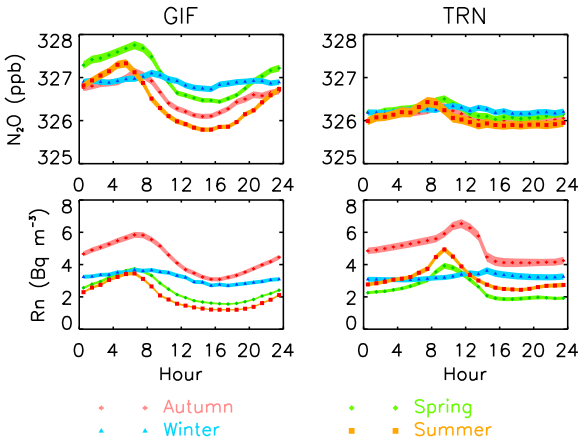


Figure 4. (left) N_2O and ^{222}Rn diurnal cycle per season at Gif-sur-Yvette computed from 2002 to 2011 and (right) at Trainou (180 m agl) from 2009 to 2011. N_2O concentration were detrended based on January 1, 2012.

Trainou (ΔN_2O = 0.32 pbb and $\Delta^{222}Rn$ = 1.3 Bq m^{-3}). Regarding the seasonal variability, maximum N_2O concentrations are systematically measured in spring at Gif-sur-Yvette and Trainou (180 m agl). Concerning ^{222}Rn, maximum values are observed in autumn of each year at both sites. The mean diurnal cycles indicate a time shift in the maximum concentration at Gif-sur-Yvette from 0530 UTC in summer to 0830 UTC during winter. This seasonal time shift of the diurnal maxima values is less pronounced at Trainou.

[25] The diurnal cycles are controlled primarily by the dynamic of the boundary layer, which is usually shallow and stable at night, causing an increase of N_2O concentrations and ^{222}Rn activities near the surface. During the day, the boundary layer usually moves upward, causing a decrease in N_2O and ^{222}Rn by 'encroaching' free tropospheric air with lower concentration values. At Gif-sur-Yvette, the inlet line is located at 7 m agl, and therefore, the variability of N_2O is affected by the local emission at night and by the rise of the boundary layer during the morning. *Yver et al.* [2011] determined for Trainou station that during 50% of the nights, the boundary layer height is below 180 m. This explains why during approximately half of the nights, the 180 m level receives free troposphere air or is within the PBL.

[26] At both sites, Gif-sur-Yvette and Trainou, the maximum activities for ^{222}Rn are recorded in autumn. We expected this maxima during the winter when the PBL is lowest (as for N_2O at Trainou), but during the winter, less ^{222}Rn exhalation occurs by the soil, as the soil is wet and frozen, slowing and preventing ^{222}Rn emission. During autumn months, we also notice several days or even weeks with a strong radiative fog at night, which partly remains during the day. This leads to very high concentrations in all atmospheric samples.

[27] To identify possible N_2O sources from industrial processes in the catchment area of Gif-sur-Yvette and Trainou, we analyzed the N_2O concentrations as a function of wind speed and wind direction using the open-air PolarPlot script [*Carslaw and Ropkins*, 2011]. This script plots a bivariate polar plot of concentrations in relation to wind speed and direction, as shown in Figure 5. We applied this function to the detrended N_2O concentration at Gif-sur-Yvette for the years 2002 to 2011 (Figure 5, left) and at Trainou for the years 2007 to 2011 (Figure 5, right). For Gif-sur-Yvette and Trainou stations, we used the analyzed meteorological variables from the data assimilation system of the European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF).

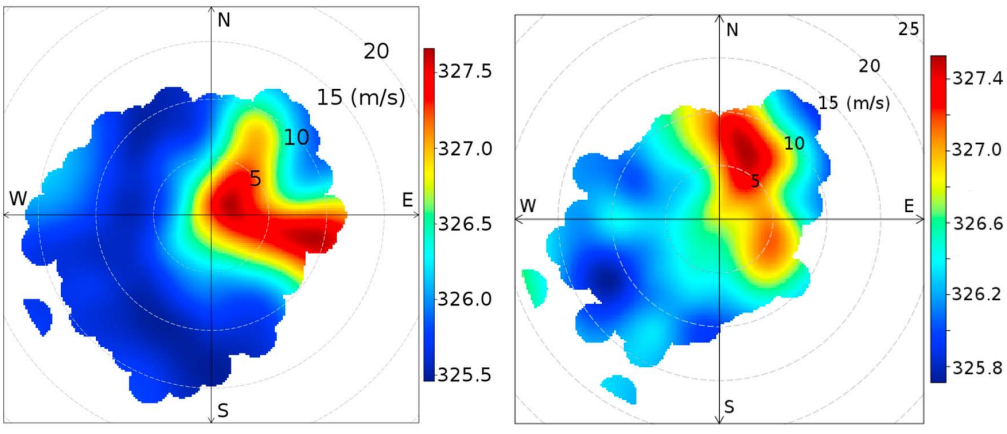


Figure 5. Representation of N_2O concentration at (left) Gif-sur-Yvette and (right) Trainou in polar coordinates showing the concentration by wind speed and wind direction. The N_2O concentration data are detrended based on January 1, 2012. At Gif-sur-Yvette, we observed two hot spots (in red and orange) with strong N_2O concentrations: one in the East with high wind speed and the second on the North-East corresponding to a low wind speed regime. At Trainou, we distinguished two hot spots: the more marked coming from North-East with wind speed between 10 and 15 m s^{-1} and the second on the South-East with lowest wind speed.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 3. Chosen Hour for the Nighttime Inversions

Season	Gif	Trainou (180 m)
Autumn	1700–0600 (13 h)	1800–0700 (13 h)
Winter	1700–0600 (13 h)	1800–0700 (13 h)
Spring	1800–0600 (12 h)	1900–0700 (12 h)
Summer	1900–0500 (10 h)	1900–0700 (12 h)

[28] Concerning Gif-sur-Yvette (Figure 5, left), two different zones with the highest concentrations of N_2O are detected, originating from two different directions: one from north-east sector with a wind speed between 0 and 5 m s^{-1}, indicating a local source, and a second one from easterly direction with a wind speed between 10 and 15 m s^{-1}, showing a more distant source. The first source sector is located in the direction of Paris, which can be a source of N_2O due to traffic or industry. In the region 'Ile-de-France', the main industrial source of N_2O is a chemical company (iREP, www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php) that emitted 1050 t of N_2O (10.2% of Ile de France emission using CITEPA values) in 2005 and as many as 2040 t in 2009. This chemical company is located approximately 60 km east of our laboratory (Grandpuits-Bailly Carrois), corresponding well to the second observed source.

[29] At Trainou, we identify two zones of high N_2O concentrations: one is detected in the north, with wind speeds between 5 and 10 m s^{-1}, and the second, which is less marked, is in the south-east direction, with a wind speed of approximately 5 m s^{-1} (Figure 5, right). According to iRep, we expected an industrial source in the westerly direction with an emission of 129 t of N_2O in 2007, but this is not reflected in our atmospheric data.

3.2. The Radon-Tracer-Method

[30] As shown in Figure 4, the N_2O concentrations and ^{222}Rn activities are well correlated on a diurnal timescale because they are subject to the same mixing processes in the PBL and because their emissions are rather diffuse in space. The Radon-Tracer-Method (RTM) uses these correlations to estimate N_2O emissions from the concentrations during nighttime inversions or synoptic events [*Schmidt et al.*, 2001; *Biraud et al.*, 2000; *Yver et al.*, 2009; *Hammer and Levin*, 2009]. Assuming that both species, each with a constant surface flux J, are released in a boundary layer of height H and that their fluxes are collocated spatially and temporally, we can write the temporal variation of their concentrations as:

$$\frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta t} = \frac{J_{N_2O}}{H} \tag{2}$$

$$\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t} = \frac{J_{Rn}}{H} - \lambda_{Rn}.C_{Rn} \tag{3}$$

The last term in equation (3) accounts for the radioactive decay of ^{222}Rn during the time Δt of the nighttime inversion. Combining the two equations, we can remove the unknown boundary layer height H and thus use the first approximation $\lambda_{Rn}.C_{Rn} \ll \Delta C_{Rn}/\Delta$t to estimate the N_2O flux:

$$J_{N_2O} = J_{Rn}\frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta C_{Rn}}\left(1 - \frac{\lambda_{Rn}.C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}}\right) \tag{4}$$

In this equation, J_{N2O} represents the inferred flux of N_2O during the nighttime period, given the mean ^{222}Rn emission rate (J_{Rn}) and the slope of linear regression of hourly mean N_2O and ^{222}Rn observations ($\frac{\Delta C_{N_2O}}{\Delta C_{Rn}}$). The term in brackets is a correction term depending on Δt that accounts for the ^{222}Rn radioactive decay during the nighttime inversion. *Schmidt et al.* [2001] estimated that during a typical nighttime inversion of 12 hours, this term is equal to 0.96 $\pm$ 0.05.

[31] We calculate N_2O fluxes at Gif-sur-Yvette and Trainou 180 m, applying three different criteria to the N_2O and ^{222}Rn data:

[32] 1. We use only nighttime N_2O and ^{222}Rn observations to enhance the effect of surface emissions (shallow boundary layer with a smaller influence of the residual layer), showing a joint increase of the N_2O concentration and ^{222}Rn activity. Table 3 summarizes the selected start and end times of the peak based on the diurnal cycle observed for each season. Typically, we are selecting data between 1800 and 0600 UTC.

[33] 2. The ^{222}Rn nighttime increases must be larger than 0.75 Bq m^{-3}, and N_2O increases larger than 0.6 ppb to be considered as significant events. For N_2O, this corresponds to approximately two times the mean standard deviation of the GC measurements. Applying these criteria, we keep 95% of all nights at Gif-sur-Yvette and 82% at Trainou.

[34] 3. The coefficient of determination (R^2) between ΔC_{N_2O} and ΔC_{Rn} should be larger than 0.6 for Gif-sur-Yvette and 0.5 for Trainou. To calculate the coefficient of determination between ΔC_{N_2O} and ΔC_{Rn}, we performed an orthogonal distance regression using a least square fit. For each N_2O value, we applied a weight of 20% (detailed below in the section 3.3), whereas for ^{222}Rn, we used a weight of 10% of the value activity corresponding to the errors of measurements.

[35] Applying all of these criteria leads to the selection, on average, of 66 and 43 nocturnal events per year at Gif-sur-Yvette and Trainou, respectively, that are suitable for deducing N_2O fluxes, with a maximum of occurrence in May and a minimum in January/December, with nine and two suitable nights for Gif-sur-Yvette, respectively, and four and two for Trainou.

[36] The ^{222}Rn emission rate from soils depends on the type and nature of the soils. *Yver et al.* [2009, 2011] compiled several studies with direct measurements close to the measurement station [*Servant*, 1964] and other literature values [*Szegvary et al.*, 2009; *Jutzi*, 2001] to compute a climatology for the radon flux in the catchment area of Gif-sur-Yvette and Trainou. They estimated a mean value for the ^{222}Rn flux of 52 $\pm$ 13 Bq m^{-2} h^{-1} at Gif-sur-Yvette and 50 $\pm$ 12.5 Bq m^{-2} h^{-1} at Trainou. The radon flux is estimated to be +25% larger in summer and −25% lower in winter [*Yver et al.*, 2009, 2011] due to the meteorological conditions: in winter, when the soil is flooded or frozen, the ^{222}Rn flux is lower than in summer, when the soil is dry.

[37] The amplitudes of the diurnal N_2O variability are, on average, approximately 1–2 ppb at the Gif-sur-Yvette and Trainou stations. The nighttime accumulation may even be smaller and therefore not detectable with our GC system. The method used in this study is based on a few individual nocturnal accumulation episodes selected using relatively stringent criteria. Therefore, a positive bias could be induced

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

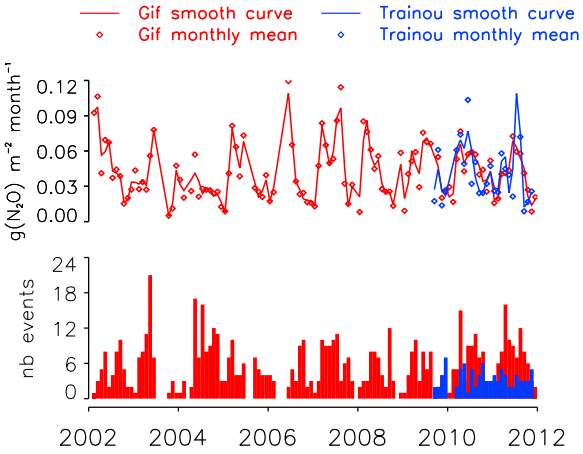


Figure 6. (top) Monthly mean N_2O emissions estimated in the footprint of Gif-sur-Yvette station (red dots) and for Trainou tall tower (blue dots). The lines are smoothed curve fit to monthly data. The estimated emissions are statistically lower during the winter compared to the spring and summer. (bottom) The numbers of selected events per month.

in the calculated N_2O fluxes because only the large peaks are retained. To estimate the magnitude of this potential bias, we compute for each month (at Gif-sur-Yvette and Trainou) the monthly average diurnal cycles of N_2O and ^{222}Rn. Then we apply the RTM to these average diurnal cycles, correlating each monthly N_2O and ^{222}Rn diurnal cycle to estimate a monthly mean flux. This alternative application of the RTM is expected to result in lower N_2O fluxes than the standard application described above because the averaging process accounts for N_2O and ^{222}Rn data during nights where no or weak accumulation occurs, e.g., during the passage of frontal systems. We cannot apply this alternative method on Trainou data, as we have only two complete years, which is not enough to perform statistical analyses.

3.3. Uncertainties of the Radon-Tracer-Method

[38] Several types of uncertainties arise when using the RTM, including the instrumental accuracy of the semi-continuous measurements of ^{222}Rn and N_2O, the error on the N_2O/Rn slopes and the uncertainty of radon flux. The two instruments measuring the ^{222}Rn concentration, the active deposit and two-filter methods, have random errors of 10% and 5% [*Biraud et al.*, 2000; *Zahorowski et al.*, 2004], respectively, whereas the gas chromatographs used to analyze N_2O yield a systematic random error approximately equal to 0.3 ppb (1-sigma deviation), which is, relative to the amplitude of the mean diurnal cycle (typically 1.5 ppb), an error of approximately 20%. These instrumental errors are accounted for the calculation of the $N_2O/^{222}Rn$ slope, and the error on the slope is typically 17% at Gif-sur-Yvette and 10% at Trainou.

[39] Moreover, the precision of hourly mean N_2O measurements ($\pm$0.25 ppb) produces a systematic error in the calculated fluxes. We over-estimate the calculated N_2O emissions, as we are not able to detect N_2O peak lower than 0.3 ppb (description above). This systematic error was calculated in part 3.4 and sums to approximately 15%.

[40] Another source of uncertainty results from the estimation of the ^{222}Rn exhalation by soils, which was estimated by different methods [*Yver et al.*, 2009, 2011]. ^{222}Rn emissions by soils depend on the atmospheric and soil conditions (temperature, humidity, pressure, etc.). Accounting for the variations induced by all these methods leads to an error of ^{222}Rn flux on the order of $\pm$25%. Integrating all of these sources of errors, we estimate a total uncertainty of the N_2O flux inferred from the RTM to be close to $\pm$35% [*Biraud et al.*, 2000; *Schmidt et al.*, 2001; *van der Laan et al.*, 2009].

3.4. N_2O Emission Results

[41] The monthly mean nitrous oxide fluxes calculated with the RTM using the selected nighttime episodes are presented in Figure 6 (top). The N_2O emissions estimated from the Gif-sur-Yvette observation are plotted in red from May 2002 to 2011 and in blue for those inferred from the Trainou tall tower data (180 m agl) from October 2009 to 2011. Each point represents a monthly mean value, and the smoothed curves are calculated using the temporal filter and signal decomposition algorithm given by *Thoning et al.* [1989]. In Figure 6 (bottom), the numbers of individual events that are used to calculate the monthly mean flux are shown. We observe similar variations in the inferred N_2O fluxes in the footprint of both stations, with higher fluxes in spring and summer and lower fluxes in winter. The monthly mean N_2O fluxes vary between 0.12 $\pm$ 0.04 g(N_2O) m^{-2} $month^{-1}$ (June 2006) and 0 $\pm$ 0.01 g(N^2O) m^{-2} $month^{-1}$ during winter at Gif-sur-Yvette and between 0.13 $\pm$ 0.05 g(N_2O) m^{-2} $month^{-1}$ (July 2011) and 0 $\pm$ 0.01 g(N_2O) m^{-2} $month^{-1}$ during winter at Trainou. The mean annual averaged N_2O fluxes are between 0.34 $\pm$ 0.12 and 0.51 $\pm$ 0.18 g(N_2O) m^{-2} in the catchment area of Gif-sur-Yvette and 0.52 $\pm$ 0.18 g(N_2O) m^{-2} in the catchment area of Trainou (180 m agl).

[42] The N_2O fluxes are on the same order of magnitude as those in the literature. *Biraud et al.* [2000] found a mean annual N_2O emission between 0.33 and 0.47 g(N_2O) m^{-2} at Mace Head (for Western Europe), *Schmidt et al.* [2001] calculated N_2O fluxes of 0.59 g(N_2O) m^{-2} a^{-1} for Southwestern Europe using selected data from Heidelberg and Schauinsland station (Germany), and *van der Laan et al.* [2009] found an emission of 0.90 g(N_2O) m^{-2} a^{-1} at Ludjewad (Netherlands).

[43] Figure 7 shows the annual cycle of N_2O emissions at Gif-sur-Yvette catchment area computed from the mean of each nighttime event in orange and from the monthly mean diurnal cycle in green. The mean annual N_2O emissions are, respectively, 0.51 $\pm$ 0.18 and 0.34 $\pm$ 0.12 g(N_2O) m^{-2} a^{-1}. These two curves show the range of the N_2O emissions and contribute to the characterization of total uncertainties. As expected, the standard RTM gives higher flux estimates than the alternative method based on monthly average nocturnal accumulation. The mean difference between the two methods is 0.17 g(N_2O) m^{-2} a^{-1}. Regarding the green curve, only a few correlations have been computed between N_2O and ^{222}Rn during the winter months, due to the particular meteorological conditions around Gif-sur-Yvette during this season. Conditions of fog and mist formation, which remain for several days in the area surrounding the Gif-sur-Yvette stations do not allow the systematic diurnal cycles in N_2O and radon like those we observe during summer. The non-

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

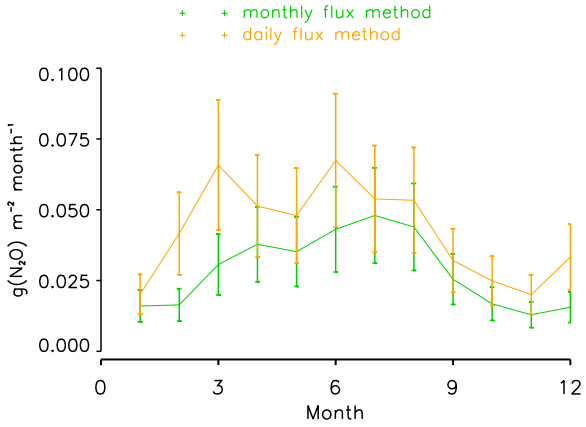


Figure 7. Mean seasonal cycle of N_2O emission in the footprint of Gif-sur-Yvette station computed during the period 2002 to 2011 using two different methods based on collocated ^{222}Rn observations: the first method is based on selected nighttime episodes of N_2O accumulation (daily), and second alternative method is based on the monthly average.

correlation observed during winter was expected, as seen from Figure 4, where the diurnal cycles of N_2O and ^{222}Rn are very weak in winter. Both calculation methods show the same seasonality trend, with the increase of emissions at the end of winter and early spring to reach a first maxima in March/April. Furthermore, a decrease of emissions is followed by a second peak in summer, with maximum values of 0.067 $g(N_2O)\ m^{-2}\ month^{-1}$ for the orange curve and 0.048 $g(N_2O)\ m^{-2}\ month^{-1}$ for the green curve. This second maximum is followed by a decreasing N_2O flux until the following spring.

[44] In France, the major source of N_2O emissions is agriculture, 83.6% in 2009 (CITEPA), with the application of fertilizer in soil [*Mosier*, 1994; *Bouwman et al.*, 2002]. The first peak we observe on Figure 7 is coincident with the timing of the first spreading of fertilizer after January. For most of the arable land in France, the application of fertilizers is forbidden before January (http://www.marne.chambagri.fr/index/action/page/id/93/title/Calendrier_d_epandage). The second peak may result from a second spreading of fertilizer, when plants have grown, or it may be the result of the harvest of a crop followed by an application of fertilizer for the next plantation. At Gif-sur-Yvette and Trainou, local N_2O emissions from nearby fields could also be a large contributor to the observed signals, as described in sections 2.1 and 2.2.

4. Discussion

4.1. Soil Humidity and Rain Events

[45] Two mechanisms are mainly responsible for N_2O emissions from soils: nitrification and denitrification. *Laville et al.* [1999, 2009] showed that soil moisture content strongly increases N_2O emissions due to an intensification of soil microbial activity. We correlated soil moisture and rainfall with the annual N_2O flux, and we obtained a positive correlation between the annual precipitations at Gif-sur-Yvette and the annual N_2O flux calculated in the footprint of the station, with an R^2 equal to 0.6 from 2003 to 2010. For years with high precipitation, statistically larger N_2O fluxes are inferred than for years with lower precipitation. For example, an increase of 25% of in annual precipitation results in an increase of 32% in N_2O emission around Gif-sur-Yvette station. This finding illustrates that the N_2O fluxes calculated from atmospheric measurements at Gif-sur-Yvette must be largely influenced by emissions from soils. At Trainou station, we have only two years of data, which do not indicate a statistically significant correlation with precipitation. Figure 8 represents the mean seasonal cycle of N_2O fluxes at Gif-sur-Yvette from 2002–2010 (in yellow) and the N_2O flux at Gif-sur-Yvette for the year 2011 (in blue). The N_2O fluxes in spring 2011 show significantly lower values, with no pronounced peak in March or April. It is recognized that in winter and spring 2011, Northern France had an exceptionally low number of days with precipitation. In April and May 2011, we monitored only 9 mm of rain (with just 1 mm in May). The precipitation from February to May 2011 sums to only 89 mm, which is much lower than the mean seasonal precipitation of 196 mm computed for the same period for the years 2002–2010. This especially dry April and May has affected the N_2O flux insofar as we observe N_2O fluxes approximately two times lower in the winter and spring of 2011 compared with the mean seasonal cycles of the past decade.

4.2. Comparison With Emission Inventories

[46] We compared the N_2O fluxes calculated with the RTM with two emission inventories: EDGAR 4.2 [*Olivier and Berdowsky*, 2001; *Olivier et al.*, 2001] and CITEPA (http://www.citepa.org), which have different spatial and temporal resolutions. CITEPA is the Interprofessional Technical Center for the Study of Air Pollution, which reports the

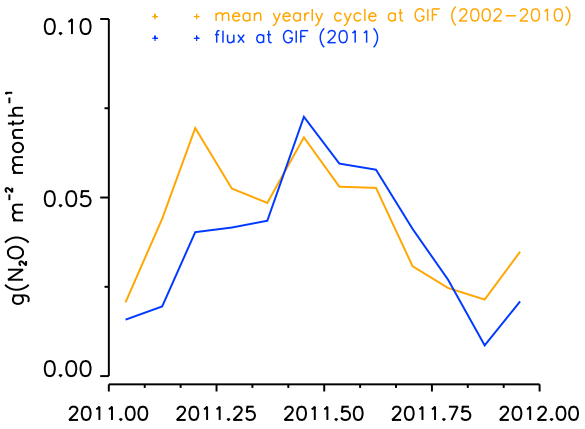


Figure 8. Comparison between mean seasonal cycle of N_2O flux at Gif-sur-Yvette computed for the period 2002 to 2010 (in yellow) and the N_2O flux at Gif-sur-Yvette for the year 2011 (in blue). We observe significant low N_2O fluxes in spring 2011, which result from the dry condition in Northern France during this period.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4. N_2O Flux Densities in the Surroundings of the Stations Gif-sur-Yvette and Trainou Calculated by RTM and the Inventories EDGAR 4.2 and CITEPA for Essonne and Loiret Counties[a]

	Gif (Essonne) ($g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1})	Trainou (Loiret) ($g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1})
RTM	0.34 ± 0.12 / 0.51 ± 0.18	0.52 ± 0.18
EDGAR 4.2 grid cell of station	0.57	0.25
EDGAR 4.2 grid cells average	1.02 ± 1.12	0.28 ± 0.16
EDGAR 4.2 for county	0.34	0.24
CITEPA for county	0.32	0.20

[a]We added the variabilities of grid cells around the station given by EDGAR 4.2.

French GHG inventory to UNFCCC. CITEPA reports N_2O emissions for five anthropogenic source categories: agriculture/forestry, industry, road transport, energy conversion and residential/service. The national anthropogenic N_2O emission inventories of France, as reported by CITEPA, between 1990 and 2010, indicate a decrease of 33.2% (from 298 kt to 199 kt of N_2O). This reduction is due mainly to the reported decline in the industrial N_2O source (77%, −67 kt) and in the agriculture/forestry sector (16.4%, −33 kt of N_2O). In 1998, a strong reduction in N_2O emissions from chemical production facilities was reported due to the implementation of catalysts in adipic acid production. From CITEPA, the decreasing trend in reported emissions in the agriculture sector is explained by the reported reduction and optimization of nitrogen fertilizer application. Over the measurement period at Gif-sur-Yvette (2002–2010), the CITEPA inventory gives a reduction of 15.7% for French N_2O emissions (−28 kt from agriculture/forestry and −19 kt from industry). At a regional scale (county), N_2O emissions for the five anthropogenic source categories described above are only available for the year 2000. The regional emission inventories for Essonne County and Loiret County were used to compare to Gif-sur-Yvette and Trainou stations, respectively, as these stations are part of each county. The N_2O emissions given by the CITEPA for the reference year 2000 are, respectively, 0.32 and 0.20 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} for Essonne and Loiret counties (Table 4).

[47] EDGAR 4.2 is a global anthropogenic emission database with a spatial resolution of 0.1 x 0.1 degree for N_2O and other trace gases for the reference year 2008 [*Olivier and Berdowsky*, 2001; *Olivier et al.*, 2001]. EDGAR 4.2 also provides annual emission data for the period 1970–2008 at a country scale. EDGAR 4.2 shows that the N_2O emissions in France decreased by 37% (233 kt to 146 kt of N_2O) for the period 1990–2008. As for CITEPA, this reduction mainly comes from the reported reduction in chemical production (80% reduction, −69 kt of N_2O) and from agricultural sources (10% reduction, −11 kt of N_2O). The decreasing trend in N_2O emissions of approximately −10% from 2002 to 2008 is close to the value reported by the CITEPA. Extracting the corresponding grid cells for Essonne and Loiret Counties, EDGAR 4.2 gives emissions of 0.34 and 0.24 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1}, respectively, for 2008 (Table 4). This result agrees well with the county emission reported by CITEPA for 2000. Using the EDGAR 4.2 gridded emissions, it is possible to extract a more refined scale than the county scale. The nearest grid cells of gridded EDGAR 4.2 emissions were extracted for each station (Gif-sur-Yvette and Trainou). The number of extracted grid cells was chosen using the mean of nighttime wind speed (when we captured a flux event) and considering that we are more sensitive to the emissions from the grid cells closest to the station. For Gif-sur-Yvette, we extracted the four nearest grid cells, and we extracted the nine nearest grid cells at Trainou station. The N_2O emissions of the grid cells around Trainou station show fluxes ranging from 0.15 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} (grid cell containing approximately 70% of forests and fields) and 0.75 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} (grid cell containing the city of Orleans). For Gif-sur-Yvette, the EDGAR 4.2 emission map gives an even less uniform spatial repartition of N_2O emissions, with fluxes ranging from 0.26 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} (grid cell including mostly fields, with 69% of total emission coming from agricultural sources) and 3.85 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} (grid cell close to the city of Paris, with 75% of total N_2O emissions coming from road transportation and industrial processes). The EDGAR 4.2 averages of the extracted grid cells for each station are, respectively, 1.02 and 0.28 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} for Gif-sur-Yvette and Trainou (Table 4).

[48] The mean annual flux density for Gif-sur-Yvette (2002–2011) between 0.34 and 0.51 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} calculated from atmospheric measurements compares reasonably well (Table 4) with both EDGAR 4.2 and CITEPA inventories, considering the large uncertainties of inventories on emission factors (from 10% for industrial sources up to 200% for agricultural source, following CITEPA and chapter 6 of IPCC good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, http://agrienvarchive.ca/bioenergy/download/ipcc_ghg_inv.pdf), the errors of the RTM and the unknown catchment area. The value of the four extracted grid cells from EDGAR 4.2 is strongly influenced by the closest grid cell to Paris, which has an N_2O flux approximately four times higher than the average of the nine grid cells. The grid cell containing Gif-sur-Yvette shows a N_2O emission of 0.57 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1}, very close to the RTM value.

[49] At Trainou, the N_2O emissions estimated by EDGAR 4.2 and CITEPA are in good agreement (Table 4) with a more homogenous repartition of the flux densities around the station (mix of fields, forests and urban area). The N_2O flux density computed with RTM is more than two times greater (0.52 ± 0.16 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1}) than both inventories. This difference can be partly explained by the presence of an industrial point source in the vicinity of the station. The database for industrial emissions from iREP, the French department of Ecology (www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php), reports N_2O emissions of industrial plants located in France. According to this database, a manufacturer of household appliances, located 20 km south-west from Trainou station, emitted 129 t of N_2O in 2007 (iREP). This is not accounted for by EDGAR 4.2, which reports only a total emission of 38 t of N_2O for this grid cell. Our measurements are most likely influenced by this extreme point source of N_2O, located in the direction of dominant winds at Trainou station.

[50] N_2O fluxes calculated from atmospheric measurements by the RTM are the sum of emissions from agriculture, forest, industry, road transport and waste management in the catchment area of the station. We now use a simple

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 5. N_2O Flux Densities From Agricultural Soils and Forests Calculated by RTM and Bottom Up Approach[a]

	Gif-sur-Yvette (Essonne)		Trainou (Loiret)	
	($g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1})	(%)	($g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1})	(%)
RTM	0.19 / 0.28	54.7 / 53.8	0.23	44.6
EDGAR 4.2 grid cell of station	0.10	18.1	0.19	74.9
EDGAR 4.2 grid cells average	0.10	9.3	0.17	61.7
EDGAR 4.2 for county (2000/2008)	0.17 / 0.17	53.2 / 49.4	0.19 / 0.18	77.4 / 75.9
CITEPA for county (2000)	0.07	21.9	0.15	76.2

[a]The values in $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} are standardized to the total surface of the county or grid cell.

approach to partition the total emissions into two source categories, based on the analysis of the seasonal cycle. Assuming that industrial, traffic and waste treatment sources do not show a seasonal variation in the source strengths, one can attribute the seasonal cycle purely to the emission of agricultural and forest soils. *Stanford and Vander Pol* [1975] and *Smith et al.* [1998] have shown that N_2O emissions from soils during winter months are very low or close to zero. The low temperatures inhibit nitrification and denitrification, so we can assume that no N_2O emissions occur from the agricultural soils during winter. Therefore, we can consider the lowest N_2O flux density in winter as the sum of industrial processes, traffic and waste treatment without any contribution from soils. The seasonal cycle on top of the background is attributed to emissions from soils. Consequently, it is estimated that the repartition of N_2O emissions between soils and other sources (industry, traffic, waste treatment) is 54%/46% for the catchment area of Gif-sur-Yvette and 45%/55% for Trainou station (Table 5).

[51] Compared to the bottom-up inventories from CITEPA and EDGAR 4.2, the RTM infers a stronger contribution from the soil source at Gif-sur-Yvette. The proximity of fields (less than 500 m to the north) from the Gif-sur-Yvette station measurement implies a larger contribution of N_2O emissions by fields. On the contrary, regarding the ratio of agricultural sources at Trainou, we found a smaller contribution of N_2O emissions from soils compared to the inventories. As explain above, the inventories do not account for the industrial source, which emitted 129 t of N_2O in 2007. The RTM results are affected by the emissions of this industry, which increase our background estimation, inducing a decrease in the percentage from the agricultural source.

[52] Furthermore, the EDGAR 4.2 inventory does not account for the N_2O emissions of natural soils such as forests, whereas CIPETA considers agricultural and forest sources as a single source. A study by *Pilegaard et al.* [2006] shows that the emissions of N_2O by forests (mainly due nitrogen deposition) can be significant, and they attribute to forests a mean N_2O emission of 0.09 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1}. This emission value of N_2O by forests is considered by IPCC as a maximum (IPCC Good Practice Guidance for LULUCF, Appendix 3a.2). Normalizing the forest emissions to the surface of Essonne and Loiret Counties, we compute a respective contribution by forests of 0.02 and 0.03 $g(N_2O)$ m^{-2} a^{-1} to the total N_2O surface emission, which represents a net emission of 40.6 t in Essonne and 182.9 t in Loiret County. Accounting for the estimated uncertainties of the inventories and the RTM, the flux densities (bottom up) and the statistical ones (top-down) agree fairly well. The repartition of emissions from soils and the other sources shows a more heterogenic picture between the two inventories themselves, the extracted grid cells, and the results of the RTM.

5. Conclusions

[53] In this study, we have demonstrated that atmospheric trace gas measurements in combination with semi-continuous ^{222}Rn observations are well suited to derive top-down estimates of emissions for gases with very large spatial and temporal variable emission sources, such as N_2O. Analyzing the diurnal variation of the small N_2O peaks on the order of only 1–3 ppb, we calculate the flux densities, revealing clear seasonality due to emissions from arable soils and forests. Especially in spring and summer, we found large N_2O emissions, whereas the determined N_2O fluxes during winter months are close to zero. Here, we were able to integrate larger regions, suggesting good integration over individual, temporal and quantitative applications of fertilizer on different land parcels. Resolving these processes by direct chamber measurements or eddy covariance measurement would require a more extensive effort. The very good agreement in the N_2O flux densities for the monthly average value around Trainou and Gif-sur-Yvette station, within a distance of approximately 80 km, shows clearly that the RTM method is valuable on a regional scale.

[54] On the country scale in France, the EDGAR 4.2 and CITEPA emission inventories reported decreasing N_2O emissions of approximately 10% during 2002 and 2008. This decreasing trend could not be constrained by the N_2O flux densities inferred from atmospheric measurement at Gif-sur-Yvette during this period. However, the N_2O flux density derived by the atmospheric approach shows a slightly increasing tendency over the last years. In general, N_2O fluxes from soils, as shown for the catchment area of Gif-sur-Yvette station, are strongly dependent on soil humidity and precipitation. The results deduced here reflect the meteorological conditions during various years. Therefore, it is difficult to directly compare the inventory-based decreasing trend, which does not account for the actual meteorological observations, as does our study. A longer time series would be required to minimize the meteorological influences.

[55] This study shows how useful top-down estimates can be to provide independent verification of bottom-up inventories. In the case of N_2O, where meteorological conditions play an important role, long term measurements are necessary to determine reduction efforts.

[56] **Acknowledgments.** The authors wish to thank to M. Delmotte, F. Truong, L. Hogrel, M. Grand and V. Bazantay and other members of the LSCE RAMCES team for their help in analyzing the flasks and maintaining the instrumentation. We wish to thank to Eric Parmentier (IPGP, Chambon la fôret) and the team of LaMP for flask sampling and maintenance at the Trainou and Puy-de-Dôme stations, respectively. This work

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

was funded by a number of funding agencies; the European Union under the projects CHIOTTO (EVK2-CT-2002-00163) and CARBOEUROPE-IP (GOCE-CT-2003-505572), the French national project ANR N-TWO-O, IMAGINE (Foundation TUCK), CNRS/INSU and by CEA.

References

Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. Spain, and S. Jennings (2000), European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and ^{222}Rn at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.*, *105*(D1), 1351–1366.

Bouwman, A., L. Boumans, and N. Batjes (2002), Emissions of N_2O and NO from fertilized fields: Summary of available measurement data, *Global Biogeochem. Cycles*, *16*(4), 1058, doi:10.1029/2001GB001811.

Carslaw, D., and K. Ropkins (2011), Open-source tools for analysing air pollution data, report, Environ. Res. Group, King's College London, London.

Forster, P., et al. (2007), Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by S. Solomon et al., pp. 131–234, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.

Hall, B., G. Dutton, and J. Elkins (2007), The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, *112*, D09305, doi:10.1029/2006JD007954.

Hammer, S., and I. Levin (2009), Seasonal variation of the molecular hydrogen uptake by soils inferred from continuous atmospheric observations in Heidelberg, southwest Germany, *Tellus, Ser. B*, *61*(3), 556–565.

Hirsch, A., A. Michalak, L. Bruhwiler, W. Peters, E. Dlugokencky, and P. Tans (2006), Inverse modeling estimates of the global nitrous oxide surface flux from 1998–2001, *Global Biogeochem. Cycles*, *20*, GB1008, doi:10.1029/2004GB002443.

Jutzi, S. (2001), Verteilung der Boden-^{222}radon-exhalation in Europa, diploma thesis, Univ. Heidelberg, Heidelberg, Germany.

Laville, P., C. Jambert, P. Cellier, and R. Delmas (1999), Nitrous oxide fluxes from a fertilised maize crop using micrometeorological and chamber methods, *Agric. For. Meteorol.*, *96*(1–3), 19–38.

Laville, P., D. Flura, B. Gabrielle, B. Loubet, O. Fanucci, M. Rolland, and P. Cellier (2009), Characterisation of soil emissions of nitric oxide at field and laboratory scale using high resolution method, *Atmos. Environ.*, *43*(16), 2648–2658.

Laville, P., S. Lehuger, B. Loubet, F. Chaumartin, and P. Cellier (2011), Effect of management, climate and soil conditions on N_2O and NO emissions from an arable crop rotation using high temporal resolution measurements, *Agric. For. Meteorol.*, *151*(2), 228–240.

Legrand, S. (2009), Optimization of a gas chromatograph for analysis of CO_2, CH_4, N_2O and SF_6 atmospheric concentration, technical report, LSCE, Gif-sur-Yvette, France.

Messager, C. (2007), Greenhouse gases regional fluxes estimated from atmospheric measurements, PhD thesis, Univ. Paris 7, Paris.

Mosier, A. (1994), Nitrous oxide emissions from agricultural soils, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, *37*(3), 191–200, doi:10.1007/BF00748937.

Nevison, C., et al. (2011), Exploring causes of interannual variability in the seasonal cycles of tropospheric nitrous oxide, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, 3713–3730, doi:10.5194/acp-11-3713-2011.

Olivier, J., and J. Berdowsky (2001), Global emission sources and sinks, in *The Climate System*, edited by J. Berdowsky et al., pp. 33–77, A. A. Balkema, Lisse, Netherlands.

Olivier, J., J. Berdowski, J. Peters, J. Bakker, A. Visschedijk, and J. Bloos (2001), Applications of EDGAR, including a description of EDGAR 3.0 for 1970–1995, *Rep. 773301*, RIVM, Bilthoven, Netherlands.

Pépin, L., M. Schmidt, M. Ramonet, D. Worhty, and P. Ciais (2001), A new gas chromatographic experiment to analyze greenhouse gases in flask samples and ambient air in the region of Saclay, technical report, 24 pp., IPSL, Paris. [Available at www.lmd.polytechnique.fr/nai/nai_27.pdf.]

Pilegaard, K., et al. (2006), Factors controlling regional differences in forest soil emission of nitrogen oxides (NO and N_2O), *Biogeosciences*, *3*(4), 651–661.

Polian, G., G. Lambert, B. Ardouin, and A. Jegou (1986), Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas, *Tellus, Ser. B*, *38*(3–4), 178–189.

Ravishankara, A., J. Daniel, and R. Portmann (2009), Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century, *Science*, *326*(5949), 123–125.

Schmidt, M., H. Glatzel-Matteier, H. Sartorius, D. Worthy, and I. Levin (2001), Western European N_2O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, *106*(D6), 5507–5516, doi:10.1029/2000JD900701.

Schmidt, M., et al. (2005), RAMCES: The French network of atmospheric greenhouse gas monitoring, in *The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques, WMO/GAW Rep. 168*, pp. 165–174, WMO, Geneva, Switzerland.

Servant, J. (1964), Le radon et ses dérivés à vie courte dans la basse atmosphère, PhD thesis, Univ. de Paris, Paris.

Smith, K., P. Thomson, H. Clayton, I. McTaggart, and F. Conen (1998), Effects of temperature, water content and nitrogen fertilisation on emissions of nitrous oxide by soils, *Atmos. Environ.*, *32*(19), 3301–3309.

Stanford, G., and S. Vander Pol (1975), Effect of temperature on denitrification rate in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *39*(5), 867–870.

Szegvary, T., F. Conen, and P. Ciais (2009), European ^{222}Rn inventory for applied atmospheric studies, *Atmos. Environ.*, *43*(8), 1536–1539.

Thoning, K., P. Tans, W. Komhyr (1989), Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA/GMCC data, 1974–1985, *J. Geophys. Res.*, *94*, 8549–8565.

Valant, C., M. Lanoisellé, M. Schmidt, R. Sarda-Esteve, and M. Ramonet (2005), Mesure par chromatographie en phase gazeuse du monoxyde de carbone (CO) présent à l'état de trace dans l'atmosphère, *Tech. Rep. NAI 56*, IPSL, Paris.

van der Laan, S., R. Neubert, and H. Meijer (2009), Methane and nitrous oxide emissions in the Netherlands: Ambient measurements support the national inventories, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(24), 9369–9379.

Venzac, H., K. Sellegri, P. Villani, D. Picard, and P. Laj (2009), Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the Puy de Dome station, France, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(4), 1465–1478.

Whittlestone, S., and W. Zahorowski (1998), Baseline radon detectors for shipboard use: Development and deployment in the first Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, *103*(D13), 16,743–16,751, doi:10.1029/98JD00687.

Wuebbles, D. (2009), Nitrous oxide: No laughing matter, *Science*, *326*(5949), 56–57.

Yver, C. (2006), Work on the analysis by gas chromatography of air atmospheric samples of RAMCES network, technical report, LSCE, Gif-sur-Yvette, France.

Yver, C., M. Schmidt, P. Bousquet, W. Zahorowski, and M. Ramonet (2009), Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near Paris through hydrogen, carbon monoxide, and ^{222}Rn semicontinuous measurements, *J. Geophys. Res.*, *114*, D18304, doi:10.1029/2009JD012122.

Yver, C., M. Schmidt, P. Bousquet, and M. Ramonet (2011), Measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide on the Trainou tall tower, *Tellus, Ser. B*, *63*, 52–63.

Zahorowski, W., S. Chambers, and A. Henderson-Sellers (2004), Ground based ^{222}Rn observations and their application to atmospheric studies, *J. Environ. Radioact.*, *76*(1–2), 3–33.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

5 Perspectives

Un des facteurs limitants à l'application de la méthode radon sur les données de N_2O vient des faibles amplitudes du cycle diurne de ce dernier. La reproductibilité des GC de l'ordre de 0.3 ppb sur la mesure de N_2O nous empêche de détecter les faibles pics journaliers. Nous avons estimé dans l'article Lopez *et al.* [2012] que cela introduit un biais systématique de 15 % lors des estimations des émissions de N_2O par la méthode radon.

Un nouvel instrument, basé sur la technologie à Transformée de Fourier Infra Rouge (FTIR) (Hammer *et al.*), permet d'obtenir une reproductibilité à cinq minutes de 0.04 ppb sur la mesure en N_2O (tests effectués au LSCE : Lebegue [2012]) entraînant des analyses d'air ambiant beaucoup moins bruitées que celles du GC. Grâce à ses performances, cet instrument permet de détecter des pics de N_2O inférieurs à 0.3 ppb (limite du GC) et de mieux suivre ses variabilités journalières. La figure 3.6 montre les variabilités synoptiques de N_2O pendant une semaine à Gif-sur-Yvette enregistrées par le GC et le FTIR. L'offset des données du FTIR provient d'un problème de calibration. Nous pouvons observer que les mesures faites par le FTIR sont nettement moins bruitées que celles du GC impliquant une meilleure distinction et une meilleure caractérisation des pics de N_2O. L'application de la méthode radon couplée aux mesures de N_2O par FTIR permettrait une meilleure caractérisation des flux, en particulier l'hiver, lorsque les variabilités journalières de N_2O sont minimales.

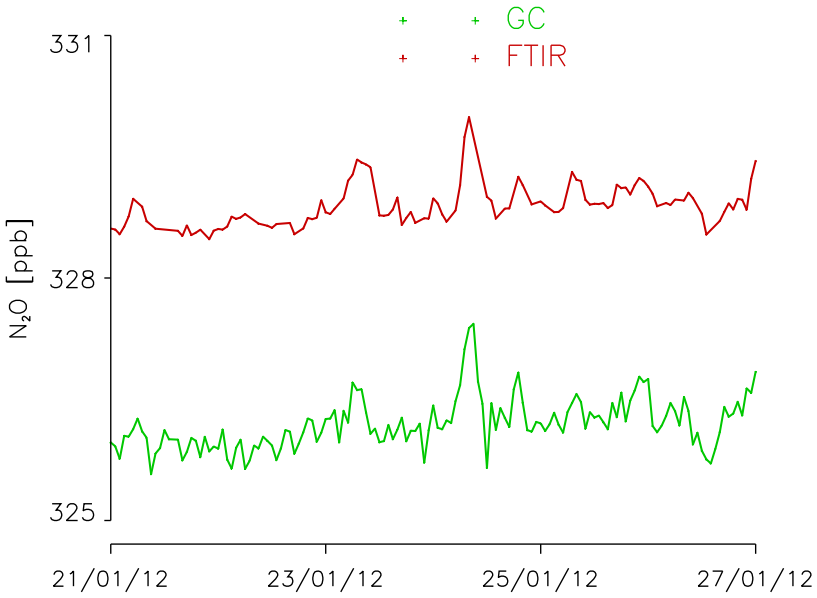


Figure 3.6 – *Comparaison des mesures d'air ambiant de N_2O à Gif-sur-Yvette faites par le GC et le FTIR*

Ce chapitre était dédié à l'utilisation du ^{222}Rn comme traceur de masse d'air continentale pour l'estimation des émissions de N_2O à l'échelle départementale et régionale. Je propose dans le prochain chapitre d'utiliser le $^{13}CO_2$ et le $^{14}CO_2$ comme traceurs d'émission de CO_2 d'origine fossile à l'échelle locale.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Chapitre 4

Estimation de l'émission de CO_2 à Paris

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

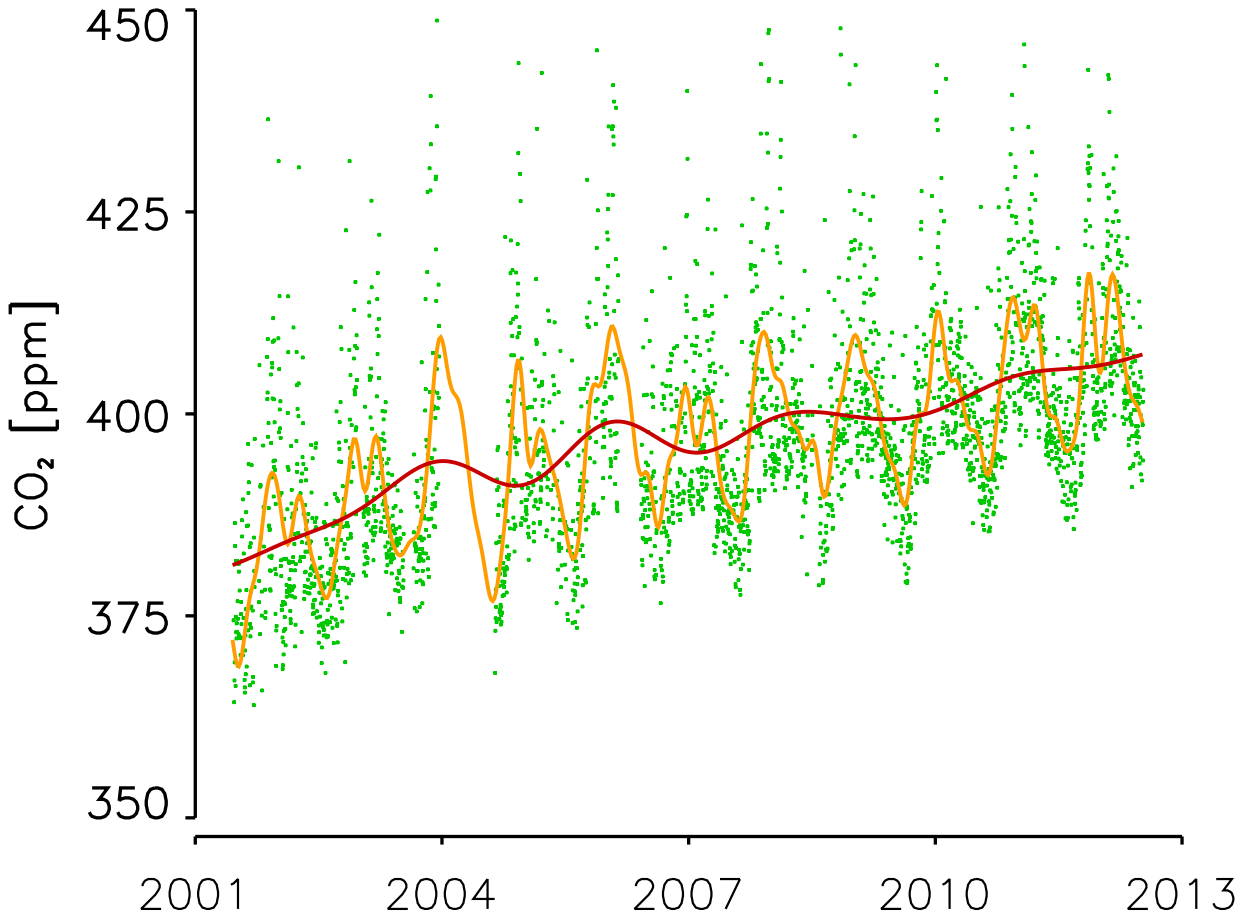


FIGURE 4.1 – *Concentration en CO_2 atmosphérique à Gif-sur-Yvette.*
Points verts : moyenne journalière.
Courbe orange : cycle saisonnier.
Courbe rouge : tendance annuelle.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Dans ce chapitre, je montre comment l'analyse des isotopes du carbone dans le CO_2 (^{12}C, ^{13}C et ^{14}C) m'a servi pour contraindre son bilan dans la couche limite atmosphérique. Cette deuxième approche de l'analyse multigaz a été appliquée à une échelle locale : les données utilisées proviennent d'une campagne de mesure d'un mois à Paris. J'exposerai en introduction l'importance que l'on peut attribuer à l'utilisation d'une approche multigaz à une échelle locale. Ensuite, j'expliquerai en quoi les isotopes du carbone sont attractifs dans la quantification et la qualification des flux de CO_2. Enfin, je finirai par souligner les principaux résultats trouvés lors de la campagne de mesure suivis d'un article sur cette étude. Il est prévu de soumettre l'article au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* dans la session spéciale *Megapoli-Paris 2009/2010 campaign*.

1 Introduction

Toujours dans une optique de diminution ou de stabilisation des émissions de GES, motivée par la ratification du protocole de Kyoto, il est important de pouvoir quantifier les sources majeures de ces gaz. A l'échelle française, près de 15 % des émissions de CO_2 sont imputées à Paris et son agglomération (12 millions d'habitants) alors qu'ils ne représentent que 2 % du territoire français. Cependant, ces estimations proviennent des inventaires français du CITEPA et d'AirParif, basés sur l'estimation de facteurs d'émission. Il est important de vérifier ces estimations par des méthodes de mesure indépendantes.

La figure 4.1 présente la concentration atmosphérique en CO_2 depuis les dix dernières années, enregistrée à Gif-sur-Yvette par chromatographie en phase gazeuse. Les points verts représentent les moyennes journalières sur lesquelles se superpose la combinaison de deux signaux : un cycle saisonnier (en orange) et une tendance au long terme (en rouge). Nous avons appliqué deux filtres passe-bas de fréquence de coupures différentes développés par la NOAA (Thoning *et al.* [1989]) sur les moyennes journalières de manière à mettre en évidence le cycle saisonnier (courbe orange sur la figure 4.1) et la tendance au long terme (courbe rouge sur la figure 4.1). La tendance à la hausse de la concentration en CO_2 observée est attribuée à l'injection de CO_2 d'origine anthropique dans l'atmosphère principalement par le biais des processus de combustion de combustibles fossiles. Le cycle saisonnier, quant à lui, est attribué au cycle saisonnier de la hauteur de la couche limite combiné à la biosphère qui absorbe le CO_2 en été, grâce au processus biologique de photosynthèse. Cette absorption a pour conséquence une diminution de la concentration atmosphérique en CO_2 pendant l'été. Pour mieux quantifier les émissions anthropiques de CO_2, il apparaît donc important de pouvoir distinguer les émissions de CO_2 d'origine biosphériques ce celles d'origine fossile.

Les combustibles fossiles ne contiennent plus de ^{14}C, ce qui fait de cet isotope un traceur idéal pour estimer les émissions de CO_2 par la combustion de charbon, pétrole ou encore de gaz naturel. L'injection de CO_2 anthropique dans l'atmosphère a donc pour conséquence de faire diminuer le rapport atmosphérique $^{14}C/^{12}C$. L'analyse du $\Delta^{14}C$ atmosphérique à partir des mesures du CO_2 (CO_2meas) permet ainsi de différencier les

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

émissions de CO_2 d'origine biosphérique (CO_2bio) du CO_2 d'origine fossile (CO_2ff) par l'utilisation de l'équation 4.1 (Levin *et* Karstens [2007]).

$$CO_2ff = CO_2meas * \frac{\Delta^{14}Cbg - \Delta^{14}Cmeas}{\Delta^{14}Cbg + 1000} \tag{4.1}$$

L'équation 4.1 implique de connaître le Δ^{14}Cbg d'un site de mesure de fond. Dans cette étude, j'ai choisi de prendre le site de Mace-Head (Ireland, 53°19'N, 9°54W, 25 m d'altitude) comme site de mesure de fond puisqu'il est situé sur la côte atlantique, à une latitude assez proche de Paris.

Aujourd'hui, il n'existe pas d'instrument de mesure en continu du ^{14}C capable d'atteindre les précisions requises pour distinguer les faibles amplitudes journalières et saisonnières en Δ^{14}C (de 5 ‰ dans des sites de fond à 50 ‰ dans des sites urbains pollués). Les différentes études utilisant le radiocarbone comme traceur de combustibles fossiles se basent donc sur le prélèvement de flacons puis sur leur l'analyse par AMS (Levin *et al.* [2003], Turnbull *et al.* [2007], Vogel *et al.* [2010], Turnbull *et al.* [2011]). Levin *et al.* [2003] ont calculé des valeurs mensuelles de CO_2ff comprises entre 5 et 20 ppm à Heidelberg (site urbain dans la vallée du rhin, Allemagne) et entre 1 et 5 ppm à Schauinsland (site propre dans la Forêt Noire, Allemagne). Cependant, l'analyse en Δ^{14}C de flacons reste lourde à mettre en place et onéreuse. Au long terme, pour obtenir une meilleure résolution temporelle, il devient intéressant de pouvoir calibrer d'autres traceurs de combustibles fossiles mesurés en continu en utilisant les rapports traceur/CO_2ff. Ces rapports peuvent ensuite être comparés aux inventaires d'émission.

Des études de Tans [1981] ou de Bakwin *et al.* [1998] ont montré que chaque type de combustible fossile (charbon, pétrole ou gaz) possède sa propre signature isotopique en δ^{13}C, invariante dans le temps. Connaissant les signatures isotopiques de chaque type de combustible, l'analyse atmosphérique en δ^{13}C permet alors d'estimer celui contribuant principalement à l'émission de CO_2 anthropique. Le CO_2 que l'on mesure dans l'atmosphère (CO_2meas) correspond à l'addition du CO_2 de fond (CO_2bg) et de la somme du CO_2 des sources naturelles et anthropiques (CO_2s) : équation 4.2. Les lois de conservation de la masse permettent ensuite à partir de l'équation 4.2 d'obtenir l'équation 4.3. En combinant les deux équations précédentes, nous obtenons l'équation 4.4.

$$CO_2meas = CO_2bg + CO_2s \tag{4.2}$$

$$\delta^{13}Cmeas * CO_2meas = \delta^{13}Cbg * CO_2bg + \delta^{13}Cs * CO_2s \tag{4.3}$$

$$\delta^{13}Cmeas = \frac{CO_2bg(\delta^{13}Cbg - \delta^{13}Cs)}{CO_2meas} + \delta^{13}Cs \tag{4.4}$$

L'équation 4.4 s'interprète en utilisant les méthodes décrites par Keeling [1958, 1961] et en traçant des "Keeling plots". L'équation 4.4 étant de la forme δ^{13}Cmeas = A/CO_2meas+δ^{13}Cs avec A une constante, l'ordonnée à l'origine de cette fonction nous renseigne directement sur la valeur du δ^{13}Cs. Cette valeur sert à estimer à partir des signatures isotopiques des

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Tableau 4.1 – *Valeurs des signatures isotopiques en $\delta^{13}C$ en ‰ des combustibles fossiles trouvées par trois études.*

	Tans [1981]	Andres *et al.* [2000]	Widory *et* Javoy [2003]
charbon	-24.1	-24.1	-24.8
pétrole	-26.4	-19.0 à -35.0	-28.9
gaz naturel	-41.0	-20.0 à -100.0	-39.1

Tableau 4.2 – *Comparaison des rapports CO/CO_2ff et NOx/CO_2ff avec les inventaires d'émission.*

	$CO/CO_2ff*1000$	$NOx/CO_2ff*1000$
atmo. approche : regime ouest	13.0	4.0
atmo. approche : regime est	8.5	1.6
CITEPA (France - 2010)	13.4	2.9
EDGAR 4.2 (Paris - 2008)	4.3	3.9
IER (Paris - 2005)	14.6	3.0

combustibles fossiles, la source principale dans l'émission de CO_2 anthropique (Pataki *et al.* [2003]). Une étude de Andres *et al.* [2000] a toutefois montré que les signatures isotopiques des combustibles fossiles (excepté pour le charbon) dépendent de la région dans laquelle ils se sont formés. Ainsi, dans notre étude, nous avons utilisé des valeurs données par Widory *et* Javoy [2003]. Ces derniers ont effectué des mesures directes, par prélèvement de flacons, de la signature isotopique de chaque combustible utilisé dans Paris. Le tableau 4.1 récapitule les valeurs des signatures isotopiques en δ^{13}C des combustibles fossiles trouvées par Tans [1981], Andres *et al.* [2000], Widory *et* Javoy [2003].

Dans le cadre du projet européen MEGAPOLI (http ://megapoli.info/), deux campagnes de mesure intensive d'un mois ont été programmées à Paris : en juillet 2009 et janvier-février 2010. Lors de la campagne d'hiver, j'ai pu utiliser l'infrastructure proposée par le projet pour installer un analyseur CRDS (mesure en continu du CO_2 et CO) et une mallette de prélèvement de flacons dans le 13eme arrondissement, ainsi qu'un préleveur automatique de flacons (Neubert *et al.* [2004]) dans une des tours de Jussieu dans le 5eme (plate-forme QUALAIR). L'analyse des mesures m'a permis de mettre en pratique l'approche multigaz décrite dans cette section à l'échelle locale pour contraindre les émissions de CO_2 à Paris. J'ai tout d'abord utilisé les résultats discrets (analyse de flacons) de Δ^{14}C pour séparer la contribution anthropique de la contribution biosphérique dans les émissions de CO_2. Ensuite, l'utilisation du δ^{13}C (discret et continu) m'a permis de distinguer la contribution de chaque type de combustible fossile dans l'émission anthropique de CO_2 (CO_2ff). Enfin, l'utilisation du CO et des NOx comme traceurs de combustibles fossiles, calibrés sur les mesures de CO_2ff, a rendu possible l'estimation continue de l'émission de CO_2 fossile (CO_2FF) à Paris pendant toute la campagne de mesure. Les principaux résultats de cette étude sont résumés ici :

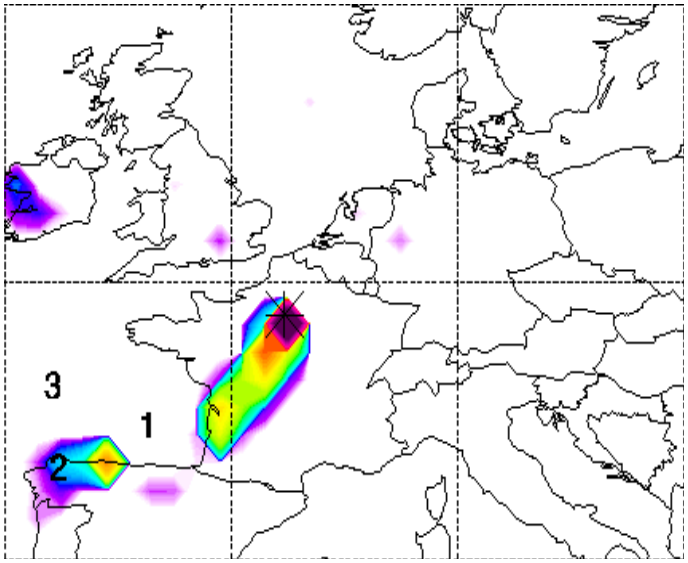
– l'analyse des concentrations de CO_2, CO et NOx a mis en évidence un cycle diurne commun présentant deux pics : le premier le matin et le deuxième en fin de journée.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

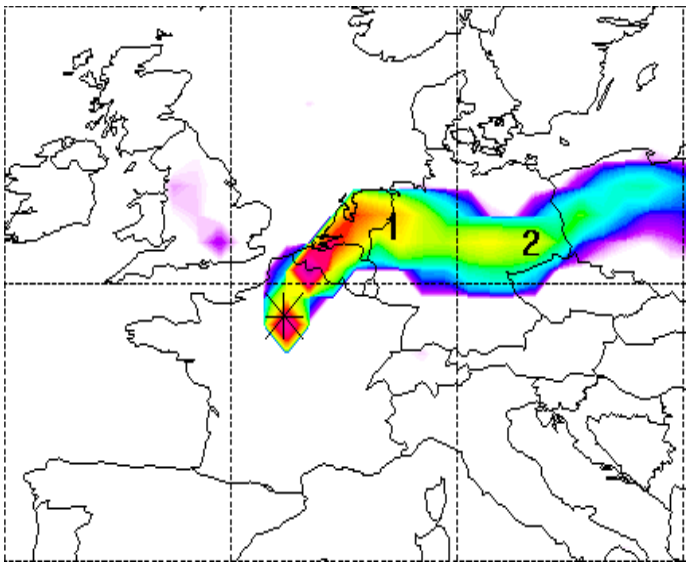
Ce type de cycle diurne montre typiquement l'influence du trafic sur nos mesures. Les concentrations sont plus élevées les jours de semaine que les jours de week-end, montrant l'influence de la source anthropique dans les concentrations mesurées. Enfin, les mesures de concentration faites simultanément à Paris, à Gif-sur-Yvette et à Trainou montrent des cycles diurnes moins marqués et des concentrations moyennes moins élevées corrélés avec l'éloignement de Paris et donc des sources d'émissions

- l'analyse en $\Delta^{14}C$ de 23 flacons prélevés à Paris montre que la contribution des émissions de CO_2 à Paris pendant l'hiver découle à 77 % de l'utilisation de combustibles fossiles, l'autre partie étant attribuée à la biosphère. Les émissions de CO_2 biosphérique proviennent de la respiration humaine et des sols ainsi que de l'utilisation de bioéthanol dans les carburants
- l'analyse des résultats de $\delta^{13}C$ à travers les "Keeling plots" a mis en avant la prédominance de l'utilisation du gaz naturel comme principal émetteur de CO_2 anthropique en hiver à Paris ($\sim$70 %) suivi du pétrole ($\sim$30 %). L'utilisation de charbon à Paris peut être négligée (AirParif)
- les rapports CO/CO_2ff et NOx/CO_2ff dépendent de l'origine des masses d'air : ils sont plus élevés lorsque les masses d'air viennent du sud et de l'ouest (régime ouest, figure 4.2(a)) que lorsqu'elles viennent du nord et de l'est (régime est, figure 4.2(b)). La comparaison de ces rapports avec les inventaires d'émission révèle une prédominance des sources industrielles en présence du régime d'est (masses d'air traversant l'Allemagne et le Benelux, connus pour être des régions industrialisées). En régime ouest, nos mesures sont influencées par la source résidentielle. Nous pourrons noter qu'à Paris, le chauffage utilise à plus de 80 % le gaz naturel (AirParif)
- les valeurs des rapports CO/CO_2ff trouvées avec notre approche multigaz sont encadrées par celles des inventaires du CITEPA, d'EDGAR 4.2 et d'IER : voir le tableau 4.2. Nos rapports NOx/CO_2ff restent quant à eux dans les mêmes ordres de grandeur que ceux des inventaires.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013



(a) Régime d'ouest



(b) Régime d'est

Figure 4.2 – *Les deux principaux régimes de masses d'air observés pendant la campagne MEGAPOLI. Les rétro-trajectoires ont été calculées avec FLEXPART (Stohl et al. [2007]).*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

2 Isotope- and tracer- based measurements of fossil fuel and biospheric carbon dioxide in Paris during winter 2010

M. Lopez [1], M. Schmidt[1], M. Delmotte[1], A. Colomb [2], V. Gros[1], C. Janssen [3], S.J. Lehman [4], D. Mondelain [5], O. Perrussel [6], M. Ramonet[1], I. Xueref-Remy[1], P. Bousquet[1]

Abstract : Measurements of the mole fraction of the CO_2 and its isotopes were performed in Paris during the MEGAPOLI winter campaign (January-February 2010). Radiocarbon ($^{14}CO_2$) measurements were used to identify the relative contributions of 77 % CO_2 from fossil fuel consumption (CO_2ff from liquid and gas combustion) and 23 % from biospheric CO_2 (CO_2 from the use of biofuels and from human and plant respiration : CO_2bio). These percentages correspond to average mole fractions of 26.4 ppm and 8.2 ppm for CO_2ff and CO_2bio, respectively. The $^{13}CO_2$ analysis indicated that gas and liquid fuel contributed 70 % and 30 %, respectively, of the CO_2 emission from fossil fuel use. Continuous measurements of CO and NO_x and the ratios $\frac{CO}{CO_2ff}$ and $\frac{NO_x}{CO_2ff}$ derived from radiocarbon measurements during four days make it possible to estimate the fossil fuel CO_2 contribution over the entire campaign. The ratios $\frac{CO}{CO_2ff}$ and $\frac{NO_x}{CO_2ff}$ are functions of air mass origin and exhibited daily ranges of 7.9 to 14.5 ppb/ppm and 1.1 to 4.3 ppb/ppm, respectively. These ratios are sufficiently consistent with different emission inventories given the uncertainties of the different approaches.

1. LSCE, Laboratoire des Sciences du Climats et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

2. LISA, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS-IPSL, Creteil, France Now at LaMP, Laboratoire de Métrologie Physique, CNRS, Clermont-Ferrand, France

3. Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique (LPMAA), CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

4. INSTAAR, Insitute of Arctic and Alpine Research, University of Colorado, Boulder, USA

5. LPMAA, now at Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, CNRS/Université Joseph Fourier, Grenoble, France

6. AIRPARIF, Association de Surveillance de la Qualité de l'Air en Ile-de-France, Paris, France

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

2.1 Introduction

Worldwide, approximately 20 'megacities' have a population of more than 10 million inhabitants. According to the United Nations, half of the world's population now lives in cities, and in the near future, the number of megacities and their population density figures are expected to grow considerably. In the context of global warming and in the framework of the Kyoto Protocol, it is important to better characterise greenhouse gas (GHG) emissions from megacities, which constitute a significant emission source at the global scale. More than 70 % of global fossil-fuel CO_2 emissions are concentrated in cities (Duren *et* Miller [2012]).

With 12 million inhabitants (approximately 18 % of the French population), Paris and its suburbs constitute the largest megacity in Europe. According to the regional French emission inventory provided by AirParif, CO_2 emissions from Paris and its agglomeration (the Ile-de-France region or IdF) were 50 Mt in 2005, or 13 % of the total French anthropogenic CO_2 emissions, although the IdF region, with a surface area of 12 011 km^2, composes only 1.8 % of the French territory. The annual CO_2 emission density within the IdF region increases from approximately 5000 t $CO_2\,km^{-2}$ at the border of the suburbs to approximately 70 000 t $CO_2\,km^{-2}$ at the centre of Paris, reflecting the change in population density. Based on the Kyoto Protocol, France is committed to reducing its greenhouse gas emissions by 8 % with respect to its 1990 emissions by 2012. A decrease of 6.0 % was observed in 2010 compared to the reference year 1990, primarily due to reductions in N_2O and CO_2 emissions (CITEPA [2012]). In addition, France adopted the 'climate and energy package', which aims to reduce greenhouse gas emissions by 20 % with respect to 2005 emissions by 2020.

Currently, regional and local GHG emissions data are primarily derived from statistical inventories that are gathered using a bottom-up method that involves the compilation of activity and process data. Economic statistics are gathered from the local to the national level to produce gridded maps of GHG emissions (EDGAR : Olivier *et al.* [2001]; Olivier *et* Berdowsky [2001]). Peylin *et al.* [2011] showed that such emission inventories can vary up to 40 % on the national scale even for developed countries like the Netherlands, where we can expect the best datasets available for use in compiling the inventory. Atmospheric measurements can provide an alternative to develop methods of emission verification, in association with bottom-up inventories. Atmospheric methods (top-down methods) rely on a combination of high precision measurements of atmospheric mole fractions of GHGs such as CO_2 and on measurements of atmospheric tracers and atmospheric transport models. At global to regional scales, inverse models have been used successfully to quantify GHG emissions for CO_2 (Rayner *et* Law [1999]; Bousquet *et al.* [2000]; Rödenbeck *et al.* [2003]; Peylin *et al.* [2005]), CH_4 (Rödenbeck [2005]; Bousquet *et al.* [2006]), and N_2O (Hirsch *et al.* [2006]; Thompson *et al.* [2011]). On the local and regional scales, continuous observations of GHGs can be combined with observations of radon-222, which is used as a tracer for atmospheric dilution (van der Laan *et al.* [2009]; Yver *et al.* [2009]; Hammer

et Levin [2009]) to estimate surface emissions.

The use of atmospheric measurements of CO_2 to estimate surface emissions in urban areas is of growing interest. During the last several years, a few projects focused on quantifying CO_2 fluxes from cities using top-down approaches emerged in the USA and in France, including the InFLUX project in Indianapolis, USA, the Los Angeles Megacity project (Duren *et* Miller [2012]), and the CO_2-Megaparis project in Paris. One challenging issue associated with atmospheric top-down approach is the attribution of emissions to specific processes. The first step in this process is to distinguish between CO_2 emitted from anthropogenic activities and CO_2 emitted from biospheric activities. Even in urban areas, variations in the atmospheric CO_2 mole fraction contain signatures from both fossil fuel combustion and biogenic sources. These signatures can be decrypted by additional information that is provided by specific tracers. Only $^{14}CO_2$ measurements allow for the direct quantification of the contribution of fossil fuel CO_2 to observed CO_2 mole fractions (Levin *et al.* [2003]; Turnbull *et al.* [2006]; Vogel *et al.* [2010]) because CO_2 from fossil fuels does not contain ^{14}C. Levin *et* Karstens [2007] showed that fossil fuel emissions and biospheric fluxes are of similar orders of magnitude in Europe. Because precise $^{14}CO_2$ measurements are difficult to perform, carbon monoxide is often used as a tracer for fossil fuel CO_2 emissions (CO_2ff), to separate the biospheric and the fossil fuel components from the total measured CO_2 mole fraction. The CO/CO_2ff ratio depends on the condition of combustion and on the fuel type and can range from 17.5 ppb CO ppm^{-1} CO_2 for industrial sources and 14.5 ppb CO ppm^{-1} CO_2 for residential heating to 5.3 ppb CO ppm^{-1} CO_2 for traffic according to the national emission inventories by the Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmospherique (CITEPA) for the year 2010 in France. From 2000 to 2010, improvements in combustion efficiency due to regulations that are attended to improve air quality led to a significant reduction in CO emissions and also to changes in CO/CO_2ff fossil fuel ratios, which decreased from 20 to 13 ppb CO ppm^{-1} CO_2 in France. This reduction was primarily caused by the introduction of catalytic converters for cars, which decreased of the road traffic CO/CO_2ff ratio from 21 to 5 ppb CO ppm^{-1} CO_2.

The European project MEGAPOLI (Megacities : Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation, aims to assess the impact of megacities on air pollution, to quantify the feedback regarding megacity air quality, and to develop integrated tools for predicting air pollution in megacities. To address these three objectives, the MEGAPOLI project organised two intensive measurement campaigns in Paris : one in July 2009 and one in January-February 2010. During the campaigns, numerous atmospheric pollutants and parameters were monitored by different groups (Royer *et al.* [2011]; Healy *et al.* [2012]; Dolgorouky *et al.* [2012]). The French Atmospheric Network for Greenhouse Gases Monitoring (RAMCES), which is part of the Laboratory for Climate and Environmental Sciences (LSCE), participated in the frame of the CO_2-Megaparis project to the measurement campaign in the winter of 2010, which extended from January 15 to February 19. During this campaign, we focused on continuous CO_2 and CO measurement in Paris

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

and the Plateau of Saclay (20 km south-west of Paris, Section 2.2). In addition, air was sampled in flasks for $^{14}CO_2$ analysis (Section 2.3.1). Radiocarbon and stable CO_2 isotope measurements were used to compute the respective contributions of fossil fuels and biospheric CO_2 to the overall CO_2 mole fraction in Paris (Sections 2.3.2 and 2.3.3). These direct estimations of CO_2ff were used to evaluate the potential of alternative proxies to radiocarbon such as CO and NO_x (Section 2.3.4).

2.2 Methods

2.2.1 Description of measurement stations

Paris

Paris is the largest city in France ; it has 2.2 million inhabitants (source : INSEE, January 2009) and a population density of 21 196 inhabitants per square kilometre which is one of the highest densities in Europe. Paris and its suburbs include several industrial and transportation hot spots, although numerous polluting industrial activities were removed from the Paris agglomeration in the 1960s. Two sites were instrumented for atmospheric measurements within the city centre during the MEGAPOLI campaign. The Laboratoire de l'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), located at 48° 50' N, 2° 21' E and at 62 m above sea level (asl), lies within the southern part of Paris (13th district). This laboratory is located on the edge of the Parc de Choisy, approximately 100 m from a main road. A large number of instruments were deployed at the LHVP station to monitor atmospheric compounds such as aerosols, volatile organic compounds (VOCs), ozone, nitrogen oxides ($NO_x = NO + NO_2$), and meteorological parameters. A cavity ring down spectrometer (CRDS) was installed for continuous atmospheric carbon dioxide (CO_2) and carbon monoxide (CO) measurement, and a flask sampling unit was also installed. All inlet lines were positioned on the roof of the LHVP, 15 m above the ground level (agl) in a vented location.

A second site was equipped for atmospheric measurements at the QualAir station in Jussieu, a campus of University Pierre et Marie Curie, 48° 51' N, 2° 21' E and 38 m asl, which is located in the city centre of Paris. This station is approximately 2 km from the LHVP. This site was already equipped with several atmospheric monitoring instruments (including those for CO measurement) and was adapted to use larger instruments than those at the LHVP. An automatic flask sampler (Neubert *et al.* [2004]) and a tunable diode laser (TDL) spectrometer, developed and operated by the Laboratory of Molecular Physics for Atmosphere and Astrophysics (LPMAA, Croizé *et al.* [2010]), were installed for continuous CO_2 and $\delta^{13}CO_2$ measurements. The two inlet lines were located on the roof of the building, 22 m agl.

We used the meteorological parameters of the QualAir station (wind speed and wind direction), as these figures are higher for this station because the location is less in the wind shadow of other buildings and therefore is more representative than the LHVP station. During the campaign, wind directions with approximately equal frequency from

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

all four directions and a mean wind speed of 2.7 m s^{-1} have been observed.

The Plateau of Saclay

The Plateau of Saclay is a semi-urban flat area that is located approximately 20 km south-west of Paris. The Plateau contains atmospheric measurement stations at Gif-sur-Yvette and SIRTA, which are 5 km apart. The sites are mainly surrounded by agricultural fields, forests and villages and can be described as sub-urban.

Gif-sur-Yvette station (Gif station), 48° 42' N, 02° 09' E and 160 m asl, is part of the LSCE and belongs to the RAMCES team. The closest villages and small towns are Saint-Aubin (673 inhabitants) and Gif-sur-Yvette (21 352 inhabitants), which are located 500 m north-west and 1 km south of the station, respectively (Yver *et al.* [2009]). The station is equipped with a gas chromatograph (GC) system that performs continuous measurements of CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, CO and H_2 (Pépin *et al.* [2001]; Yver *et al.* [2009]; Lopez *et al.* [2012]). The analytical laboratory is also equipped with an isotope ratio mass spectrometer (IRMS) that is dedicated to the atmospheric measurement of CO_2 isotopes : $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ (WMO, GAW [2005]). The inlet lines are located on the roof of the laboratory building, 7 m agl.

The Instrumental Site of Research by Atmospheric Remote Sensing observatory (SIRTA, Haeffelin *et al.* [2005]), located at 48° 43' N, 02° 12' E and 156 m asl, in Palaiseau, is approximately 4.5 km east of Gif-sur-Yvette station. During the winter campaign, NO_x was monitored by the Interuniversity Laboratory of Atmospheric Systems (LISA).

During the 2010 winter campaign, two primary wind regimes were observed : winds from the north (0° - 45°) that blew 22 % of the time and transported polluted air masses from Paris and winds from the west (225° - 270°wind sector) that also blew 22 % of the time. The mean wind speed in both cases was 5.4 m s^{-1}. During the rest of time, the wind regimes were well distributed among the remaining sectors except for the eastern one (45° - 90°), which was under-represented (with winds blowing from that direction less than 3 % of time).

Trainou station

Trainou station (47° 57' N, 02° 06' E, 131 m asl) is a site located 100 km south of Paris that is mainly surrounded by agricultural fields and forests. The nearest city is Orléans, which is 15 km south-west of the site and has 116 000 inhabitants. Trainou can thus be considered a rural site, especially in comparison to the Paris area. Air inlet lines are located at 5, 50, 100 and 180 m agl on a television tower (TeleDiffusion de France). Continuous GC analysis for CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, CO and H_2 mole fractions have been conducted since 2007 (Messager [2007]; Yver *et al.* [2010]; Lopez *et al.* [2012]). The analysed meteorological variables from the data assimilation system of the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) were used for Trainou station. During the campaign, the station experienced approximately the same wind regimes as Gif-sur-Yvette station, with 24 % of the wind coming from the north-northeast (0° - 45°) and 25 % of the wind from

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

the west-southwest (225° - 270°). The mean wind speeds were 4.6 m s^{-1} and 4.3 m s^{-1} for the two sectors, respectively.

2.2.2 Instrumentation and air sampling strategies

In-situ analysers

The cavity ring down spectrometer (G1302 Picarro, Wastine *et al.* [2009]) that was installed at the LHVP analyses CO_2, CO and water vapour (H_2O) mole fractions with a sampling frequency of 1 Hz. This instrument was calibrated for CO_2 and CO before and after the campaign with four calibration tanks based on the WMO-X2007 scale. During the campaign, two high-pressure cylinders were analysed for 30 minutes every 10 hours for quality control purposes. One cylinder was used as a working standard to correct for potential temporal drift by the analyser, and the second cylinder was used as a target gas to evaluate repeatability. During the measurement period, a systematic drift in the CO_2 raw data of 0.08 ppm per month was observed, whereas no significant variation in the CO measurements was detected. After drift corrections for the entire campaign, the target gas showed a repeatability level (1 sigma) of 0.03 ppm for the CO_2 measurements and 10.1 ppb for the CO measurements when one-minute averages were used. Because the ambient air was not dried prior to the CRDS analysis, a water vapour correction for CO_2 was used together with a constant correction (-15 ppb) for CO measurements, which was empirically determined during several weeks of testing in our laboratory in Gif-sur-Yvette (Kaiser *et al.* [2010]).

At Jussieu, a tunable diode laser spectrometer has been installed and operated by the LPMAA to continuously monitor the atmospheric total CO_2 mole fraction and $\delta^{13}C$ for four consecutive days in February (Croizé *et al.* [2010]). The analysis technique is based on the absorbance correlations between a sealed reference cell and the sample cell. More details regarding the instrumental set-up and calibration strategy used are provided in Croizé *et al.* [2010]. All of the reference and calibration cylinders used in this instrument were calibrated at the central laboratory of LSCE by GC and IRMS.

The two gas chromatographs (Agilent HP-6890 and HP-6890N) located at Gif-sur-Yvette (semi-urban site) and Trainou (rural site) were optimised for semi-continuous atmospheric measurements. The GC are equipped with two detectors to simultaneously analyse CO_2 and CH_4 with a flame ionisation detector (FID, Messager [2007]) and N_2O and SF_6 with an electron capture detector (ECD, Lopez *et al.* [2012]). In 2006 at Gif-sur-Yvette and in 2009 at Trainou, two Peak-Performers (PP1) were coupled to the GC for additional analysis of CO and H_2 using a reduction gas detector (RGD, Yver *et al.* [2009]). In addition to continuous measurements, the GC at Gif-sur-Yvette has been optimised for flask analysis and tank calibration. All of the GC measurements (continuous, flasks and tanks) were calibrated on the WMO-X2007 scale.

The isotope ratio mass spectrometer (Finnigan MAT 252) located at Gif-sur-Yvette measures the isotopic composition of atmospheric CO_2 ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ in CO_2) from

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4.3 – *Technologies, models, locations and accuracy of instruments for the analysed species with the respective measurement dates.*

Technology	Model	Location	Date	Species and accuracy
CRDS	Picarro G1302	LHVP	15/01/2010-19/02/2010	CO_2 : 0.03 ppm ; CO : 10.0 ppb
TDL	SIMCO	Jussieu	08/02/2010-12/02/2010	CO_2 : 0.05 ppm ; $\delta^{13}C$: 0.15 ‰
GC (FID/ECD)	HP-6890	LSCE Trainou	15/01/2010-19/02/2010	CO_2 : 0.05 ppm ; CH_4 : 1.0 ppb N_2O : 0.3 ppb ; SF_6 : 0.05 ppt
GC (RGD)	Peak-Performer	LSCE Trainou	15/01/2010-19/02/2010	CO : 1.0 ppb ; H_2 : 2.0 ppb
Chemilumi-nescence	Env. SA AC31M	LHVP SIRTA	15/01/2010-15/02/2010	NO_x :10 %
MS	Finigan MAT 252	LSCE	flasks	$\delta^{13}C$: 0.02 ‰ ; $\delta^{18}O$: 0.06 ‰
AMS		Boulder (USA)	flasks	$\Delta^{14}C$: 1.4 - 2.0 ‰

flasks (Schmidt *et al.* [2005]). An automated sampling line was set-up according to the 'BGC-Airtrap' design as described in Werner *et al.* [2001] to cryogenically separate CO_2 (along with N_2O) from the other air constituents. The 'airtrap' is coupled to the IRMS inlet system and used to analyse the air sampled in the flasks. During the campaign, the IRMS was used for semi-continuous analysis of the atmospheric CO_2 isotopes at Gif-sur-Yvette during a three-day period. Each analysis sequence consisted of injections of an ambient air standard followed by a target gas and up to 10 flasks, another ambient air standard injected at the end. The carbon dioxide isotopic data are reported in the δ notation (equation 4.5) ; R is the ratio of the heavy isotope to the light one. The $\delta^{13}C$ values are referenced to the V-PDB scale.

$$\delta = (\frac{R_{sample}}{R_{standards}} - 1) \times 1000 \tag{4.5}$$

In addition to CO_2 and CO, NO_x has been monitored at the LHVP and SIRTA stations. NO_x was measured continuously using two chemiluminescent analysers (AC31M, Environment SA) that were operated by the LSCE at the LHVP and by the LISA at SIRTA. A summary of the instrumentation used for this study during the MEGAPOLI campaign is given in Table 4.3.

Flask sampling strategy

In addition to continuous measurements, flask sampling was carried out to collect dried ambient air at the LHVP and Jussieu stations. At the LHVP, a manual sampler was used to fill 43 pairs of one and two litre glass flasks. The flasks were filled in the morning during the traffic rush hour on six days in February. At Jussieu, 35 2.5 l flasks were regularly filled for two complete days and one night. All flasks were analysed using a GC and IRMS to

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

provide additional trace gas information and to independently determine the quality of the continuous CRD (CO_2 and CO) and TDL (CO_2, ^{13}C) spectrometer measurements. We selected 23 flasks (17 from LHVP and 6 sampled at Jussieu) for high-precision $^{14}CO_2$ analysis. Flasks were chosen based on the atmospheric CO_2 mole fraction, and days with large temporal CO_2 gradients were favoured.

The samples were prepared at the University of Colorado, Boulder, and measurements were performed via accelerator mass spectrometry (AMS) at the University of California, Irvine, following Turnbull *et al.* [2007]. The radiocarbon values are expressed in Δ notation (Stuiver *et* Polach [1977]).

Comparison of continuous measurements with flasks sampling

The flask results were compared with the corresponding two-minute averages from the continuous analysers. At the LHVP, the mean difference between 36 pairs of flasks and the CRDS analyser data was -0.03 $\pm$ 3.33 ppm for CO_2 and -1.9 $\pm$ 31.1 ppb for CO, indicating a good agreement in both cases. The comparison between the flasks and the TDL spectrometer for the CO_2 mole fraction and $\delta^{13}C$ also indicates good agreement, with mean differences between the flasks and with in situ measurements of 0.07 ± 2.33 ppm (N=15) for CO_2 and 0.29 ± 0.20 ‰ (N=16) for $\delta^{13}C$. The substantial standard deviation is likely related to the strong temporal variability in Paris, which often reaches several ppm for CO_2 and 10 ppb for CO in just a few minutes. The 0.29 ‰ mean difference observed in the $\delta^{13}C$ analysis may have been caused by an underestimated correction of the TDL spectrometer measurements. The correction aims to account for the small temperature difference between the atmospheric air and the calibration gas after the atmospheric air has been passed through a cold trap to remove water vapour (Croizé *et al.* [2010]).

The mean mole fraction differences for the CO_2 and CO measurements derived from continuous measurement versus flask sampling are consistent with the WMO-GAW recommendation for background measurements : WMO-GAW [2009]. The objective is to maintain a network intercompatibility level of ± 0.1 ppm and ± 2 ppb for CO_2 and CO, respectively. The $\delta^{13}C$ figures do not meet the WMO-GAW recommended maximum difference of ± 0.01 ‰. The substantial difference is due to instrumental accuracy. However, this difference is not likely to impact the conclusions of this study, which shows that large signals are associated with sampling close to sources in a polluted area.

2.3 Results and discussion

2.3.1 The observation of CO_2, CO and NO_x in Paris, at the Plateau of Saclay and at Trainou station

In the Paris region, CO_2 is mainly emitted by anthropogenic sources through the combustion of fossil fuel and biomass (wood and biofuel), although natural sources such as soil respiration also contribute to a degree that remains highly uncertain. Carbon monoxide is often considered a reliable combustion tracer, as it results from fossil fuel and

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

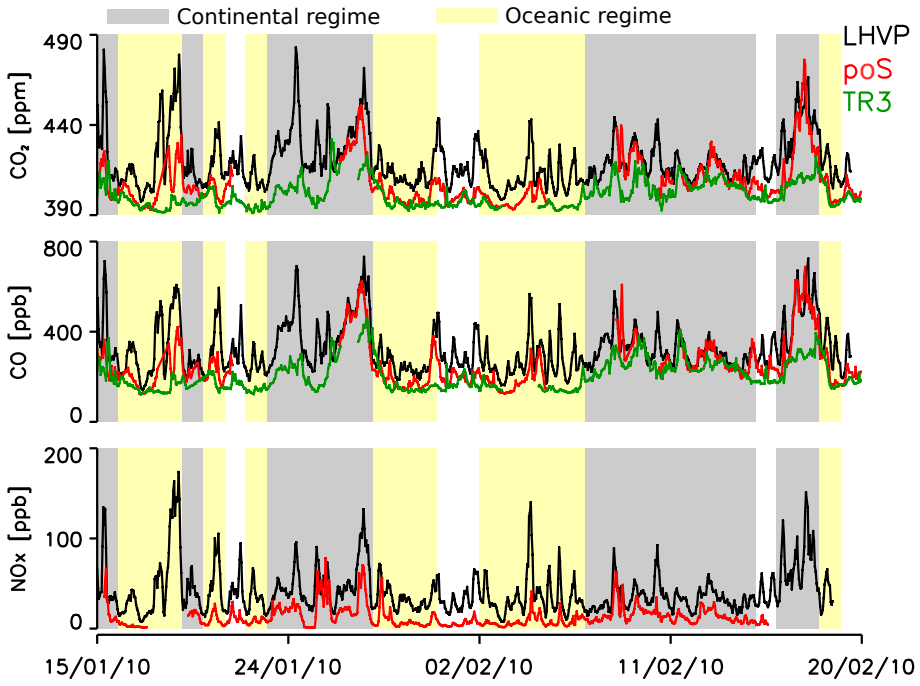


FIGURE 4.3 – *The CO_2, CO and NO_x mole fractions at the LHVP, Plateau of Saclay (poS) and Trainou 180 m agl (TR3). Periods during which the air masses originate from the west are highlighted in yellow, and periods during which the air masses originate from the east are highlighted in grey. No colour is used for the days without a clear air mass origin.*

biomass burning and has an atmospheric life-time of approximately two months. NO_x is a typical marker of traffic exhaust emissions and has a life-time of approximately nine hours (Atkinson *et al.* [2006]). However, due to its short life-time, NO_x cannot be transported over long distances and consequently can only be used as a tracer for local emissions.

Figure 4.3 presents the CO_2, CO and NO_x mole fractions observed at the LHVP (Paris), at the Plateau of Saclay, and at Trainou tower (TR3, 180 m agl air inlet) with one-hour time resolution from January 15, 2010 to February 19, 2010. The LHVP yielded the highest CO_2, CO and NO_x values, and the data exhibit the largest synoptic variability because the station is close to anthropogenic sources. Trainou yielded the lowest values and synoptic variability, which was expected given that we sampled at 180 m agl and the rural site likely has weaker local CO_2 and CO sources. The wind regimes were classified based on back trajectories obtained using the Lagrangian particle dispersion model, FLEXPART (version 8.2), which is described by Stohl *et al.* [2007]. In Figure 4.3, the yellow areas correspond to times when the air masses that influenced the sites originated from the western sector (180° to 360°). We refer to this as the 'oceanic regime' using the MEGAPOLI project nomenclature. The grey areas correspond to times when air masses came from eastern Europe (0° to 180°) and crossed Germany or Benelux before arriving at the LHVP, the Plateau of Saclay and Trainou station. We refer to this as the 'continental regime'. The data collected on days for which air mass back trajectories could not be clearly classified (uncoloured ones) are not considered in the analysis that follows.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

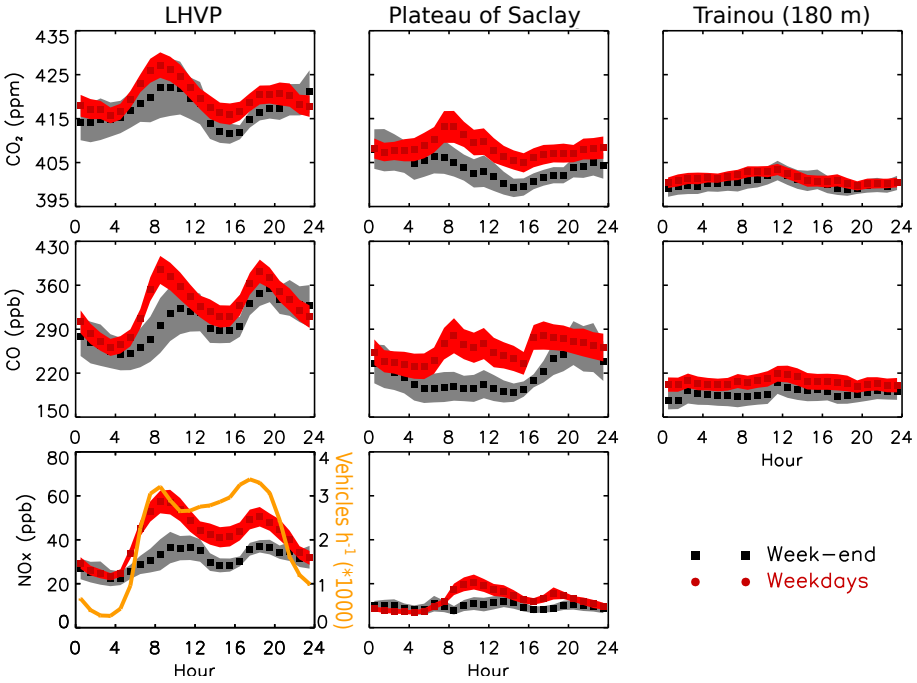


FIGURE 4.4 – *Mean diurnal cycles of CO_2, CO and NO_x at the LHVP, Plateau of Saclay and Trainou sites for weekend and weekdays with the associated standard deviations. In the NO_x plot for the LHVP, the mean diurnal cycle of vehicle flow during the weekdays for the year 2010 in Ile-de-France is added in orange (DiRIF).*

Table 4.4 summarises the average mole fractions of CO_2, CO and NO_x for the two different regimes. On average, the three sites show higher CO_2 and CO mole fractions during the continental regime. The average mole fractions for the continental and oceanic regimes are statistically distinct at all three sites with a probability of 98.9 % and 99.2 % for CO_2 an CO, respectively, at the LHVP and a probability greater than 99.9 % for CO_2 and CO at the Plateau of Saclay and Trainou (according to Student's t-test). Carbon dioxide and carbon monoxide, with life-times of 120 years and two months, respectively, can be transported over longer distances than NO_x can. Thus, higher CO_2 and CO mole fractions are associated with the continental regime because the air masses are progressively charged with pollutants on their trajectory to Paris. When the main wind direction shifts from east (continental) to west (oceanic), a decrease in CO_2 and CO mole fractions is observed. Nitrogen oxides cannot be transported over long distances ; thus, at the LHVP and the Plateau of Saclay, NO_x mole fractions are similar for the oceanic and continental regimes.

Figure 4.4 shows the mean diurnal cycles of CO_2, CO and NO_x at the three stations for both weekdays (in red) and weekends (in black) for the entire measurement period. The mole fractions of trace gases and the mean amplitudes of the diurnal cycles are both smaller, on weekends than on weekdays. The mean CO_2, CO and NO_x diurnal cycles show two peaks at LHVP, in the morning (0700 UTC to 0900 UTC) and at the end of the afternoon (1800 UTC to 2000 UTC). At the Plateau of Saclay, the afternoon peak is weak and is only visible for CO and NO_x. The mean diurnal cycle of the traffic flow in the IdF region during weekdays for the year 2010 is presented along with the NO_x diurnal cycles

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4.4 – *Average of CO_2, CO and NO_x mole fractions as a function of the air mass origin at the LHVP, Gif-sur-Yvette and Trainou sites.*

Species	CO_2 (ppm)		CO (ppb)		NO_x(ppb)	
Regime	Ocean.	Cont.	Ocean.	Cont.	Ocean.	Cont.
LHVP	414.84	424.97	288.07	362.42	38.88	41.35
Gif	401.49	417.50	201.34	330.56	12.27	13.19
Trainou	396.83	405.87	163.52	248.70		

at the LHVP (Figure 4.4). This cycle exhibits the same pattern as the NO_x, CO_2 and CO diurnal cycle, with maxima in the morning and at the end of the afternoon, which suggests the influence of traffic emissions on NO_x measurements. Traffic counts, provided by the Direction of Ile-de-France roads (DiRIF), are recorded for the main roads of the IdF region. The diurnal cycles of CO_2 and CO at Trainou (180 m agl) present a single peak at noon on weekend and weekdays primarily reflecting the diurnal dynamics in the planetary boundary layer (PBL) as shown by Lopez *et al.* [2012] for radon-222 and nitrous oxide.

In Figure 4.5, the diurnal cycles of CO_2, CO and NO_x that are recorded at the LHVP are plotted as functions of the air mass origin. The vertical lines are the standard deviation for each hour. As previously explained, the mean concentrations are generally higher when the air masses originate from the east, but the amplitudes of the morning peaks for the three species are similar for the two wind regimes. In contrast, the afternoon peaks in the oceanic wind regimes are more marked for CO_2, CO and NO_x than are those of the continental regime. In the oceanic wind regime, the LHVP is more sensitive to local pollution, which increases between 1600 UTC and 1800 UTC due to the traffic rush hour and the decrease in the PBL height. The signals decrease at the end of traffic rush hour as the atmosphere is refreshed by relatively clean air masses from the west. This second peak is less marked during the continental regime because the atmosphere is subsequently refreshed by the polluted air masses coming from east of Paris.

At the LHVP, non-methane hydrocarbons including benzene and toluene were monitored using gas chromatography coupled with an ionisation flame detector (see Gros *et al.* [2011] for more details). Benzene and toluene have life-times of approximately 11 and 2 days, respectively (for an OH value of 10^6 molecules cm^{-3}, Atkinson *et al.* [2006]), and are typically emitted by the same sources. The toluene to benzene ratio is therefore often used to determine the photochemical age of an air mass : the lower the ratio, the older the air mass. This ratio may therefore be used to specify whether the observed pollution originated from a local source or was subject to long-range transport. On February 04 and 05 (oceanic regime), the ratio of toluene to benzene was recorded as approximately 5, whereas on February 09 and 10 (continental regime), the ratio decreased to 2. This result indicates that during the oceanic regime, air masses arriving in Paris were primarily affected by local pollution, whereas during the continental regime, long-range pollution sources were an additional factor.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

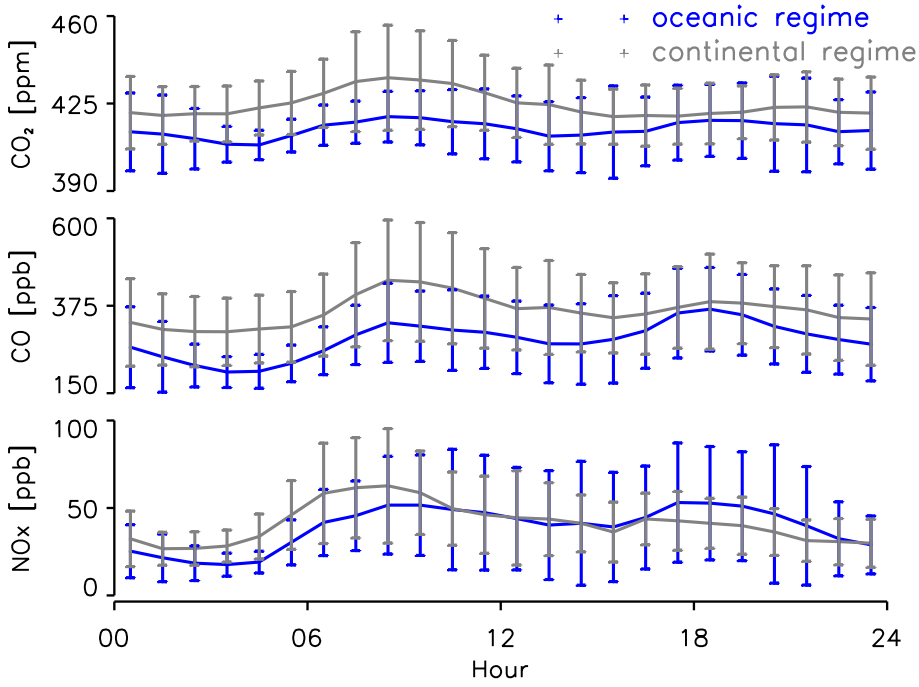


FIGURE 4.5 – *The CO_2, CO and NO_x diurnal cycles at the LHVP as a function of the air mass regime. The grey curves correspond to the continental regime, whereas the blue curves correspond to the oceanic regime. The vertical lines represent the standard deviation of the mean.*

2.3.2 Calculating the fossil fuel CO_2 contribution using radiocarbon measurements

As shown in several studies (Levin *et al.* [2003]; Gamnitzer *et al.* [2006]), the amount of $^{14}CO_2$ in atmospheric samples can be used to derive the contribution of fossil fuel CO_2 to the measured atmospheric CO_2 mole fraction. The measured CO_2 mole fraction (CO_2meas) is assumed to consist of a background CO_2 (CO_2bg), a biospheric component (CO_2bio) and a fossil fuel (CO_2ff) component :

$$CO_2\text{meas} = CO_2\text{bg} + CO_2\text{ff} + CO_2\text{bio} \tag{4.6}$$

Each component has a characteristic $\Delta^{14}C$ value. Δ^{14}Cff is equal to -1000 ‰ (free of ^{14}C), while Δ^{14}Cbio can be measured remotely (or assumed). Δ^{14}Cbio is equivalent to Δ^{14}Cbg as Δ^{14}Cbio includes a correction for mass dependent fractionation. Equation 4.7 is then derived as follows :

$$CO_2\text{ff} = CO_2\text{meas} \times \frac{\Delta^{14}\text{Cbg} - \Delta^{14}\text{Cmeas}}{\Delta^{14}\text{Cbg} + 1000} \tag{4.7}$$

In equation 4.7, other contributions to the $^{14}CO_2$ budget such as the terrestrial disequilibrium isoflux due to heterotrophic respiration (Turnbull *et al.* [2006]; Miller *et al.* [2012]) and $^{14}CO_2$ production from the nuclear power and reprocessing sector (Graven *et* Gruber [2011]) have been neglected.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

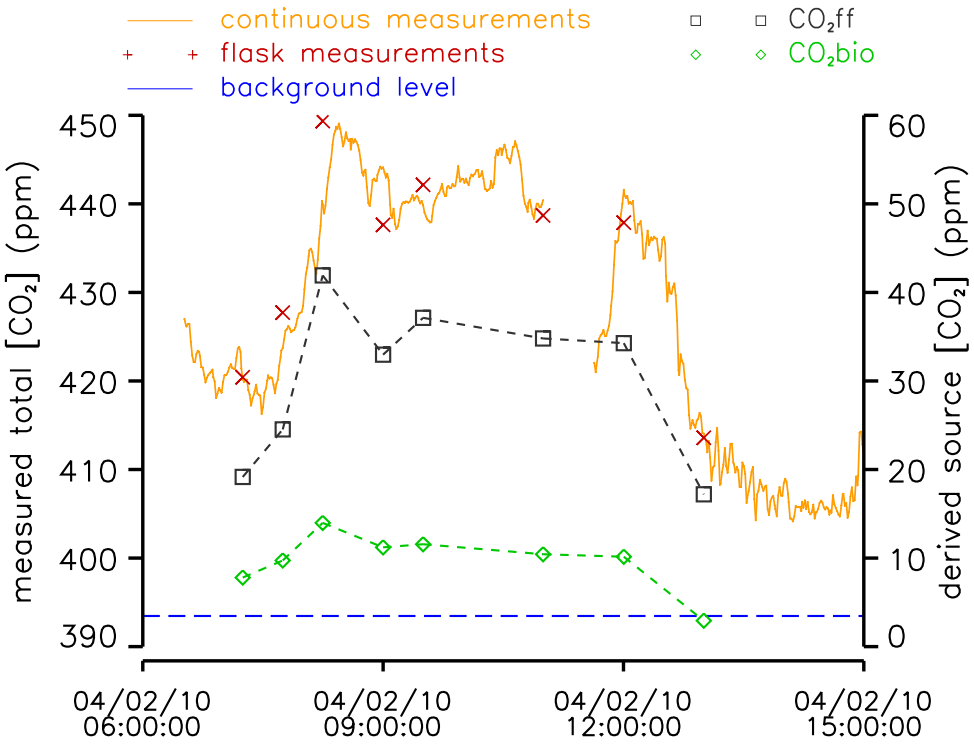


FIGURE 4.6 – *A comparison between the continuous measurements for CO_2 (in orange) and the data obtained using flask sampling (red crosses) at the LHVP site are presented for February 04, 2010 on the left axis. We added the background level of CO_2 as measured at Mace Head (Ireland), which is represented by the blue dotted lines. The figures for CO_2ff and CO_2bio, as derived from flask sampling, are represented on the right axis by the black and green curves, respectively. The left and right axes have the same CO_2 amplitude.*

In this study, equation 4.7 is applied to the flasks sampled at the LHVP and Jussieu station to quantify the contribution of fossil fuel CO_2 to the ambient air in Paris. The background value of Δ^{14}Cbg is derived from $^{14}CO_2$ measurement at Mace Head (Ireland, 53° 19' N, 9° 54' W, 25 m asl), which is considered a background site for Europe. In February 2010, the mean $^{14}CO_2$ and CO_2 values at Mace Head (wind selected for the oceanic sector, Bousquet *et al.* [1996]) were 43.7 ‰ (Levin I., 2011 personal communication) and 393.5 ppm, respectively. The analysis of the flasks yielded Δ^{14}Cmeas between -54.04 ‰ and +15.59 ‰ and a resulting CO_2ff contribution of 10.9 ppm to 41.9 ppm relative to the background air at Mace Head.

igure 4.6 presents an example of a typical measurement day, February 04, 2010, at the LHVP. The one-minute averaged CO_2 mole fractions obtained via continuous measurement are plotted in orange, and the CO_2 mole fractions obtained from the flask measurements are indicated with red crosses. The background CO_2 mole fraction at Mace Head during the maritime background conditions for February 2010 is plotted in blue.

Combining the CO_2 and Δ^{14}CO2 measurements from the individual flask samples permits us to determine the contribution of CO_2ff and CO_2bio to the observed CO_2 mole fraction following equation 4.6. Fossil fuel CO_2 (in grey) and biogenic CO_2 (in green) are plotted in Figure 4.6 using the right axis, which has the same amplitude as the left axis.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4.5 – *CO_2ff and CO_2bio emissions with their respective contributions derived at the LHVP and at Jussieu.*

Site	Nb of flasks	Date	CO_2 enhancement (ppm)		Repartition (%)	
			CO_2ff	CO_2bio	CO_2ff	CO_2bio
LHVP	8	04/02/2010	30.2	9.7	76	24
LHVP	3	05/02/2010	16.2	4.5	78	22
LHVP	3	09/02/2010	26.6	10.2	72	28
LHVP	3	10/02/2010	32.8	8.6	79	21
Jussieu	6	10/02/2010	25.1	6.9	78	22

Fossil fuel CO_2 increases by 22.7 ppm from 0715 to 0815 UTC to reach a maximum of 41.9 ppm. Subsequently, we observe a small decrease until 1200 UTC followed by a strong decrease (17.0 ppm) to 17.2 ppm at 1300 UTC. The NO_x cycle (not shown) follows the same pattern, suggesting that local traffic contributes to the CO_2ff signal in the centre of Paris. The morning CO_2ff increase is due to the morning rush hour, and the subsequent decrease indicates the reduction in traffic as well as the PBL development. The figures for CO_2bio are lower (0-10 ppm) and exhibit less variation than those of CO_2ff. The same diurnal cycles are observed for CO_2ff and CO_2bio for the four sampling days at the LHVP and the single sampling day at Jussieu. Table 4.5 summarises the daily averages for CO_2ff and CO_2bio for each sampling day. The fossil fuel CO_2 enhancement with respect to the background varies from 16.2 ppm to 32.8 ppm, and the biospheric CO_2 contribution varies from 4.5 to 10.2 ppm. The differences in the CO_2ff and CO_2bio mole fractions at the LHVP and Jussieu sites as they were observed on February 10 are related to the sampling period and location. During an airborne campaign over Sacramento in February 2009, Turnbull *et al.* [2011] determined that the contributions of CO_2ff and CO_2bio are as high as 8.6 and 8.0 ppm, respectively. In the present study, the greater CO_2ff likely results from the fact that the samples were obtained closer to the surface and, thus, closer to the fossil fuel sources.

The contributions of the two CO_2 sources (fossil fuel and biogenic) to the CO_2meas variability show that the majority of this variability is due to the injection of CO_2ff into the atmosphere. On average, 77 % of the observed signal is caused by CO_2ff (Table 4.5), mainly from road traffic, heating, and the residential sectors (AirParif). However, even in winter in a large city like Paris, the biospheric contribution of CO_2 fluxes was significant (23 % on average). This positive biospheric contribution can be attributed to net plant and soil respiration but also to the use of biofuel and to human respiration, which cannot be identified using $^{14}CO_2$ measurement because these sources have been fixed or metabolised recently and have isotopic signatures that are similar to that of the ambient atmosphere. According to an AirParif emission inventory, CO_2 emissions from wood burning used for residential heating contribute less than 1 % of the total emissions in Paris and likely do not contribute significantly to the observed CO_2bio enhancement. By 2009, the biofuel (ethanol) ratios in gasoline and diesel had increased to up to 10 % in France, which suggests

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

that road traffic sources contribute significantly to the CO_2bio results. AirParif estimates that the contribution of CO_2 from traffic is 17 % of the total fossil fuel CO_2 emissions for January 2008 after the emissions associated with ethanol in gasoline and diesel have been removed. According to our mean results for CO_2ff and CO_2bio as presented in Table 4.5, this contribution corresponds to an average CO_2ff of 5 ppm from traffic. Because gasoline and diesel contain up to 10 % ethanol, the CO_2bio enhancement due to traffic sources is 0.5 ppm or, approximately 15 % of the CO_2bio in Paris during the winter. This could explain the covariance of CO_2ff and CO_2bio as observed in Figure 4.6. A study by Turnbull *et al.* [2011] determined that the use of biofuels contributed up to 1 ppm of the positive CO_2bio signal when gasoline required approximately 8 % ethanol in California.

A study by Ciais *et al.* [2007] shows that CO_2 emissions from human respiration in densely populated cities can reach 20 % of fossil fuel CO_2 emissions. Koerner *et* Klopatek [2002] show that human respiration is 500 kg CO_2 per year per person on average. With a population of 2.2 million in the centre of Paris, human respiration in the centre may be responsible for CO_2 emissions of approximately 1100 kt yr^{-1}. By comparing this value to the reported fossil fuel CO_2 emissions of 7218 kt for the year 2005 in Paris reported by AirParif, human respiration contributes 15 % of the CO_2ff emissions and this percentage is similar to the value reported in Ciais *et al.* [2007]. Human respiration should be responsible for approximately 4 ppm of the CO_2 enhancement, and may therefore account for approximately 50 % of the CO_2bio calculated. Finally, the last 35 % of CO_2bio enhancement can be attributed to net plant and soil respiration. These values are only representative for our sampling sites at the LHVP and Jussieu for February 2010.

2.3.3 Separation of fossil fuel CO_2 sources using δ^{13}C measurements

Several studies (Zondervan *et* Meijer [1996]; Meijer *et al.* [1996]; Djuricin *et al.* [2010]) have used $^{13}C/^{12}C$ ratios in combination with ^{14}C measurements to quantify the fractions of emissions by different fossil fuel sources. Tans [1981] estimated that the release of CO_2 via anthropogenic combustion implies an average worldwide δ^{13}C emissions for natural gas (δ^{13}Cgas), liquid (δ^{13}Cliq) and solid (δ^{13}Csol) fuel of -41.0 ‰, -26.5 ‰ and -24.1 ‰ respectively. More recently, Andres *et al.* [2000] has shown that δ^{13}C signatures depend on the geographic origin of fossil fuels and can range from -19 ‰ to -35 ‰ for liquids and from -20 ‰ to -100 ‰ for natural gas. A study by Widory *et* Javoy [2003] conducted direct δ^{13}C measurements using exhaust gases from the main pollution sources in Paris. The authors determined that the mean δ^{13}C source ratio for natural gas, liquid fuel and coal is -39.1 ± 1.1 ‰, -28.9 ± 0.4 ‰ and -24.8 ± 0.4 ‰, respectively. Based on the atmospheric δ^{13}C and CO_2 measurements, we estimate the signatures of the main δ^{13}C sources, using a Keeling plot (Keeling [1958, 1961]; Pataki *et al.* [2003]) for the daily observations. Assuming mass conservation and following equation 4.6 above, we derive equation 4.8, where CO_2s represents the sum of the CO_2 sources (i.e., $CO_2s = CO_2ff + CO_2bio$). Combining equation 4.6 and equation 4.8, we obtain equation 4.9. We compute the relationship

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

between δ^{13}Cmeas and the inverse mole fraction of the corresponding CO_2 using a least squares method, following Pataki *et al.* [2003]. The intercept corresponds to the mean signature of the source : $\delta^{13}C$s (i.e., the last term of equation 4.9). These values have been corrected for biospheric δ^{13}C emission, assuming that δ^{13}Cbio = -24.7 ‰ (Bakwin *et al.* [1998]), resulting in δ^{13}Cff.

$$\delta^{13}\text{Cmeas} \times \text{CO}_2\text{meas} = \delta^{13}\text{Cbg} \times \text{CO}_2\text{bg} + \delta^{13}\text{Cs} \times \text{CO}_2\text{s} \tag{4.8}$$

$$\delta^{13}\text{Cmeas} = \frac{\text{CO}_2\text{bg} \times (\delta^{13}\text{Cbg} - \delta^{13}\text{Cs})}{\text{CO}_2\text{meas}} + \delta^{13}\text{Cs} \tag{4.9}$$

At LHVP and Jussieu station, based on the data from the flasks sampled during the entire measurement period, δ^{13}Cff was equal to -36.1 ± 2.7 ‰ and -36.2 ± 1.1 ‰, respectively, where the errors are the uncertainty in the intercept in equation 4.9. According to AirParif, the use of coal in the Paris region accounts for less than 1 % of the total anthropogenic CO_2 emission ; thus, we will neglect this source. Using the δ^{13}Cgas and δ^{13}Cliq values measured by Widory *et* Javoy [2003] and the δ^{13}Cff source values from the Keeling plots yielded percentages of 70 ± 6 % for natural gas and 30 ± 3 % for liquid fuel. The emission inventory for Paris for 2008 that was provided by AirParif (described in section 2.3.5) estimates the contribution of natural gas to be 37 % of the total CO_2 emissions.

We surmise that the higher ratio of gas consumption derived using the atmospheric method (70 ± 6 %) compared to the AirParif emission inventory (37 %) likely arose from the spatial separation of automotive and residential sources and the lack of complete mixing prior to the sampling at our sampling location. We conducted our sampling during only a few days in winter, whereas the fraction provided by AirParif takes into account data from entire year. We expected a higher fraction of gas consumption during the winter due to enhanced heating use. The δ^{13}C flask measurements conducted on three days (February 09, 10 and 15, 2010) by the IRMS show a mean δ^{13}Cff of -36.8 ± 1.2 ‰. This value is slightly lower than the LHVP value, which suggests an even stronger influence of natural gas.

2.3.4 Constructing a continuous time series of fossil fuel CO_2

Precise $^{14}CO_2$ measurements are difficult to perform and only are possible on discrete samples. Therefore, there are no direct methods of obtaining a continuous record of fossil fuel CO_2. To derive such a record for the entire campaign (defined here as $FFCO_2$), we used two potential proxy tracers : carbon monoxide and NO_x. Both tracers are known to be typical proxies for fossil fuel combustion, but the emission ratios with respect to CO_2ff vary based on the combustion source. The daily ratios of each selected proxy to CO_2ff for the four days when we took ^{14}C measurements at the LHVP site were used to construct the $FFCO_2$ curve. To compute the ratios R_{CO} and R_{NO_x}, defined here as $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2\text{ff}} \times 1000$ and $\frac{\text{NO}_x}{\text{CO}_2\text{ff}} \times 1000$, we subtracted the background mole fraction from the

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4.6 – *R_{CO} and R_{NO_x} ratios with their respective coefficients of determination (r^2) for each sampled day and the corresponding values used for each regime.*

Date	Wind regime	R_{CO}	R_{NO_x}
04/02/2010	oceanic	11.5 (r^2=0.75)	3.7 (r^2=0.89)
05/02/2010	oceanic	14.5 (r^2=0.90)	4.3 (r^2=0.96)
09/02/2010	continental	9.2 (r^2=0.97)	1.1 (r^2=0.92)
10/02/2010	continental	7.9 (r^2=1)	2.1 (r^2=0.91)
oceanic regime		13.0	4.0
continental regime		8.5	1.6
not clearly define regime		10.8	2.8

ambient measurements. To ensure consistency, we chose to use the background CO mole fraction from the winter 2010 at Mace Head, which was equal to 121 ppb (Derwent *et al.* [2001]). For NO_x background, we used a value of zero because of its short life-time (close to nine hours). The CO_2ff terms do not take into account the contribution of CO_2 from ethanol use. To determine the $FFCO_2$ values, equations 4.10 and 4.11 were used.

$$FFCO_2(CO) = \frac{CO - CObg}{R_{CO}} \tag{4.10}$$

$$FFCO_2(NO_x) = \frac{NO_x}{R_{NO_x}} \tag{4.11}$$

The emissions ratios for each of the four days of measurements at the LHVP are presented in Table 4.6 along with their respective coefficients of determination (r^2). We observe that the ratios are functions of the wind regime (Table 4.6), with higher values on February 04 and 05 (oceanic regime) than on February 09 and 10 (continental regime). An average ratio for each air mass regime is applied to the appropriate segments of the continuous measurements to compute the $FFCO_2$ for each regime. For the few days without clearly identified air mass origin, we use the mean value from the two synoptic situations (Table 4.6).

In the upper panel of Figure 4.7, we present the two curves inferred from R_{CO} and R_{NO_x} : $FFCO_2(CO)$ and $FFCO_2(NO_x)$, respectively. The estimated $FFCO_2$ is greater during the continental wind regime : up to 80 ppm at three different times. In contrast, during the oceanic regime, the $FFCO_2$ mole fractions never exceed 40 ppm. At the bottom of Figure 4.7, the $FFCO_2(CO)$ and $FFCO_2(NO_x)$ mean diurnal cycles are plotted. These plots show the same pattern : a peak during the morning in the rush hour and a second peak at the end of afternoon. The $FFCO_2(CO)$ and $FFCO_2(NO_x)$ mean mole fractions are 20.6 ppm and 18.7 ppm, respectively. Differences are observed during the evening and over night (from 1700 UTC until 0600 UTC) because of the short life-time of NO_x relative to the life-time of CO.

A study by Vogel *et al.* [2010] shows that R_{CO} has a diurnal cycle because anthropogenic CO_2 (and CO) fluxes are subject to strong diurnal variation. During the winter,

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

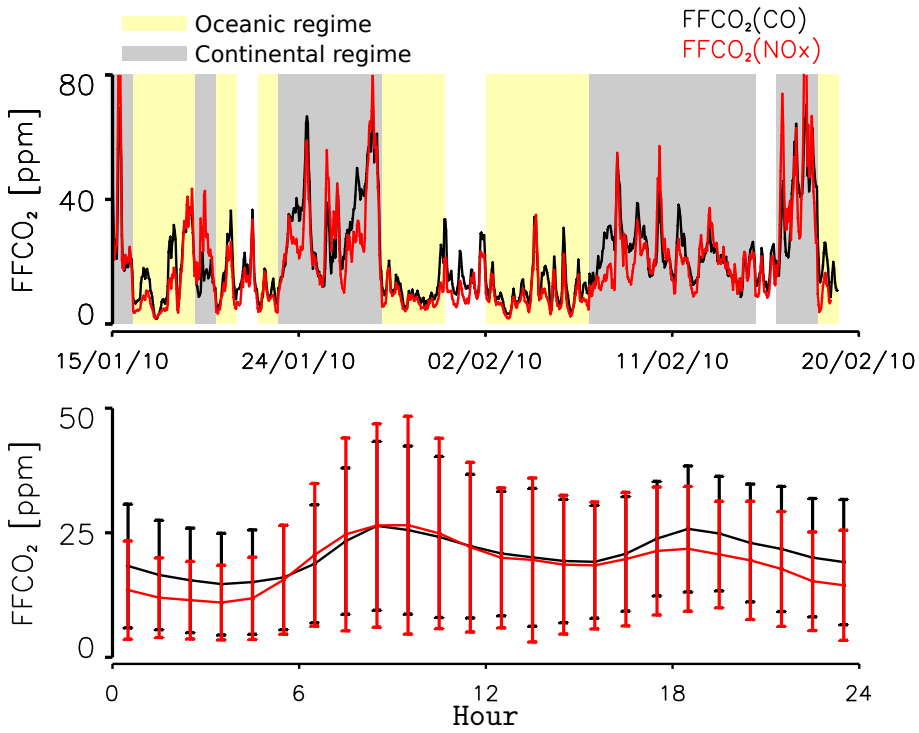


FIGURE 4.7 – *Top : Time series for $FFCO_2$ during the MEGAPOLI campaign calibrated using CO and NO_x as proxies. Periods during which the air masses originate from the west are highlighted in yellow, and periods during which the air masses originate from the west are highlighted in grey. No colour is attributed on the days without a clear air mass origin (see Figure 4.3).*
Bottom : Mean diurnal cycles of $FFCO_2(CO)$ in black and $FFCO_2(NO_x)$ in red at the LHVP station from 15/01/2010 to 20/02/2010.

the authors found a peak-to-peak amplitude of 8 ppb/ppm, with the lowest ratio at 0800 UTC and the highest at 1800 UTC. We assume a constant ratio during the day in this study.

2.3.5 Comparison of R_{CO} and R_{NO_x} ratios with emission inventories

In this section, we compare the R_{CO} and R_{NO_x} emission ratios measured in Paris with those derived from implied emission inventories. Four different emission inventories are presented with different spatial and temporal resolutions. The reference years for the inventories vary from 2005 to 2010, which makes it difficult to compare the ratios directly. For France as a whole, CITEPA has calculated the GHG emissions on a yearly basis since 1960. In addition, AirParif provides a regional inventory for the IdF with a spatial resolution of 1×1 km. AirParif assessed the CO_2 and NO_x emissions with a one-hour time resolution for three typical days (weekdays, Saturdays and Sundays) in January 2008. The Institute for Energy Economics and the Rational Use of Energy (IER [2005]) has provided a European inventory with a resolution of 1×1 minute for France for the year 2005. EDGAR 4.2 is a global inventory of GHG emissions and has reported annual values for France since 1970. EDGAR 4.2 also provides a gridded version with a resolution of

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4.7 – *R_{CO} and R_{NO_x} ratios for the CITEPA, IER, EDGAR 4.2 and AirParif inventories.*

	R_{CO}	R_{NO_x}
CITEPA France (2005/2008/2010)	16.0/14.7/13.4	3.5/3.1/2.9
EDGAR 4.2 France (2005/2008)	8.7/8.1	2.8/2.7
EDGAR 4.2 Paris (2008)	4.3	3.9
IER Paris (2005)	14.6	3.0
AirParif (January 2008)		2.1

0.1×0.1 degree for the reference year 2008 (Olivier *et al.* [2001]; Olivier *et* Berdowsky [2001]). The spatial resolution of IER and AirParif allowed us to extract the exact grid cells that corresponded to Paris, whereas for EDGAR 4.2, we chose the grid cell that included most of the Paris area.

The ratios for each inventory are presented in Table 4.7 for different reference years, spatial and time resolutions. For France as a whole, CITEPA estimates a higher R_{CO} ratio than does EDGAR 4.2, whereas the ratios are similar for R_{NO_x}. For Paris, EDGAR 4.2 shows much lower R_{CO} ratios (4.3) than does the IER inventory (14.6). The R_{NO_x} ratios vary substantially across the different emission inventories ; they are 3.9 (EDGAR 4.2), 3.0 (IER) and 2.1 (AirParif). These differences are due to discrepancies in the sources spatial descriptions for Paris and to the different ratios used for the same source sectors in different inventories. These large differences between inventories suggest that more work must be conducted to provide more consistent estimates.

In Table 4.8, we summarised the percentage contributions of the three main source sectors (road transport, residential and industry) as well as the R_{CO} and R_{NO_x} ratios for the different sectors for the different inventories. On a the French scale, the R_{CO} and R_{NO_x} ratios stayed fairly constant between 2005 and 2010 except for the road transport ratio. The R_{CO} ratio for road transport decreased by a factor of two in five years. This decrease is primarily a function of the environmental policy applied to road vehicles since 1970 and is also an effect of the adoption and improvement of catalytic converters for vehicles since 1993, which has reduced R_{NO_x} and particularly CO emissions. The large decrease in R_{CO} that is associated with road transport explains the difference between the EDGAR 4.2 (R_{CO}=4.3) and IER (R_{CO}=14.6) figures because these ratios are not based on the same reference year and because EDGAR 4.2 estimates a high contribution to road transport for CO_2 emissions. In France overall, the different R_{CO} ratios for industrial sources reported by CITEPA and EDGAR 4.2 explain the difference in their total R_{CO} ratio. We are more confident in the lower range of R_{CO} values for the industry sector because the industry sector has more efficient combustion and catalytic systems than does the residential sector.

The R_{NO_x} ratios estimated by the four inventories for the road transport sector are consistent. For the residential and industrial sectors, EDGAR 4.2 estimates the highest ratios, which explains the high total ratio, whereas AirParif estimates small residential and industrial sector ratios and thus derives the lowest total ratio.For Paris, EDGAR 4.2

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

estimates that the road transport sector is a more important CO_2 source than the other inventories. The contribution of the road transport sector is the lowest for the AirParif inventory. The selected month (January) for this inventory,is associated with a stronger contribution by residential sources due to heating, which reduces the relative contribution of the road transport and industrial sectors.

We compared the ratios determined using our top-down atmospheric approach (Table 4.6) with the available inventories (Table 4.7 and 4.8). We focus first on the R_{CO} ratio and then on the R_{NO_x} ratio. During oceanic regimes, our mean R_{CO} ratio of 13 is similar to the ratios from IER and CITEPA (Table 4.7). These high ratios are representative of the residential sector (Table 4.8). This result is consistent with the ratio of benzene to toluene that we found in part 2.3 which indicates that our samples are sensitive to local emissions during the oceanic regime. Our R_{CO} ratio for the continental regime is 8.5 and lies between the IER and CITEPA estimates and those of EDGAR 4.2. According to the AirParif inventory, the north and northeastern areas of Paris have relatively significant CO_2 emissions from industrial sources (approximately 20 % of anthropogenic CO_2) compared with southern Paris (less than 5 % of anthropogenic CO_2). This result is in agreement with the ratio that we found for the continental regime, which indicates that the contribution of the road transport and industry sectors, which have low R_{CO} ratios, are stronger. Moreover, the ratio of benzene to toluene during this regime indicated that long-range transport had occurred, which would have permitted the emissions from Benelux and Germany to have a greater influence. These are industrialised areas that are characterised by relatively low R_{CO} ratios relative to those of France (Gamnitzer *et al.* [2006]). We noticed that EDGAR 4.2 found a much lower R_{CO} in Paris than did other inventories and that this figure was also much lower than our estimate. This difference is most likely due to the low R_{CO} ratio of 1.0 for the residential sector for the grid cell for Paris relative to the high value of 15.1 for France.

Because of its short life-time, the R_{NO_x} ratio is less sensitive to contributions from different sources. Nevertheless, the ratios we found are within the range of the inventory estimates. During the continental regime, R_{NO_x} destroyed during transport over the continent, which leads to lower R_{NO_x} values. In the oceanic regime, the high ratios show the contribution of the road transport sector near the station.

2.4 Conclusion

This pilot study has demonstrated that measurement of the CO_2 and the CO mole fraction together with isotopic CO_2 measurements can help to better quantify the fossil fuels component in cities. Radiocarbon measurements taken using flask sampling allowed us to directly derive the fossil fuel CO_2 mole fraction in Paris, which was in February 2010 approximately 20 ppm (on average). Of the total CO_2 enhancement in Paris during this period, 77 % can be attributed to anthropogenic sources (CO_2ff) and 23 % to biospheric sources (CO_2bio). Using values from the literature, we estimated that half of these

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Table 4.8 – *CO_2 contribution estimates by different inventories for the three main emission sectors. From the emission values, we computed the ratios R_{CO} and R_{NO_x} by sectors.*

	Emission (%)			R_{CO}			R_{NO_x}		
	Road	Resid.	Ind.	Road	Resid.	Ind.	Road	Resid.	Ind.
CITEPA									
2005	31	24	24	11.1	16.5	18.1	5.9	1.1	2.0
2008	31	24	24	7.4	15.8	17.6	5.4	1.1	1.8
2010	31	25	23	5.3	14.5	17.5	4.8	1.1	1.7
EDGAR 4.2 France (2008)	32	24	27	4.4	15.1	0.8	3.5	1.4	2.2
EDGAR 4.2 Paris (2008)	73	12	9	5.4	1.0	0.9	4.3	2.0	4.0
IER Paris (2005)	36	45	15	12.8	19.8	0.4	4.3	1.2	3.6
AirParif Paris (Jan. 2008)	30	63	7				4.1	1.2	1.5

biospheric emissions are due to human respiration and that the other half are due to soil respiration (35 %) and the use of ethanol in gasoline and diesel (15 %).

Making use of $\delta^{13}C$ measurements, we were able to determine the contributions of natural gas and liquid fuel to anthropogenic CO_2 emissions, which amounted to 70 % and 30 %, respectively. This estimation was possible in Paris because we have only two sources of fossil fuel emissions ; the use of coal can be neglected because it produces less than 1 % of the total CO_2 emission. This calculation would be even more powerful, if we could reduce the errors generated by the isotopic source signature of natural gas, which varies according to the supply of natural gas (i.e., whether it originates in Siberia or the North Sea). During future campaigns, it would be helpful to measure the source signature of natural gas from the gas supply network on a regular basis.

Carbon monoxide and nitrogen oxides, which were monitored continuously, were successfully used as proxies to determine the anthropogenic CO_2 emissions over the entire campaign. These proxies have been calibrated against the $\frac{CO}{CO_{2ff}}$ and $\frac{NO_x}{CO_{2ff}}$ ratios. We determined that the ratios change as a function of the air mass origin. Therefore, it was possible to use different ratios for the proxies depending on the air mass regime. The data for the $\frac{CO}{CO_{2ff}}$ and $\frac{NO_x}{CO_{2ff}}$ ratios are consistent with the information from the inventories although there are sizeable variations across the inventories themselves. According to these inventories, during the oceanic regime, we are more sensitive to the emissions from the residential sector, the $\frac{CO}{CO_{2ff}}$ ratio is high. During the continental regime, that ratio decreases, showing the increase in the influence of the road transport and industrial sectors.

Acknowledgements :

We thank the MEGAPOLI project that allowed us to place our instruments at LHVP

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

during the winter campaign 2010. We used NO_x data from the MEGAPOLI Database which were founded by the European Union's Seventh Framework Programme FP/2007-2011 within the project MEGAPOLI, grant agreement n°212520. We thank François Truong, Cyrille Vuillemin and Vincent Bazantay from LSCE/RAMCES for maintaining the instrumentation during the campaign and performing the flasks analysis. We thank Ingeborg Levin for providing ^{14}C measurement at Mace Head as well as Yao Té and Pascal Jeseck for the meteorological data for the Jussieu site. We want to thank Claude Camy-Peyret for his occasional help during the campaign with TDL spectrometer and Laurence Croizé for the instrumental development. We also thank Balendra Thiruchittampalam for the helpful discussions about IER inventory. This work was supported partly by ANR-CO_2-MegaParis project, GHG-Europe, CNRS and CEA.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Conclusion et perspectives

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

L'objectif de ma thèse était d'utiliser les traceurs atmosphériques pour contraindre les émissions de gaz à effet de serre en France à différentes échelles spatiales à partir de mesures atmosphériques de haute précision. J'ai été en charge pendant ces trois ans du bon fonctionnement et du contrôle qualité de trois chromatographes en phase gazeuse situés à Gif-sur-Yvette, Trainou et au sommet du Puy-de-Dôme. Ces derniers permettent la mesure en continu du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. J'ai effectué des estimations d'émission de gaz à effet de serre en m'appuyant sur deux approches multigaz. La première utilise le ^{222}Rn comme traceur de masse d'air et m'a permis de calculer les émissions surfaciques de N_2O aux échelles départementales et régionales en utilisant les données de Gif-sur-Yvette et de Trainou. Dans la deuxième approche, j'ai utilisé le $^{13}CO_2$ et le $^{14}CO_2$ comme traceur de CO_2 d'origine fossile de manière à estimer les émissions biosphériques et anthropiques de CO_2 en hiver à Paris. Cette approche s'est basée sur une campagne de mesure faite à Paris pendant l'hiver 2010.

Mesures instrumentales

L'installation d'un GC au Puy-de-Dôme a d'ores et déjà permis l'acquisition continue de plus de deux ans de données en CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. Dans un souci d'intégration de ces données au réseau de mesure global, le contrôle qualité est une étape déterminante. Pour cela, différentes stratégies ont été mises en œuvre :

- analyse régulière (typiquement toutes les deux heures) d'un gaz cible
- comparaisons inter-laboratoires et inter-instrumentales
- comparaison entre flacons et données *in-situ*

J'ai fait en sorte pendant ces deux ans d'obtenir une reproductibilité journalière et des inter-comparaisons compatibles avec les recommandations du projet CHIOTTO et de la WMO. La reproductibilité du gaz cible sur ces deux ans de mesure se montre très satisfaisante. Il en est de même pour la comparaison entre données *in-situ* et flacons.

Analyses des mesures de gaz à effet de serre

Les GC de Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme présentent respectivement des séries temporelles de mesure de onze, six et deux ans. Ces séries temporelles de haute précision sont fondamentales pour contraindre les flux mensuels de N_2O. L'obtention de ces trois séries temporelles est associée à un travail technique soutenu de suivi et de maintenance des instruments.

De par les conditions atmosphériques particulières régnant au sommet du Puy-de-Dôme, je n'ai pas pu y appliquer la méthode radon à cause des mesures alternées dans les différentes couches atmosphériques et au cycle diurne du radon présentant une très faible amplitude. Cependant, ces nouvelles données acquises pendant deux ans, vont pouvoir être intégrées dans un modèle méso-échelle et permettront une meilleure contrainte des

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

flux à l'échelle régionale et nationale.

Estimation des flux de N_2O à différentes échelles en France

A partir des connaissances sur la méthode radon, j'ai développé des critères de sélection des données ainsi que des codes permettant le calcul automatique des flux de N_2O à Gif-sur-Yvette et Trainou (niveau 180 m). L'utilisation de ces deux sites a permis la contrainte de ces flux aux échelles départementales et régionales associée à des incertitudes de 35 %. Les moyennes des flux annuels sont de 0.34/0.51 et 0.52 g(N_2O) m^{-2} an^{-1}, respectivement à Gif-sur-Yvette et Trainou. Ces flux présentent un cycle annuel marqué par un maximum d'émission au printemps lors d'épandage d'engrais azoté sur les sols agricoles. Malgré les fortes incertitudes des facteurs d'émission dans le secteur de l'agriculture (principale source d'émission de N_2O), les estimations faites par les inventaires d'émission sont cohérentes avec l'approche multigaz. Cependant, nous avons noté que les flux de N_2O dépendent fortement des conditions météorologiques : une augmentation des précipitations annuelles de 25 % induit une augmentation de 32 % des flux de N_2O annuels à Gif-sur-Yvette. Ainsi, nous pourrons recommander la prise en compte des conditions météorologiques lors des établissements futurs d'inventaires. Cela permettrait par ailleurs de diminuer les incertitudes sur les cartes d'émission *a priori* utilisées par les modèles d'inversion et donc d'améliorer la contrainte de ces flux.

Estimation de l'émission de CO_2 à Paris

L'utilisation des analyses du $^{13}CO_2$ et du $^{14}CO_2$ comme traceurs de combustibles fossiles s'est montrée extrêmement performante lors de l'analyse de données obtenues lors d'une campagne de mesure faite à Paris pendant l'hiver 2010. Le $^{14}CO_2$ a permis de séparer le CO_2 d'origine anthropique (CO_2ff) du CO_2 d'origine biosphérique (CO_2) avec des rapports respectifs de 77 et 23 %. Le $^{13}CO_2$ a été utilisé pour caractériser les sources majeures des émissions de CO_2 anthropiques en hiver à Paris. Ces analyses montrent que l'utilisation de gaz naturel est responsable de 70 % des émissions de CO_2 anthropique et 30 % sont attribuées à l'utilisation de pétrole.

Les rapports CO/CO_2ff et NOx/CO_2ff se sont montrés différents selon les régimes de vent. Ces rapports sont encadrés par ceux des différents inventaires. Les rapports en fonction des secteurs d'activité estimés par les inventaires nous ont indiqué qu'en présence de masses d'air provenant de l'océan Atlantique, les mesures sont influencées par le secteur résidentiel tandis que les masses d'air provenant du continent montrent une influence plus prononcée des activités industrielles. Les mesures *in-situ* en $^{14}CO_2$ ne sont pas encore technologiquement possibles. L'utilisation de prélèvements de flacons pour son analyse reste donc pertinente. Cependant ces analyses d'échantillons en $^{14}CO_2$ sont à la fois lourdes à mettre en place et coûteuses. Le CO et les NOx, mesurés en continu pendant

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

toute la campagne, ont donc été calibrés à partir des rapports CO/CO_2ff et NOx/CO_2ff. Ces deux composés ont pu être utilisés comme traceurs de combustibles fossiles sur la totalité de la campagne. Les courbes de CO_2ff calculées à partir de ces deux traceurs sont similaires, montrant la pertinence de leur utilisation.

Recommandations et perspectives

Pour continuer d'alimenter les séries temporelles des GC de Gif-sur-Yvette, Trainou et Puy-de-Dôme avec des mesures de qualité, je recommande un contrôle qualité journalier des données. Je recommande aussi une inter-comparaison entre instruments ou flacons/*in-situ* régulière de manière à détecter les éventuels problèmes instrumentaux ou fuites dans les lignes de prélèvement. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, le CO est un bon traceur de combustible fossile. Je recommande donc de coupler un Peak Performer One au GC du Puy-de-Dôme pour la mesure du CO et de l'H_2. Ceci permettrait aussi d'avoir les mêmes configurations sur tous les GC du réseau d'observatoires RAMCES en France.

Dans cette thèse, les zones d'influence de chaque station n'ont pas pu être correctement définies. Cela n'a pas d'incidence sur les flux calculés mais rend complexe l'utilisation de ces flux et leur comparaison avec les inventaires d'émission. Pour améliorer l'utilisation de la méthode radon, il faudrait utiliser des modèles de transport Lagrangien tels que COMET pour connaître précisément l'influence de chaque pixel terrestre sur nos mesures.

Nous avons vu que l'utilisation de l'instrument à Transformée de Fourier Infra Rouge (FTIR) pourrait permettre l'amélioration de l'estimation des flux de N_2O dans l'application de l'approche multigaz. Outre le N_2O, le FTIR permet aussi l'analyse continue de haute précision du CO_2, du $^{13}CO_2$, du CH_4 et du CO. Ce type d'instrument, avec les instruments de type Cavity Ring Down Spectroscopy, capables de mesurer du multi-espèces (CO_2, CH_4, N_2O et CO) à haute précision, présentent l'avantage de demander une très faible maintenance comparés au GC. Leur utilisation tend à se généraliser et des projets tel ICOS [7] veulent ainsi renforcer la densité du réseau de mesure global. En France, deux stations supplémentaires à celles présentées dans ce manuscrit sont en cours d'installation et vont être instrumentées avec des instruments de type CRDS : l'une à l'OPE [8] (site de l'Andra, à l'est de la France) et l'autre à l'OHP [9] (sud de la France). La densification du réseau de mesure global permettrait, en plus d'un meilleur suivi des concentrations en gaz à effet de serre, une amélioration des contraintes de flux de GES par les modèles méso-échelle : Villani *et al.* [2010]. De plus, ces projets incluent des LIDAR, capables de mesurer directement la hauteur de couche limite. Ces mesures de hauteur de couche limite, couplées à la mesure des gaz à effet de serre permettent une estimation directe des émissions et complètent ainsi l'approche multigaz proposée dans cette thèse.

Dans l'optique d'une meilleure compréhension sur les émissions de N_2O et de CH_4,

7. Integrated Carbon Observation System
8. Observatoire Pérenne de l'Environnement
9. Observatoire de Haute Provence

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

je recommande l'installation d'une nouvelle station de mesure en Bretagne. En effet, cette région est connue pour ses fortes émissions en N_2O et CH_4 provenant du secteur de l'élevage. L'application de la méthode radon dans cette région pourrait permettre l'amélioration des connaissances sur leurs émissions par ce secteur et donc sur leur cycle bio-géochimique général.

L'utilisation des mesures isotopiques pour la séparation des flux d'origine biosphérique des flux d'origine fossile de CO_2 dépend fortement du site choisi pour les mesures de fond. Les cycles saisonniers de CO_2 dépendants de la latitude, je recommande de prendre comme station de bruit de fond pour les prochaines campagnes similaires, une station océanique située en France métropolitaine, par exemple Biscarosse (voir la figure 4). Par ailleurs, nous avons observé que les signatures isotopiques du gaz naturel peuvent varier de -100 ‰ à -20 ‰, rendant l'utilisation du $^{13}CO_2$ assez délicate. Pour s'affranchir de cette source d'incertitude, je recommande lors de chaque campagne de ce type, d'analyser la composition isotopique d'échantillons gazeux prélevés directement à la sortie des sources principales d'émission de CO_2 (pot d'échappement ou gazinière).

Enfin, pour une meilleure interprétation des résultats, il faudrait refaire des campagnes de mesure pour chaque saison de l'année à Paris. L'utilisation des traceurs et leur calibration décrits dans ce manuscrit, pour l'hiver, pourraient être étendus à toutes les saisons. Cela serait aussi bénéfique pour les modèles méso-échelle qui tendent à se développer.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Bibliographie

Ammoura, L. 2011, *Variabilité de la hauteur de couche limite au-dessus de l'agglomération parisienne* , mémoire de master, ENS Lyon, Polytechnique.

Andres, R. J., G. Marland, T. Boden *et* S. Bischof. 2000, «Carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1751-1991, and an estimate of their isotopic composition and latitudinal distribution», *The carbon cycle*, vol. 62, p. 53–62. New York.

Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe *et al.*. 2006, «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume II - gas phase reactions of organic species», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, n° 11, p. 3625–4055.

Bakwin, P. S., P. P. Tans, J. W. C. White *et* R. J. Andres. 1998, «Determination of the isotopic $^{13}C/^{12}C$ discrimination by terrestrial biology from a global network of observations», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 12, n° 3, p. 555–562.

Bergamaschi, P., C. Frankenberg, J. F. Meirink, M. Krol, M. G. Villani, S. Houweling, F. Dentener, E. J. Dlugokencky, J. B. Miller, L. V. Gatti *et al.*. 2009, «Inverse modeling of global and regional CH_4 emissions using SCIAMACHY satellite retrievals», *Journal of Geophysical Research*, vol. 114, n° D22, p. D22 301.

Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain *et* S. G. Jennings. 2000, «European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon-222 at Mace Head, Ireland», *Journal of geophysical research*, vol. 105, n° D1, p. 1351–1366.

Born, M., H. Dörr *et* I. Levin. 1990, «Methane consumption in aerated soils of the temperate zone», *Tellus B*, vol. 42, n° 1, p. 2–8.

Bousquet, P., P. Ciais, J. B. Miller, E. J. Dlugokencky, D. A. Hauglustaine, C. Prigent, G. R. Van der Werf, P. Peylin, E. G. Brunke, C. Carouge, R. L. Langenfelds, J. Lathiere, F. Papa, M. Ramonet, M. Schmidt, L. P. Steele, S. C. Tyler *et* J. White. 2006, «Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability», *Nature*, vol. 443, n° 7110, p. 439–443.

Bousquet, P., A. Gaudry, P. Ciais, V. Kazan, P. Monfray, P. G. Simmonds, S. G. Jennings *et* T. C. O'Connor. 1996, «Atmospheric CO_2 concentration variations recorded at Mace Head, Ireland, from 1992 to 1994», *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 21, n° 5-6, p. 477–481.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Bousquet, P., P. Peylin, P. Ciais, C. Le Quéré, P. Friedlingstein *et* P. P. Tans. 2000, «Regional changes in carbon dioxide fluxes of land and oceans since 1980», *Science*, vol. 290, n° 5495, p. 1342–1346.

Bousquet, P., P. Peylin, P. Ciais, M. Ramonet *et* P. Monfray. 1999, «Inverse modeling of annual atmospheric CO_2 sources and sinks, 1, Method and control inversion», *Journal of Geophysical Research - all series*, vol. 104, p. 26–26.

Bousquet, P., B. Ringeval, I. Pison, E. J. Dlugokencky, E. G. Brunke, C. Carouge, F. Chevallier, A. Fortems-Cheiney, C. Frankenberg, D. A. Hauglustaine *et al.*. 2011, «Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006-2008», *Atmos. Chem. Phys*, vol. 11, p. 3689–3700.

Bouwman, A. F., L. J. M. Boumans *et* N. H. Batjes. 2002, «Emissions of N_2O and NO from fertilized fields : Summary of available measurement data», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 16, n° 4, p. 1058.

Broquet, G., F. Chevallier, P. Rayner, C. Aulagnier, I. Pison, M. Ramonet, M. Schmidt, A. T. Vermeulen *et* P. Ciais. 2011, «A European summertime CO_2 biogenic flux inversion at mesoscale from continuous in situ mixing ratio measurements», *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, vol. 116, n° D15, p. 23 303.

Carslaw, D. C. *et* K. Ropkins. 2011, *Open-source tools for analysing air pollution data*, Environmental Research Group, King's College London.

Chevallier, F., N. M. Deutscher, T. J. Conway, P. Ciais, L. Ciattaglia, S. Dohe, M. Fröhlich, A. J. Gomez-Pelaez, D. Griffith, F. Hase *et al.*. 2011, «Global CO_2 fluxes inferred from surface air-sample measurements and from TCCON retrievals of the CO_2 total column», *Geophysical Research Letters*, vol. 38, n° 24, p. L24 810.

Ciais, P., P. Bousquet, A. Freibauer *et* T. Naegler. 2007, «Horizontal displacement of carbon associated with agriculture and its impacts on atmospheric CO_2», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 21, n° 2, doi :10.1029/2006GB002741, p. GB2014.

CITEPA. 2012, «Rapport national d'inventaire pour la France au titre de la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques et du protocole de Kyoto», .

Corazza, M., P. Bergamaschi, A. T. Vermeulen, T. Aalto, L. Haszpra, F. Meinhardt, S. O'Doherty, M. C. Krol *et* F. J. Dentener. 2011, «Inverse modelling of European N_2O emissions : assimilating observations from different networks», *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 11, n° 5, p. 2381–2398.

Croizé, L., D. Mondelain, C. Camy-Peyret, C. Janssen, M. Lopez, M. Delmotte *et* M. Schmidt. 2010, «Isotopic composition and concentration measurements of atmospheric CO_2 with a diode laser making use of correlations between non-equivalent absorption cells», *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 101, n° 1, p. 411–421.

Davidson, E. A., M. Keller, H. E. Erickson, L. V. Verchot *et* E. Veldkamp. 2000, «Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides», *BioScience*, vol. 50, n° 8, p. 667–680.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Derwent, R. G., D. B. Ryall, S. G. Jennings, T. G. Spain *et* P. G. Simmonds. 2001, «Black carbon aerosol and carbon monoxide in European regionally polluted air masses at Mace Head, Ireland during 1995–1998», *Atmospheric Environment*, vol. 35, n° 36, p. 6371–6378.

Djuricin, S., D. E. Pataki *et* X. Xu. 2010, «A comparison of tracer methods for quantifying CO_2 sources in an urban region», *JGR*, vol. 115, doi :10.1029/2009JD012236, p. D11 303.

Dlugokencky, E. J., R. C. Myers, P. M. Lang, K. A. Masarie, A. M. Crotwell, K. W. Thoning, B. D. Hall, J. W. Elkins *et* L. P. Steele. 2005, «Conversion of NOAA atmospheric dry air CH_4 mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale», *Journal of geophysical research*, vol. 110, n° D18, p. D18 306.

Dlugokencky, E. J., L. P. Steele, P. M. Lang *et* K. A. Masarie. 1994, «The growth rate and distribution of atmospheric methane», *Journal of Geophysical Research*, vol. 99, n° D8, p. 17–021.

Dolgorouky, C., V. Gros, R. Sarda-Esteve, V. Sinha, J. Williams, N. Marchand, S. Sauvage, L. Poulain, J. Sciare *et* B. Bonsang. 2012, «Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, n° 20, doi :10.5194/acp-12-9593-2012, p. 9593–9612.

Duren, R. M. *et* C. E. Miller. 2012, «Measuring the carbon emissions of megacities», *Nature Climate Change*, vol. 2, n° 8, p. 560–562.

Eggleston, H. S. 2006, «2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories», *Forestry*, vol. 5, n° OVERVIEW, p. 1–12.

EPA. 2010, «Methane and Nitrous Oxide Emissions From Natural Sources», .

Fan, S., M. Gloor, J. Mahlman, S. Pacala, J. Sarmiento, T. Takahashi *et* P. Tans. 1998, «A large terrestrial carbon sink in North America implied by atmospheric and oceanic carbon dioxide data and models», *Science*, vol. 282, n° 5388, p. 442–446.

Filippi, D. 2000, *Etude et développement d'un instrument aéroporté destiné à la collecte des aérosols et à la mesure du Radon-222 par son dépôt actif.* , thèse de doctorat, University Paris 6.

Galdemard, P., M. Ramonet, M. Schmidt, P. Ciais *et al.*. 2005, «CARIBOU : New Instruments for Continuous CO_2 Measurements and On-Line Data Transmission », dans *The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques*, vol. 168.

Gamnitzer, U., U. Karstens, B. Kromer, R. E. M. Neubert, H. A. J. Meijer, H. Schroeder *et* I. Levin. 2006, «Carbon monoxide : A quantitative tracer for fossil fuel CO_2», *J. Geophys. Res*, vol. 111, n° 25, doi :10.1029/2005JD006966, p. D22 302.

Geels, C., M. Gloor, P. Ciais, P. Bousquet, P. Peylin, A. T. Vermeulen, R. Dargaville, T. Aalto, J. Brandt, J. H. Christensen *et al.*. 2007, «Comparing atmospheric transport models for future regional inversions over Europe–Part 1 : mapping the atmospheric CO_2 signals», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, n° 13, p. 3479.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Gloor, M., P. Bakwin, D. Hurst, L. Lock, R. Draxler *et* P. Tans. 2001, «What is the concentration footprint of a tall tower ?», *Journal of geophysical research*, vol. 106, n° D16, p. 17 831–17.

Graven, H. D. *et* N. Gruber. 2011, «Continental-scale enrichment of atmospheric $^{14}CO_2$ from the nuclear power industry : potential impact on the estimation of fossil fuel-derived CO_2», *Atmos. Chem. Phys*, vol. 11, p. 12 339–12 349.

Gros, V., C. Gaimoz, F. Herrmann, T. Custer, J. Williams, B. Bonsang, S. Sauvage, N. Locoge, O. d'Argouges, R. Sarda-Estève *et* J. Sciare. 2011, «Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I : qualitative analysis», *Environmental Chemistry*, vol. 8, n° 1, p. 74–90.

Gurney, K. R., R. M. Law, A. S. Denning, P. J. Rayner, D. Baker, P. Bousquet, L. Bruhwiler, Y. H. Chen, P. Ciais, S. Fan *et al.*. 2002, «Towards robust regional estimates of CO_2 sources and sinks using atmospheric transport models», *Nature*, vol. 415, n° 6872, p. 626–630.

Haeffelin, M., L. Barthès, O. Bock, C. Boitel, S. Bony, D. Bouniol, H. Chepfer, M. Chiriaco, J. Cuesta, J. Delanoë *et al.*. 2005, «SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research», dans *Annales Geophysicae*, vol. 23, p. 253–275.

Hall, B. D., G. S. Dutton *et* J. W. Elkins. 2007, «The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations», *J. Geophys. Res*, vol. 112, doi :10.1029/2006JD007954, p. 295.

Hammer, S., D. W. T. Griffith, G. Konrad, S. Vardag, C. Caldow *et* I. Levin. «Assessment of a multi-species in-situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations, Atmos», *Meas. Tech. Discuss*, vol. 5, p. 3645–3692.

Hammer, S. *et* I. Levin. 2009, «Seasonal variation of the molecular hydrogen uptake by soils inferred from continuous atmospheric observations in Heidelberg, southwest Germany», *Tellus B*, vol. 61, n° 3, p. 556–565.

Healy, R. M., J. Sciare, L. Poulain, K. Kamili, M. Merkel, T. Müller, A. Wiedensohler, S. Eckhardt, A. Stohl, R. Sarda-Estève, E. McGillicuddy, I. P. O'Connor, J. R. Sodeau *et* J. C. Wenger. 2012, «Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity : Paris», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, n° 4, doi :10.5194/acp-12-1681-2012, p. 1681–1700. URL `http://www.atmos-chem-phys.net/12/1681/2012`.

Hirsch, A. I., A. M. Michalak, L. M. Bruhwiler, W. Peters, E. J. Dlugokencky *et* P. P. Tans. 2006, «Inverse modeling estimates of the global nitrous oxide surface flux from 1998–2001», *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 20, doi :10.1029/2004GB002443, p. GB1008.

IER. 2005, «Emission data», *http ://carboeurope.ier.uni-stuttgart.de*. Last access : January 2013.

IPCC. 2007, «Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change», *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Jutzi, S. 2001, *Verteilung der Boden 222-Radon Exhalation in Europa*, thèse de doctorat, Univ. Heidelberg, Heidelberg, Germany.

Kaiser, C., M. Schmidt, J. V. Lavric, O. Laurent, C. Vuillemin, C. Yver *et* M. Ramonet. 2010, «Evaluation of five CO analysers », cahier de recherche, LSCE-CEA-CNRS-IPSL. Gif-sur-Yvette.

Keeling, C. D. 1958, «The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas», *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 13, n° 4, p. 322–334.

Keeling, C. D. 1961, «The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air», *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 24, n° 3-4, p. 277–298.

Khalil, M. A. K. *et* R. A. Rasmussen. 1983, «Increase and seasonal cycles of nitrous oxide in the earth's atmosphere», *Tellus B*, vol. 35, n° 3, p. 161–169.

Koerner, B. *et* J. Klopatek. 2002, «Anthropogenic and natural CO_2 emission sources in an arid urban environment», *Environmental Pollution*, vol. 116, Supplement 1, n° 0, doi :10.1016/S0269-7491(01)00246-9, p. S45–S51, ISSN 0269-7491. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749101002469`.

Laville, P., C. Jambert, P. Cellier *et* R. Delmas. 1999, «Nitrous oxide fluxes from a fertilised maize crop using micrometeorological and chamber methods», *Agricultural and forest meteorology*, vol. 96, n° 1-3, p. 19–38.

Laville, P., S. Lehuger, B. Loubet, F. Chaumartin *et* P. Cellier. 2011, «Effect of management, climate and soil conditions on N_2O and NO emissions from an arable crop rotation using high temporal resolution measurements», *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 151, n° 2, p. 228–240.

Lebegue, B. 2012, *Qualification d'un analyseur à FTIR pour la mesure des gaz à effets de serre* , mémoire de master, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

Legrand, S. 2009, «Optimization of a gas chromatograph for analysis of CO_2, CH_4, N_2O and SF_6 atmospheric mixing ratio», cahier de recherche, LSCE, Gif-sur-Yvette.

Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt *et* D. E. Worthy. 1999, «Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations», *Journal of geophysical research*, vol. 104, p. 3447–3456.

Levin, I. *et* U. Karstens. 2007, «Inferring high-resolution fossil fuel CO_2 records at continental sites from combined $^{14}CO_2$ and CO observations», *Tellus B*, vol. 59, n° 2, p. 245–250.

Levin, I., B. Kromer, M. Schmidt *et* H. Sartorius. 2003, «A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO_2 over Europe by $^{14}CO_2$ observations», *Geophys. Res. Lett*, vol. 30, n° 23, doi :10.1029/2003GL018477, p. 2194.

Lopez, M., M. Schmidt, C. Yver, C. Messager, D. Worthy, V. Kazan, M. Ramonet, P. Bousquet *et* P. Ciais. 2012, «Seasonal variation of N_2O emissions in France inferred from atmospheric N_2O and ^{222}Rn measurements», *Journal of Geophysical Research*, vol. 117, n° D14, doi :10.1029/2012JD017703, p. D14 103.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Maiss, M., L. P. Steele, R. J. Francey, P. J. Fraser, R. L. Langenfelds, N. Trivett *et* I. Levin. 1996, «Sulfur hexafluoride–A powerful new atmospheric tracer», *Atmospheric Environment*, vol. 30, n° 10-11, p. 1621–1629.

Masarie, K. A., G. Pétron, A. Andrews, L. Bruhwiler, T. J. Conway, A. R. Jacobson, J. B. Miller, P. P. Tans, D. E. Worthy *et* W. Peters. 2011, «Impact of CO_2 measurement bias on CarbonTracker surface flux estimates», *Journal of Geophysical Research*, vol. 116, n° D17, p. D17 305.

Matson, P. A. *et* P. M. Vitousek. 1990, «Ecosystem approach to a global nitrous oxide budget», *Bioscience*, vol. 40, n° 9, p. 667–672.

Matson, P. A., P. M. Vitousek, D. S. Schimel, M. O. Andreae *et al.*. 1989, «Regional extrapolation of trace gas flux based on soils and ecosystems.», *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere.*, p. 97–108.

Meijer, H. A. J., H. M. Smid, E. Perez *et* M. G. Keizer. 1996, «Isotopic characterisation of anthropogenic CO_2 emissions using isotopic and radiocarbon analysis», *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 21, n° 5-6, p. 483–487.

Messager, C. 2007, *Greenhouse gases regional fluxes estimated from atmospheric measurements*, thèse de doctorat, Université Paris 7 - Denis Diderot. URL `http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00164720`, last access : January 2013.

Messager, C., M. Schmidt, M. Ramonet, P. Bousquet, P. Simmonds, A. Manning, V. Kazan, G. Spain, S. G. Jennings *et* P. Ciais. 2008, «Ten years of CO_2, CH_4, CO and N_2O fluxes over Western Europe inferred from atmospheric measurements at Mace Head, Ireland», *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, vol. 8, p. 1191–1237.

Miller, J. B., S. J. Lehman, S. A. Montzka, C. Sweeney, B. R. Miller, A. Karion, C. Wolak, J. Dlugokencky, J. Southon, J. C. Turnbull *et* P. P. Tans. 2012, «Linking emissions of fossil fuel CO_2 and other anthropogenic trace gases using atmospheric $^{14}CO_2$», *Journal of Geophysical Research*, vol. 117, n° D8, doi :10.1029/2011JD017048, p. D08 302.

Mosier, A., C. Kroeze, C. Nevison, O. Oenema, S. Seitzinger *et* O. van Cleemput. 1999, «An overview of the revised 1996 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventory methodology for nitrous oxide from agriculture», *Environmental Science & Policy*, vol. 2, n° 3, p. 325–333.

Neubert, R. E. M., L. L. Spijkervet, J. K. Schut, H. A. Been *et* H. A. J. Meijer. 2004, «A computer-controlled continuous air drying and flask sampling system», *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, vol. 21, n° 4, p. 651–659.

Nevison, C. D., E. Dlugokencky, G. Dutton, J. W. Elkins, P. Fraser, B. Hall, P. B. Krummel, R. L. Langenfelds, S. O'Doherty, R. G. Prinn *et al.*. 2011, «Exploring causes of interannual variability in the seasonal cycles of tropospheric nitrous oxide», *Atmos. Chem. Phys*, vol. 11, doi :10.5194/acp-11-3713-2011, p. 3713–3730.

Novelli, P., L. P. Steele *et* J. Elkins. 1991, «The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric carbon monoxide», *Journal of Geophysical Research*, vol. 96, n° D7, p. 13 109–21.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Novelli, P. C., J. E. Collins, R. C. Myers, G. W. Sachse *et* H. E. Scheel. 1994, «Reevaluation of the NOAA/CMDL carbon monoxide reference scale and comparisons with CO reference gases at NASA-Langley and the Fraunhofer Institut», *Journal of geophysical research*, vol. 99, n° D6, p. 12 833–12 839.

Novelli, P. C., L. P. Steele *et* P. P. Tans. 1992, «Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere», *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, p. 20–20.

Nydal, R. *et* K. Lövseth. 1983, «Tracing bomb ^{14}C in the atmosphere 1962–1980», *Journal of Geophysical Research*, vol. 88, n° C6, p. 3621–3642.

Olivier, J. G. J., J. J. M. Berdowski, J. Peters, J. Bakker, A. J. H. Visschedijk *et* J. P. J. Bloos. 2001, «Applications of EDGAR», *Including a description of EDGAR*, vol. 3, p. 1970–1995.

Olivier, J. G. J. *et* J. J. M. Berdowsky. 2001, «Global emission sources and sinks», *The climate system*, p. 33–77.

Pataki, D. E., J. R. Ehleringer, L. B. Flanagan, D. Yakir, D. R. Bowling, C. J. Still, N. Buchmann, J. O. Kaplan *et* J. A. Berry. 2003, «The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 17, n° 1, doi :10.1029/2001GB001850, p. 1022.

Pépin, L., M. Schmidt, M. Ramonet, D. E. J. Worhty *et* P. Ciais. 2001, «A new Gas Chromatographic experiment to analyse greehouse gases in flask samples and ambient air in the region of Saclay», cahier de recherche, IPSL, www.lmd.polytechnique.fr/nai/nai_27.pdf.

Peylin, P., D. Baker, J. Sarmiento, P. Ciais *et* P. Bousquet. 2002, «Influence of transport uncertainty on annual mean and seasonal inversions of atmospheric CO_2 data», *J. Geophys. Res*, vol. 107, n° 10.1029.

Peylin, P., S. Houweling, M. C. Krol, U. Karstens, G. Pieterse, P. Ciais *et* M. Heimann. 2011, «Importance of fossil fuel emission uncertainties over Europe for CO_2 modeling : model intercomparison», *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 11, n° 13, p. 6607–6622.

Peylin, P., P. J. Rayner, P. Bousquet, C. Carouge, F. Hourdin, P. Heinrich, P. Ciais *et* AEROCARB contributors. 2005, «Daily CO_2 flux estimates over Europe from continuous atmospheric measurements : 1, inverse methodology», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, n° 12, doi :10.5194/acp-5-3173-2005, p. 3173–3186.

Polian, G., G. Lambert, B. Ardouin *et* A. Jegou. 1986, «Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas», *Tellus B*, vol. 38, n° 3-4, p. 178–189.

Prinn, R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser *et* R. Rosen. 1990, «Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE–GAGE data», *Journal of Geophysical Research*, vol. 95, n° D11, p. 18 369–18.

Rasmussen, R. A. *et* M. A. K. Khalil. 1981, «Atmospheric methane (CH4) : Trends and seasonal cycles», *Journal of Geophysical Research*, vol. 86, n° C10, p. 9826–9832.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Rayner, P. J. *et* R. M. Law. 1999, «The interannual variability of the global carbon cycle», *Tellus B*, vol. 51, n° 2, p. 210–212.

Rödenbeck, C. 2005, «Estimating CO_2 sources and sinks from atmospheric mixing ratio measurements using a global inversion of atmospheric transport», cahier de recherche, MPI BGC.

Rödenbeck, C., S. Houweling, M. Gloor *et* M. Heimann. 2003, «CO_2 flux history 1982 ? 2001 inferred from atmospheric data using a global inversion of atmospheric transport», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 3, n° 6, p. 1919–1964.

Royer, P., P. Chazette, K. Sartelet, Q. J. Zhang, M. Beekmann *et* J. C. Raut. 2011, «Comparison of lidar-derived PM_{10} with regional modeling and ground-based observations in the frame of MEGAPOLI experiment», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, n° 20, doi :10.5194/acp-11-10705-2011, p. 10 705–10 726. URL `http://www.atmos-chem-phys.net/11/10705/2011`.

Schmidt, M. 1999, *Messung und Bilanzierung anthropogener Treibhausgase in Deutschland*, thèse de doctorat, University of Heidelberg.

Schmidt, M., H. Glatzel-Matteier, H. Sartorius, D. Worthy *et* I. Levin. 2001, «Western European N_2O emissions : A top-down approach based on atmospheric observations», *Journal of Geophysical Research*.

Schmidt, M., R. Graul, H. Sartorius *et* I. Levin. 1996, «Carbon dioxide and methane in continental Europe : a climatology, and ^{222}Radon-based emission estimates», *Tellus B*, vol. 48, n° 4, p. 457–473.

Schmidt, M., M. .Ramonet, B. Wastine, M. Delmotte, P. Galdemard, V. Kazan, C. Messager, A. Royer, C. Valant, I. Xueref *et* P. Ciais. 2005, «RAMCES : The French Network of Atmospheric Greenhouse Gas Monitoring, in WMO/GAW report 168», dans *The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques*, 1359.

Schulze, E. D., S. Luyssaert, P. Ciais, A. Freibauer, I. A. Janssens *et al.*. 2009, «Importance of methane and nitrous oxide for Europe's terrestrial greenhouse-gas balance», *Nature Geoscience*, vol. 2, n° 12, p. 842–850.

Servant, J. 1964, *Le radon et ses dérivés à vie courte dans la basse atmosphère*, thèse de doctorat, Université de Paris, Paris.

Stanford, G. D. *et* S. Vander Pol. 1975, «Effect of Temperature on Denitrification Rate in Soils», *Soil Science Society of America Journal*, vol. 39, n° 5, p. 867.

Stephens, B. B., K. R. Gurney, P. P. Tans, C. Sweeney, W. Peters, L. Bruhwiler, P. Ciais, M. Ramonet, P. Bousquet, T. Nakazawa *et al.*. 2007, «Weak northern and strong tropical land carbon uptake from vertical profiles of atmospheric CO_2», *Science*, vol. 316, n° 5832, p. 1732–1735.

Stohl, A., J. F. Burkhart, S. Eckhardt, D. Hirdman *et* H. Sodemann. 2007, «An integrated internet-based system for analyzing the influence of emission sources and atmospheric transport on measured concentrations of trace gases and aerosols», cahier de recherche, NILU. Norway.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Stuiver, M. *et* H. A. Polach. 1977, «Reporting of ^{14}C data», *Radiocarbon*, vol. 19, n° 3, p. 355–363.

Szegvary, T., F. Conen *et* P. Ciais. 2009, «European ^{222}Rn inventory for applied atmospheric studies», *Atmospheric Environment*, vol. 43, n° 8, p. 1536–1539, ISSN 1352-2310. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008010807`.

Tans, P. P. 1981, «^{13}C/^{12}C of industrial CO_2», *Carbon Cycle Modelling, SCOPE*, vol. 16, p. 127–129.

Tans, P. P., T. J. Conway *et* T. Nakazawa. 1989, «Latitudinal distribution of the sources and sinks of atmospheric carbon dioxide derived from surface observations and an atmospheric transport model», *Journal of Geophysical Research*, vol. 94, n° D4, p. 5151–5172.

Thompson, R. L., C. Gerbig *et* C. Rödenbeck. 2011, «A Bayesian inversion estimate of N_2O emissions for western and central Europe and the assessment of aggregation errors», *Atmos. Chem. Phys*, vol. 11, n° 7, p. 3443–3458.

Thompson, R. L., A. C. Manning, E. Gloor, U. Schultz, T. Seifert, F. Hänsel, A. Jordan *et* M. Heimann. 2009, «In-situ measurements of oxygen, carbon monoxide and greenhouse gases from Ochsenkopf tall tower in Germany», *Measurements*, vol. 2, p. 1247–1291.

Thoning, K. W., P. P. Tans, W. D. Komhyr *et al.*. 1989, «Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory, 2, Analysis of the NOAA/GMCC data, 1974-1985», *J. Geophys. Res*, vol. 94, p. 8549–8565.

Trolier, M., J. W. C. White, P. P. Tans, K. A. Masarie *et* P. A. Gemery. 1996, «Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO_2 : Measurements from the NOAA Global Air Sampling Network», *Journal of Geophysical Research*, vol. 101, n° D20, p. 25 897–25.

Turnbull, J. C., A. Karion, M. L. Fischer, I. Faloona, T. Guilderson, S. J. Lehman, B. R. Miller, J. B. Miller, S. Montzka, T. Sherwood *et al.*. 2011, «Assessment of fossil fuel carbon dioxide and other anthropogenic trace gas emissions from airborne measurements over Sacramento, California in spring 2009», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, n° 2, p. 705–721.

Turnbull, J. C., S. J. Lehman, J. B. Miller, R. J. Sparks, J. R. Southon *et* P. P. Tans. 2007, «A new high precision $^{14}CO_2$ time series for North American continental air», *J. Geophys. Res*, vol. 112, doi :10.1029/2006JD008184, p. D11 310.

Turnbull, J. C., S. J. Lehman, S. Morgan *et* C. Wolak. 2010, «A New Automated Extraction System for ^{14}C Measurement for Atmospheric CO_2», *Radiocarbon*, vol. 52, n° 3, p. 1261–1269.

Turnbull, J. C., J. B. Miller, S. J. Lehman, P. P. Tans, R. J. Sparks *et* J. Southon. 2006, «Comparison of $^{14}CO_2$, CO, and SF_6 as tracers for recently added fossil fuel CO_2 in the atmosphere and implications for biological CO_2 exchange», *Geophysical research letters*, vol. 33, n° 1, doi :10.1029/2005GL024213, p. L01 817.

Turner, D. B. 1964, «Diffusion model for an urban area», *J. Appl. Meteorol. ;(United States)*, vol. 3, n° 1.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

van der Laan, S., R. E. M. Neubert *et* H. A. J. Meijer. 2009, «Methane and nitrous oxide emissions in The Netherlands : ambient measurements support the national inventories», *Atmos. Chem. Phys*, vol. 9, n° 24, p. 9369–9379.

Vermeulen, A. T., L. Haszpra, A. Lindroth, A. Manning, C. Messager *et al.*. 2005, «The CHIOTTO Tall Tower Programme In Europe : First Results», dans *The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques*, vol. 168.

Villani, M. G., P. Bergamaschi, M. C. Krol, J. F. Meirink *et* F. Dentener. 2010, «Inverse modeling of European CH_4 emissions : sensitivity to the observational network», *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 10, n° 3, p. 1249–1267.

Vogel, F. R., S. Hammer, A. Steinhof, B. Kromer *et* I. Levin. 2010, «Implication of weekly and diurnal ^{14}C calibration on hourly estimates of CO-based fossil fuel CO_2 at a moderately polluted site in southwestern Germany», *Tellus B*, vol. 62, n° 5, p. 512–520.

Wastine, B., C. Kaiser, C. Vuillelin, J. V. Lavric, M. Schmidt *et* M. Ramonet. 2009, «Evaluation of the EnviroSense 3000i analysers for continuous CO_2/CH_4 measurements by CRDS », cahier de recherche, LSCE-CEA-CNRS-IPSL.

Werner, R. A., M. Rothe *et* W. A. Brand. 2001, «Extraction of CO_2 from air samples for isotopic analysis and limits to ultra high precision $\delta^{18}O$ determination in CO_2 gas», *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 15, n° 22, p. 2152–2167.

Whittlestone, S. *et* W. Zahorowski. 1998, «Baseline radon detectors for shipboard use : Development and deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)», *J. Geophys. Res.*, vol. 103, n° D13, doi :10.1029/98JD00687, p. 16 743–16 751, ISSN 0148-0227.

Widory, D. *et* M. Javoy. 2003, «The carbon isotope composition of atmospheric CO_2 in Paris», *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 215, n° 1-2, p. 289–298.

WMO, GAW, éd.. 2005, *13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques.* , vol. 168, Global Atmosphere Watch. Boulder, Colorado, USA.

WMO-GAW, éd.. 2009, *15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques.* , vol. 194, Global Atmosphere Watch. Jena, Germany.

Yver, C. 2006, «Work on the analysis by gas chromatography of air atmopheric samples of RAMCES network», cahier de recherche, LSCE, Gif-sur-Yvette.

Yver, C. 2010, *Estimation des sources et puits du dihydrogène troposphèrique : dévelippements instrumentaux, mesures atmosphérique et assimilation variationnelle*, thèse de doctorat, Université de Versailles - Saint Quentin.

Yver, C., M. Schmidt, P. Bousquet *et* M. Ramonet. 2010, «Measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide on the Trainou tall tower», *Tellus B*.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Yver, C., M. Schmidt, P. Bousquet, W. Zahorowski *et* M. Ramonet. 2009, «Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near Paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements», *J. Geophys. Res.*, vol. 114, n° D18, doi :10.1029/2009JD012122, p. D18 304, ISSN 0148-0227.

Zahorowski, W., S. Chambers *et* A. Henderson-Sellers. 2004, «Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies», *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 76, n° 1-2, p. 3–33, ISSN 0265-931X. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X04001183`.

Zhao, C. L. *et* P. P. Tans. 2006, «Estimating uncertainty of the WMO mole fraction scale for carbon dioxide in air», *Journal of geophysical research*, vol. 111, n° D8, p. D08S09.

Zhao, C. L., P. P. Tans *et* K. W. Thoning. 1997, «A high precision manometric system for absolute calibrations of CO_2 in dry air», *Journal of geophysical research*, vol. 102, n° D5, p. 5885–5894.

Zobler, L. 1986, «A world soil file for global climate modeling», .

Zondervan, A. *et* H. A. J. Meijer. 1996, «Isotopic characterisation of CO_2 sources during regional pollution events using isotopic and radiocarbon analysis», *Tellus B*, vol. 48, n° 4, p. 601–612.

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Annexes

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

1 Méthodes utilisées à Trainou et au Puy-de-Dôme

Tableau A.1 – *Déroulement typique d'une méthode d'analyse du GC à Trainou.*

Temps (min)	Paramètre	Valeur	Commentaires
0.00	Aux 3	35.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
0.00	Aux 4	30.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4
0.00	Aux 5	2.3 psi	Consigne de pression pour l'échantillon
0.00	Valve ♯1	On	Rinçage des boucles d'injection
0.00	Valve ♯3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
0.75	Aux 5	0.0 psi	Consigne de pression pour l'échantillon
0.75	Valve ♯3	Off	Arrêt du rinçage à contre flux de la pré-colonne
1.25	Valve ♯1	Off	Injection de l'échantillon
2.95	Valve ♯4	Off	Envoi de l'échantillon CO_2 vers le catalyseur
3.40	Aux 4	21.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4
3.40	Valve ♯3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
3.90	Aux 3	0.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
4.60	Valve ♯4	On	Retour en position de la vanne du catalyseur
4.75	Aux 3	35.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
4.75	Valve ♯3	Off	Arrêt du rinçage à contre flux de la pré-colonne

Tableau A.2 – *Déroulement typique d'une méthode d'analyse du GC au Puy-de-Dôme.*

Temps (min)	Paramètre	Valeur	Commentaires
0.00	Aux 3	45.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
0.00	Aux 4	20.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4
0.00	Aux 5	2.5 psi	Consigne de pression pour l'échantillon
0.00	Valve ♯1	Off	Rinçage des boucles d'injection
0.00	Valve ♯3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
0.75	Aux 5	0.0 psi	Consigne de pression pour l'échantillon
0.75	Valve ♯3	Off	Arrêt du rinçage à contre flux de la pré-colonne
1.25	Valve ♯1	On	Injection de l'échantillon
3.10	Valve ♯4	On	Envoi de l'échantillon CO_2 vers le catalyseur
3.60	Aux 3	0.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Azote
3.70	Valve ♯3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
5.25	Valve ♯3	off	Rinçage à contre flux de la pré-colonne (N_2O/SF_6)
5.30	Valve ♯4	Off	Retour en position de la vanne du catalyseur
5.40	Aux 3	45.0 psi	Consigne de pression de gaz vecteur : Ar/CH_4

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

2 Programme d'inter-comparaison "cucumbers"

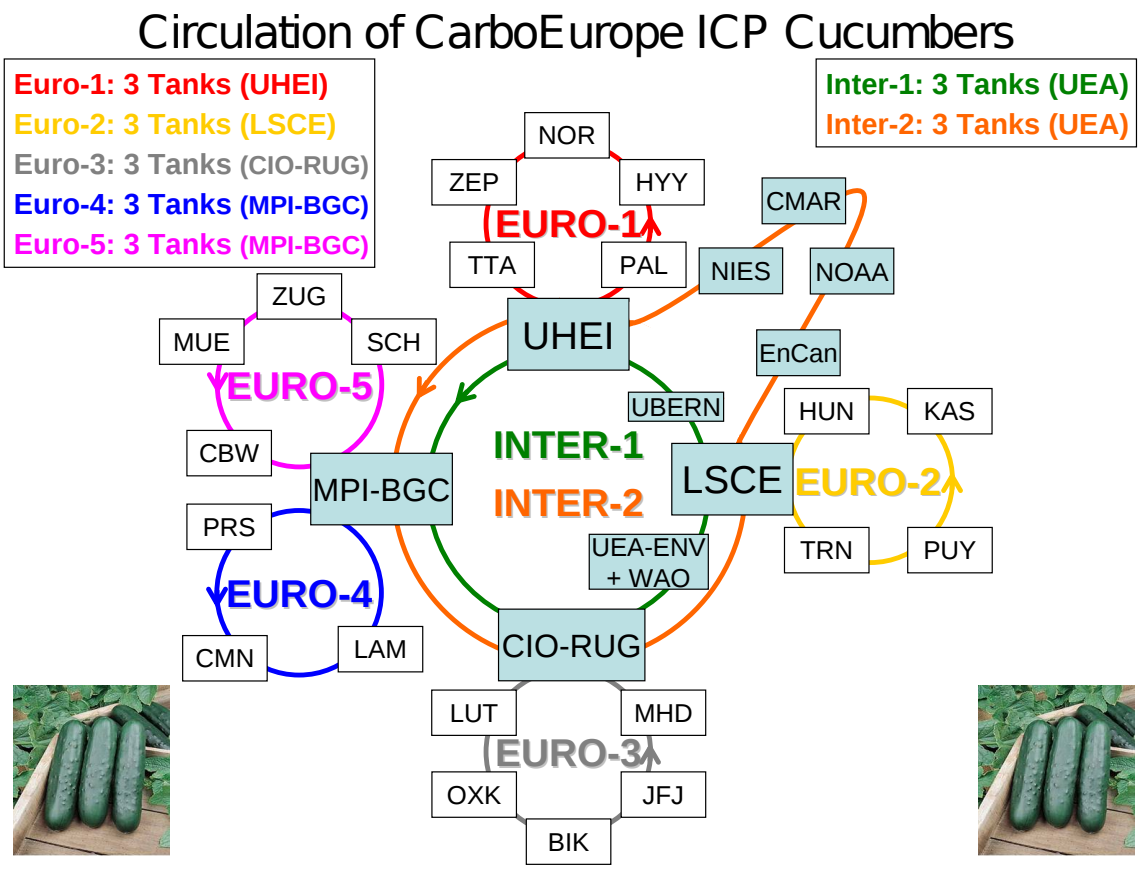


Figure A.1 – *Présentation des différentes boucles d'inter-comparaisons inter-laboratoires*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

3 Le chalet du Puy-de-Dôme

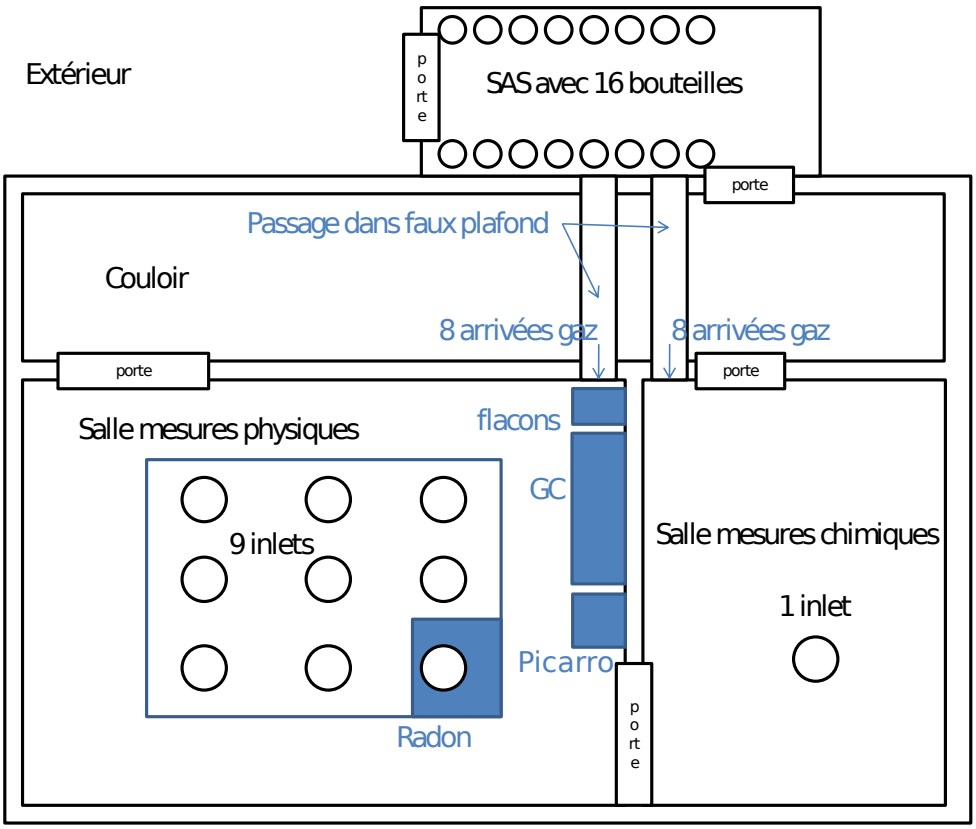


Figure A.2 – *Schéma de l'intérieur du laboratoire du Puy-de-Dôme avec l'emplacement du GC, du dérouleur linéaire, de la mallette de prélèvements et de l'analyseur CRDS (Picarro)*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

4 Lignes de prélèvements

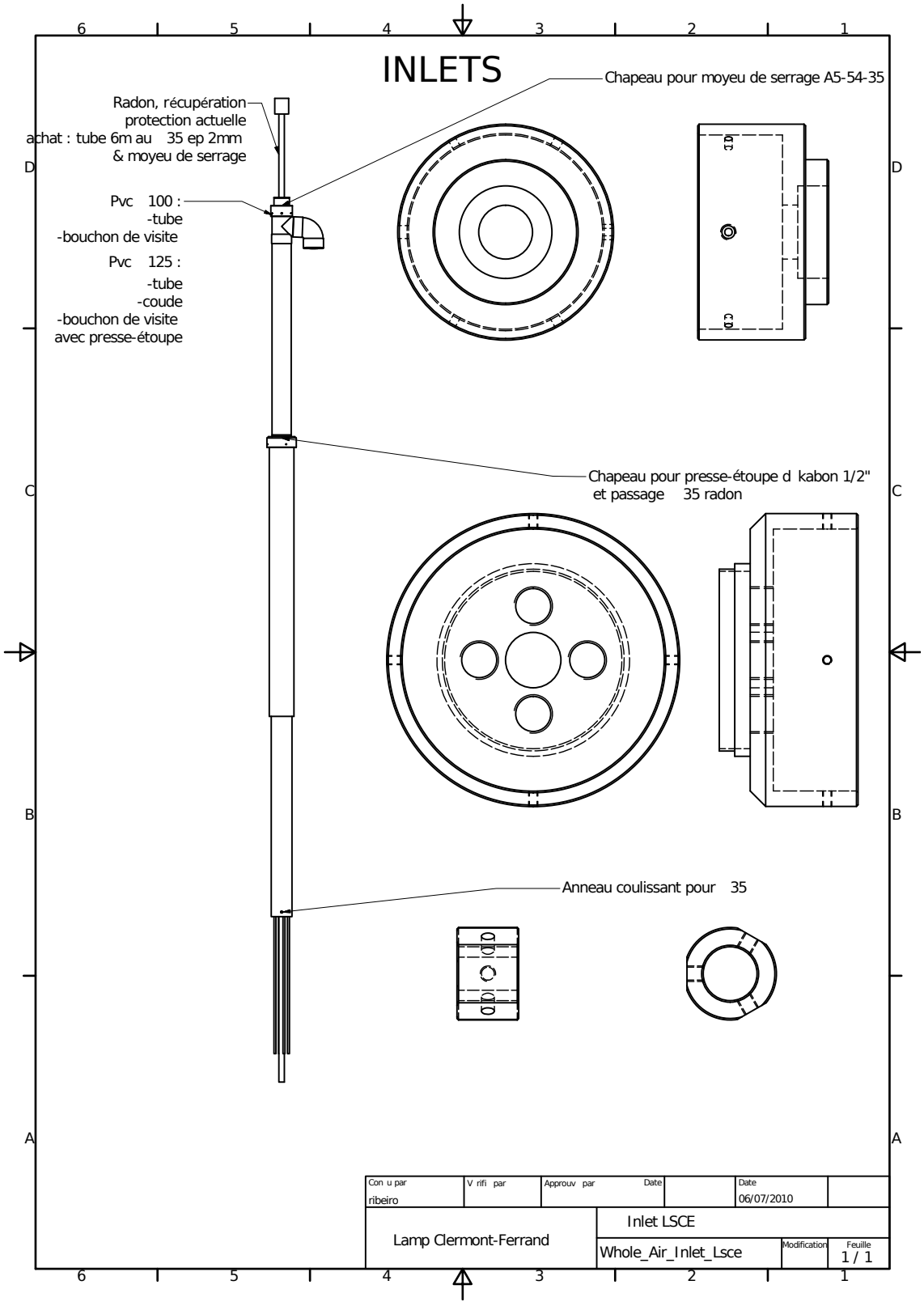


Figure A.3 – *Pièce conçue par le LaMP pour permettre l'entrée de la ligne de prélèvement dans l'axe du dérouleur linéaire ainsi que l'entrée de quatre autres lignes*

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

5 Evénévements survenus sur le GC du Puy-de-Dôme

Tableau A.3 – *Etapes d'installations et optimisations du GC au Puy-de-Dôme*

Date	Installation-optimisation
26/04/2010	Transport du GC du LSCE à l'observatoire du Puy-de-Dôme
06/07/2010	Mise en route du GC + optimisation Analyse du gaz cible uniquement
27/07/2010	Installation de lignes de prélèvement provisoires et début mesure d'air ambiant
16/11/2010	Installation sondes de température (frigo, bain 'éthanol, pièce)
11/04/2011	Nouvelle table pour le GC
03/08/2011	Installation d'un onduleur 7 kV Installation 3 filtres (7, 40 et 140 μm)
27/10/2011	Installation de "l'environmental box" pour une mesure standardisée des températures de la salle, du frigo et du bain d'éthanol
04/04/2012	Changement du frigo pour le partager avec le picarro Le nouveau frigo est plus performant

Tableau A.4 – *Problèmes et solutions rencontrés sur le GC installé au Puy-de-Dôme*

Date	Problème	Solution
14/10/2010	Frigo HS	Changement du frigo le 16/11/2010
14/10/2010	Heure GMT+1	Heure GMT
07/01/2011	Eau dans les lignes	Arrêt du GC, rinçage des lignes avec de l'air sec pendant 3 jours
11/04/2011	Régulateurs de pression H_2 et Aux4 HS	Changement du bloc de régulateur de pression du FID le 29/04/2011
02/05/2011	Coupure d'électricité	Retour de l'électricité le 04/05/2011
08/06/2011	Cellule du générateur d'H_2 HS	Changement de la cellule le 22/06/2011
16/08/2011	Le générateur H_2 n'atteint pas sa pression de consigne	Nous avons enlevé les bulles de la chambre de flottaison le 01/09/2011
08/09/2011	Coupure d'électricité	Retour de l'électricité le 13/09/2011
13/09/2011	Cellule du générateur d'H_2 HS à cause de la coupure électrique	Changement de la cellule le 28/09/2011
05/10/2011	Cryocool éteint : l'air mesuré est humide	Remise en route du thermo-régulateur le 24/10/2011
04/04/2012	La vanne ♯1b est HS	Changement le 25/07/2012

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

tel-00777476, version 1 - 17 Jan 2013

Résumé

L'objectif de ma thèse est de conduire et d'utiliser les observations de haute précision de gaz à effet de serre pour estimer les émissions de ces gaz à différentes échelles en France, du local au régional. Le réseau français de mesure de gaz à effet de serre, géré par l'équipe RAMCES, est constitué de trois observatoires équipés de systèmes de mesure par chromatographie en phase gazeuse. Ces chromatographes en phase gazeuse sont situés à Gif-sur-Yvette, Trainou (forêt d'Orléans) et au sommet du Puy-de-Dôme. Ils ont été optimisés pour la mesure continue et de haute précision des principaux gaz à effet de serre : CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. Ayant installé le GC au Puy-de-Dôme au cours de l'année 2010, je présenterai et analyserai en détail la série temporelle obtenue depuis son installation.

Les mesures de gaz à effet de serre et des traceurs associés m'ont permis d'utiliser une approche multigaz pour contraindre leurs émissions à différentes échelles. A une échelle départementale et régionale, j'ai utilisé le ^{222}Rn comme traceur de masses d'air pour quantifier les flux surfaciques mensuels de N_2O à Gif-sur-Yvette et Trainou. Les émissions annuelles de N_2O estimées à Gif-sur-Yvette et Trainou sont respectivement de 0.34/0.51 et 0.52 g(N_2O) m^{-2} an^{-1}. Le cycle saisonnier des émissions de N_2O a permis de mettre en évidence l'impact de l'agriculture sur les émissions lors de l'apport d'engrais azoté dans les sols. J'ai mis en évidence une corrélation entre les flux de N_2O annuels et les précipitations annuelles à Gif-sur-Yvette.

A une échelle locale, j'ai utilisé le CO_2 et ses isotopes mesurés lors d'une campagne réalisée pendant l'hiver 2010 à Paris, pour estimer les flux de CO_2 parisien. Les mesures de $^{14}CO_2$ atmosphérique m'ont permis de montrer que les flux de CO_2 parisien en hiver sont essentiellement anthropiques (77 %) avec une contribution significative des émissions biogéniques (23 %). L'analyse du $^{13}CO_2$ a, quant à lui, mis en évidence que les 77 % d'émission de CO_2 d'origine fossile sont dues à 70 % à l'utilisation de gaz naturel et 30 % à l'utilisation de pétrole.

Mots clefs : traceurs atmosphériques, émission, ^{222}Rn, N_2O, isotopes du CO_2

Abstract

The aim of my PhD is to use high precision measurements to evaluate greenhouse gas emissions at different scales in France, from local to regional. These measurements are made in the framework of the French greenhouse gases network operated by the RAMCES team. Three stations in France are equipped with gas chromatography measurement systems located at Gif-sur-Yvette, Trainou (Orléans forest) and on the summit of Puy-de-Dôme. They were optimized to measure continuously with high precision the main greenhouse gases : CO_2, CH_4, N_2O and SF_6. In July 2010, I installed the gas chromatograph at Puy-de-Dôme and the analysis of the past two years of measurements is presented here.

I used an approach with measurements of greenhouse gases and related trace gases to constrain the emissions of greenhouse gases at different scales. At a regional scale, I used the ^{222}Rn as an air mass tracer to quantify the monthly N_2O fluxes at Gif-sur-Yvette and Trainou. Annual N_2O emissions, derived from the atmospheric approach at Gif-sur-Yvette and Trainou are 0.34/0.51 and 0.52 g(N_2O) m^{-2} a^{-1}, respectively. I found a clear seasonal cycle of N_2O emissions with larger values in spring and summer, demonstrating the large contribution of agricultural emissions from fertilized soils. A correlation between annual N_2O fluxes and annual precipitations was observed at Gif-sur-Yvette.

At a local scale, I used carbon isotopes to estimate the fossil fuel CO_2 contribution. Measurements were performed during a campaign in winter 2010 in Paris. Atmospheric $^{14}CO_2$ measurements showed that 77 % of total CO_2 emissions are anthropogenic with a significant contribution of biospheric fluxes (23 %). Additionally, $^{13}CO_2$ analysis showed that natural gas and fuel combustion amounted to 70 % and 30 %, respectively, of fossil fuel emissions.

Keywords : atmospheric tracers, emission, ^{222}Rn, N_2O, CO_2 isotopes