HAL
open science

Estimation des flux de gaz à effet de serre à l'échelle régionale à partir de mesures atmosphériques

Cyril Messager

To cite this version:

Cyril Messager. Estimation des flux de gaz à effet de serre à l'échelle régionale à partir de mesures atmosphériques. Océan, Atmosphère. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2007. Français. NNT : . tel-00164720v1

HAL Id: tel-00164720

https://theses.hal.science/tel-00164720v1

Submitted on 23 Jul 2007 (v1), last revised 25 Oct 2007 (v3)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS 7 – DENIS DIDEROT

UFR CHIMIE

DOCTORAT

Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

CYRIL MESSAGER

Estimation des flux de gaz à effet de serre à l'échelle régionale à partir de mesures atmosphériques

Greenhouse gases regional fluxes estimated from atmospheric measurements

Soutenue le 09/07/2007 devant le jury composé de:

Jean-Louis Colin,	Président
Paolo Laj,	Rapporteur
Robert Delmas,	Rapporteur
Philippe Keckhut,	Examinateur
Jean-Pierre Fontelle,	Examinateur
Martina Schmidt,	Examinateur
Philippe Ciais,	Directeur de thèse

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

Unité mixte de recherche CEA - CNRS – UVSQ

Résumé

Au cours de ma thèse j'ai mis en place une station de mesure automatique des gaz à effet de serre à Trainou. Celle-ci est basée sur l'utilisation d'une tour de télécommunication de 200 mètres. Des lignes de prélèvement permettent de mesurer les concentrations atmosphériques à trois niveaux: 50, 100 et 180 mètres au-dessus du sol. L'analyse du CO_2 (ou CO), CH_4, N_2O et SF_6 est assurée par un instrument que j'ai développé. Il s'agit d'un chromatographe gazeux commercial que j'ai modifié pour atteindre une très haute précision. Les reproductibilités de l'instrument sont 0.06 ppm pour le CO_2, 1.4 ppb pour le CO, 0.7 ppb pour le CH_4, 0.2 ppb pour le N_2O et 0.05 ppt pour le SF_6. J'ai également mis au point une méthodologie permettant de calculer les émissions régionales de ces gaz indépendamment des modèles de transport. Les flux d'un composé sont déduits à partir des concentrations de ce composé et de celles du Radon-222. Le Radon est utilisé comme un traceur continental. Il permet de paramétrer le transport et la dilution des émissions de surface dans la couche limite. J'ai appliqué cette méthode à différentes régions. En utilisant les données de Gif-sur-Yvette entre 2002 et 2006, j'ai estimé les émissions de gaz à effet de serre de la région parisienne et de la France. Les émissions estimées pour la France sont respectivement: 4.3 ± 0.8 g CH_4 m^{-2} an^{-1} pour le CH_4, 0.4 ± 0.1 g N_2O m^{-2} an^{-1} pour le N_2O, 0.2 ± 0.1 10^{-3} g SF_6 m^{-2} an^{-1} pour le SF_6, et 0.5 ± 0.1 10^3 g C m^{-2} an^{-1} pour le CO_2. J'ai également appliqué cette méthode au site de Mace Head et j'ai estimé les émissions irlandaises et européennes. Pour l'Europe de l'ouest, les émissions estimées sur la période 1996-2004 sont: 11.9 ± 2.0 10^3 kg CH_4 km^{-2} an^{-1}, 520.2 ± 129.2 kg N_2O km^{-2} an^{-1}, 4.1 ± 1.5 10^6 kg CO_2 km^{-2} an^{-1}, et 12.8 ± 4.2 10^3 kg CO km^{-2} an^{-1}. Ces estimations ont été comparées à d'autres études et à différents inventaires d'émission.

Table des matières

Introduction 7

Chapitre I: Développement d'un système de mesure du CH_4, CO, CO_2, N_2O & SF_6 17

1. Description de l'instrument 18

1.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse 19
1.2. Système d'injection 20
1.3. Séparation et analyse 22
1.4. Automatisation de l'analyse 25
1.5. Calcul des concentrations de l'échantillon et stratégie de calibration 28

2. Caractérisation de l'instrument 32

2.1. Précision et fréquence de calibration 32
2.2. Bruit de l'instrument et sensibilité aux variations de température et de pression 35
2.3. Non-linéarité et influence du CO_2 sur la mesure du N_2O par ECD 38
2.3.1. Coélution du CO_2 avec le N_2O 38
2.3.2. Non linéarité du détecteur ECD 40

2. Comparaison à d'autres instruments 43

2.1. Comparaison au Loflo 43
2.2. Comparaison au CPG "MULTI" 45
2.3. Comparaison à l'institut Max Planck 47

3. Conclusion 48

CHAPITRE II: Préparation et mise en place d'une station automatique de mesure de gaz à effet de serre à Trainou (Loiret, France) 49

1. Description de la station 50

1.1. Choix du site 50
1.2. Déroulement de l'installation 51
1.3. Organisation de la station 52
1.4. Description de l'environnement de la station, des sources locales et des régimes de vents 54

2. Instrumentation 59

2.1. CARIBOU: l'analyseur CO_2 59
2.2. La mesure du Radon-222 63

3. Analyse des données à Trainou 70

3.1. Variabilités observées 70
3.2. Comparaison aux mesures aéroportées 72

4. Conclusion 73

CHAPITRE III: Estimation des émissions de CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 en Ile de France à partir des mesures atmosphériques de Gif-sur-Yvette 75

Introduction 76

1. Description du site et de l'instrumentation 77

2. Présentation des données 80

2.1. Variabilités observées 80
2.2. Variabilité synoptique en hiver et en été 88
2.3. Cycles diurnes moyens 92

3. Estimations des flux dans la région de Gif-sur-Yvette 95

3.1. Méthode radon 95
3.2. Méthode dite du bilan de la couche limite 96
3.3. Résultats: flux de GES influençant Gif-sur-Yvette 98
3.3.1. Flux de CH_4 102
3.3.2. Flux de N_2O 102
3.3.3. Flux de SF_6 103
3.3.4. Flux de CO_2 103
Conclusion 104

CHAPITRE IV: Estimation des flux à l'échelle régionale à partir des mesures continues à Mace Head, Irlande 107

1. Introduction 108
2. Article 111

Ten years of CO_2, CH_4, N_2O and CO regional fluxes inferred from atmospheric measurements at Mace Head, Ireland 112

Introduction 112
The Mace Head observations and measurement techniques 113
Data selection 114
Typical Irish & European events: case study 118
An event influenced by remote emissions (*i.e.* European) 118
An event influenced by Ireland+UK emissions (*i.e.* local) 118
Fluxes estimation method 119
Results and discussion 120
CH_4 121
N_2O 123
CO_2 124
CO 126
Fossil & Natural CO_2 126
Conclusions 127

Conclusion 147

Bibliographie 153

Annexes 165

Introduction

L'effet de serre est un phénomène naturel: des espèces traces présentes dans l'atmosphère piègent une partie du rayonnement infra rouge terrestre et le réémettent dans toutes les directions. Une partie de ce rayonnement est émis en direction du sol, ce qui tend à réchauffer l'atmosphère. Sans effet de serre, la température moyenne sur la Terre serait de -18°C. Cet effet est donc bénéfique à la vie telle que nous la connaissons, puisqu'il permet d'avoir une température moyenne de 15°C. Les principaux responsables de ce piégeage naturel du rayonnement infrarouge sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O).

Depuis le début de l'ère industrielle, les concentrations atmosphériques de CO_2, CH_4 et N_2O ont augmenté respectivement de 30, 150 et 15% (figure i.1, tableau i.1). Les émissions des gaz à effet de serre (GES) liées à l'utilisation de combustibles d'origine fossile (industrie, trafic, chauffage), à l'agriculture (riziculture, bétails, fertilisation) et à d'autres sources industrielles augmentent le forçage radiatif de la Terre. Les activités humaines depuis 1750 ont produit un forçage radiatif net de +1.6 W/m² (l'intervalle de confiance va de +0.6 à +2.4 W/m²). Cette valeur résulte de la contribution des GES estimée à +2.63 ±0.26 W/m², et à celle moins bien connue des aérosols qui on un effet radiatif direct (-0.9 à -0.1 W/m²) et indirect via l'albedo des nuages (-1.8 à -0.3 W m^{-2}). Ce forçage est supérieur d'un ordre de grandeur à celui des variations naturelles de radiation solaire [IPCC, 2007].

Parallèlement à l'augmentation des GES, on observe une augmentation des températures: au XXe siècle, la température moyenne globale à la surface s'est accrue d'environ 0,73°C. Il est aujourd'hui établi que l'augmentation de température observée est directement liée aux activités humaines depuis un siècle: "L'essentiel du réchauffement mesuré sur les 50 dernières années est lié à l'action de l'homme" [IPCC, 2007].

L'augmentation des GES dans l'atmosphère soulève des inquiétudes importantes du fait du rôle joué par ces gaz dans le bilan radiatif de la terre. Face à cette menace environnementale, les pays développés se sont mis d'accord en 1997 pour établir un plan de réduction des émissions de GES: c'est le Protocole de Kyoto.

Les gaz à effet de serre concernés par le protocole sont :

- le gaz carbonique ou dioxyde de carbone (CO_2), dont l'augmentation provient essentiellement de la combustion des énergies fossiles et de la déforestation. Environ la moitié de ces émissions est absorbée par les océans et la végétation.
- le méthane (CH_4) qui a pour origine principale les marécages, l'élevage des ruminants, la culture du riz, les décharges d'ordures ménagères, les exploitations pétrolières et gazières. Les principaux puits de CH_4 sont l'oxydation par le radical hydroxyle et la perte dans la stratosphère.
- le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux (N_2O) provient de sources naturelles comme la dénitrification dans les estuaires et les océans, et de sources anthropiques comme l'utilisation des engrais azotés ou certains procédés chimiques (*e.g.* production d'acide nitrique et adipique).
- les halocarbures (HFC et PFC) sont les gaz réfrigérants utilisés dans les systèmes de climatisation et la production de froid, les gaz propulseurs des aérosols.
- l'hexafluorure de soufre (SF_6) utilisé par exemple dans les transformateurs électriques.

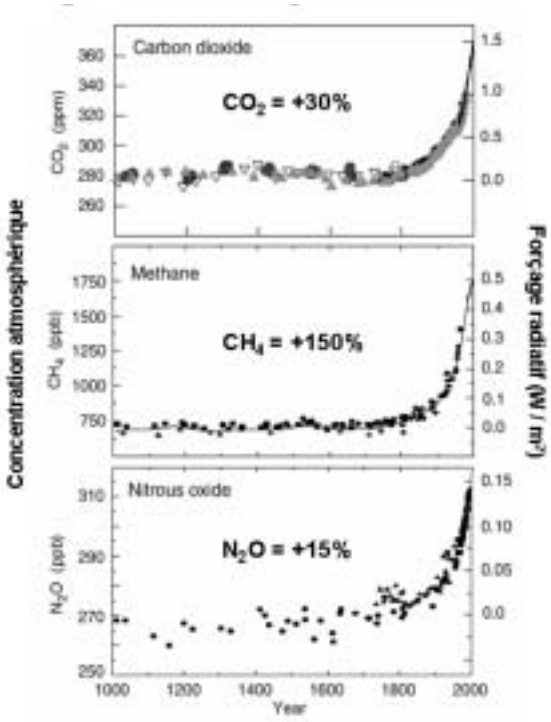


Figure i.1: *Concentrations atmosphériques de CO_2, CH_4 et N_2O sur les 1000 dernières années. Données issues des carottes de glaces provenant de différents sites en Antarctique et au Groenland, et de mesures atmosphériques directes pour les dernières décennies. Les relevés, sur de longues*

périodes, de l'évolution passée de la composition de l'atmosphère permettent de mieux connaître le contexte de l'influence des émissions anthropiques [IPCC, 2001].

Le tableau i.1 présente les abondances, durée de vie, pouvoir de réchauffement global et émissions du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6.

Espèce		CO_2	CH_4	N_2O	SF_6
Abondances	2005	379 ppm	1775 ppb	319 ppb	5.6 ppt
	1750	280 ppm	700 ppb	270 ppb	0 ppt
Tendance *(2000-2005)*		1.9 ppm/an	0.2 ppb/an	0.8 ppb/an	0.24 ppt/an
Durée de vie	(ans)	100	12	120	3200
PRG 100-an		1	23	296	22200
Emissions nettes totales		7.2 PgC/an *2000-2005*	582 $TgCH_4$/an *2000-2004*	17.7 TgN/an *90's*	5.2 kT/an *2000**
Puits total		3.1 PgC/an *2000-2005*	581 $TgCH_4$/an *2000-2004*	~12.5 TgN/an	~0

Tableau i.1: Abondances, durée de vie, émissions et puits nets de quatre des principaux gaz à effet de serre [IPCC, 2007] (ppm = part per million = 10^{-6}, ppb = part per billion = 10^{-9}, ppt = part per trillion = 10^{-12}, Tg = tera grammes = 10^{12} grammes, Pg = peta grammes = 10^{15} grammes, PRG 100-an = Pouvoir de Réchauffement Global calculé par rapport au CO_2 sur une période de 100 ans).: La source de SF_6 est une estimation pour l'année 2000 de EDGAR32.*

Les pays signataires, dits "de l'Annexe 1" (les pays développés ou en transition vers une économie de marché), ont accepté globalement de réduire de 5,5% leurs émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990. A la suite de cet engagement, l'Union Européenne a estimé nécessaire de procéder à une répartition de la charge de cet objectif entre les quinze États membres. A l'horizon 2008-2012, la France devra donc stabiliser ses émissions de gaz à effet de serre à leur niveau de 1990. En novembre 2004, la Russie a ratifié le Protocole de Kyoto. Les États-Unis, qui à eux seuls émettent 30 à 35% du total des gaz à effet de serre, ont décidé en 2001 de ne pas le ratifier (de nombreux Etats ont cependant entamé des actions explicites de réduction de leurs émissions). La mise en œuvre du protocole est désormais effective depuis le 16 février 2005.

L'une des difficultés majeure de la mise en place d'un tel protocole est de disposer d'une méthode de vérification fiable et indépendante des émissions de chaque pays. Il existe aussi un autre défi: séparer les contributions anthropiques et naturelles des émissions totales, et relier les mesures de réduction des émissions aux observations du taux de croissance

atmosphérique de GES. A ce jour, seuls les inventaires d'émissions sont pris en compte pour estimer les bilans nationaux. Ces inventaires sont fournis par les états sans moyen de vérification indépendant.

Les émissions régionales peuvent être estimées à partir de deux types d'approches, dites montantes (*bottom-up*) et descendantes (*top-down*). La première approche consiste à extrapoler par des modèles les mesures locales. On estime par exemple les flux anthropiques en utilisant des méthodes statistiques ou à l'aide de modèles représentant les processus d'émission. Par exemple, si on connaît la consommation d'énergie d'une région et les facteurs d'émission, on peut estimer les émissions de GES anthropiques associées [Olivier *et al.*, 1996]. Les incertitudes liées à cette méthodologie restent cependant importantes: 20% pour le CO_2, 50% pour le CH_4 et 100% pour le N_2O [Olivier *et al.*, 1999]. En effet, si la consommation annuelle d'énergies fossiles est bien connue, la répartition spatio-temporelle des émissions est plus incertaine. A l'heure actuelle un effort est fait pour tenter de diminuer ces incertitudes, mais cette tache s'avère très difficile. On mesure aussi les flux d'une forêt et on en déduit les flux d'une région plus grande (pays, continent). Mais ces mesures ont une représentativité locale et les flux déduits ne sont pas forcément corrects. En effet, sur les continents, la très grande hétérogénéité spatio-temporelle de la biosphère rend difficile l'extrapolation de mesures ponctuelles de flux à des grandes régions. Par exemple, une tour de flux au milieu d'une forêt représentera au mieux une surface de 1 km².

Les mesures atmosphériques des gaz à effet de serre peuvent permettre d'estimer les émissions régionales. En effet, les mesures de GES effectuées en un site reflètent la distribution spatiale des flux, intégrée par la circulation des masses d'air. Moyennant l'utilisation d'un modèle de transport, il est possible de relier les concentrations atmosphériques aux flux de surface [Fan *et al.*, 1998; Bousquet *et al.*, 1999; Rayner *et al.*, 1999]. Des résultats importants ont été obtenus ces dernières années pour la détermination des flux et de leurs tendances à l'échelle continentale [Gurney *et al.*, 2002; Bousquet *et al.*, 2006]. Cependant, la répartition régionale des sources et des puits issue de l'inversion reste très incertaine [Peylin et al. 2002]. Ceci provient de plusieurs sources d'erreur: la faible densité du réseau de mesure, en particulier au-dessus des continents [Fan *et al.*, 1998]; et les erreurs liées à la simulation imparfaite du transport atmosphérique. Le projet TransCom tente de quantifier ces sources erreurs en comparant les résultats d'inversion obtenus avec plusieurs modèles de transport et plusieurs configurations de réseaux de mesure [Gurney *et al.*, 2002;

Baker *et al.*, 2006]. A noter que l'erreur associée aux incertitudes de mesure est faible comparativement à ces deux autres sources d'erreur.

Il existe des méthodes basées sur l'analyse des concentrations atmosphériques qui permettent de s'affranchir de la modélisation explicite du transport atmosphérique: la "méthode radon" par exemple. Celle-ci consiste à utiliser les variations synoptiques d'un composé x et celles du ^{222}Rn (analyse des corrélations entre le gaz étudié et le Radon, utilisé comme traceur de la circulation atmosphérique) [Gaudry *et al.*, 1990; Schmidt *et al.*, 1996; Biraud *et al.*, 2000; Biraud *et al.*, 2002]. Une autre méthode consiste à utiliser les variations de la hauteur de couche limite et les concentrations dans et au dehors de la couche limite (la couche de mélange étant considérée comme un intégrateur naturel des flux de surface dans la colonne d'air) [Raupach *et al.*, 1992]. Ces méthodes sont relativement simples à mettre en œuvre. Cependant, tout comme les méthodes basées sur les inventaires ou les inversions atmosphériques, elles font un certain nombre d'approximations. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact des approximations de chaque méthode sur les résultats.

L'essentiel des connaissances sur les cycles biogéochimiques des gaz à effet de serre acquises ces dernières décennies, sont basées sur le suivi à long terme de leur concentration atmosphérique. Les premières mesures systématiques à haute précision ont commencé dans les années 60: à Mauna Loa et au Pôle Sud [Keeling, 1960]. Puis, dans les années 80 on a mis en place des stations marines comme Mace Head en Irlande (MHD). Ces stations étaient choisies pour suivre les concentrations de fond. Il y a quelques années, très peu de stations étaient installées sous le vent des sources continentales à cause de la difficulté à interpréter les variations enregistrées dans ce type de site. Aujourd'hui, on sait que pour quantifier les flux à l'échelle régionale, il est indispensable de développer le réseau de mesure [Bakwin *et al.*, 1995; Fan *et al.*, 1998]. Ainsi, depuis une dizaine d'années, on installe des stations en milieu continental. La figure i.2 représente le réseau de mesures des GES en Europe tel qu'il était en 1995 et tel qu'il est aujourd'hui. Le réseau européen est composé de sites de prélèvement hebdomadaires (représentés par des cercles), de sites de mesures aéroportées (représentés par des étoiles), de sites de mesure en continu basés sur des tours (représentés par des triangles) et enfin de sites de mesures continues à la surface (représentés par des carrés). Les sites marqués par des symboles rouges représentent ceux gérés par l'équipe RAMCES (Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre) du LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, http://www-lsce.cea.fr/). On remarque qu'il y a eu

une importante densification du réseau ces dix dernières années. Cette partie du globe est l'une des plus couvertes par les stations *in-situ*.

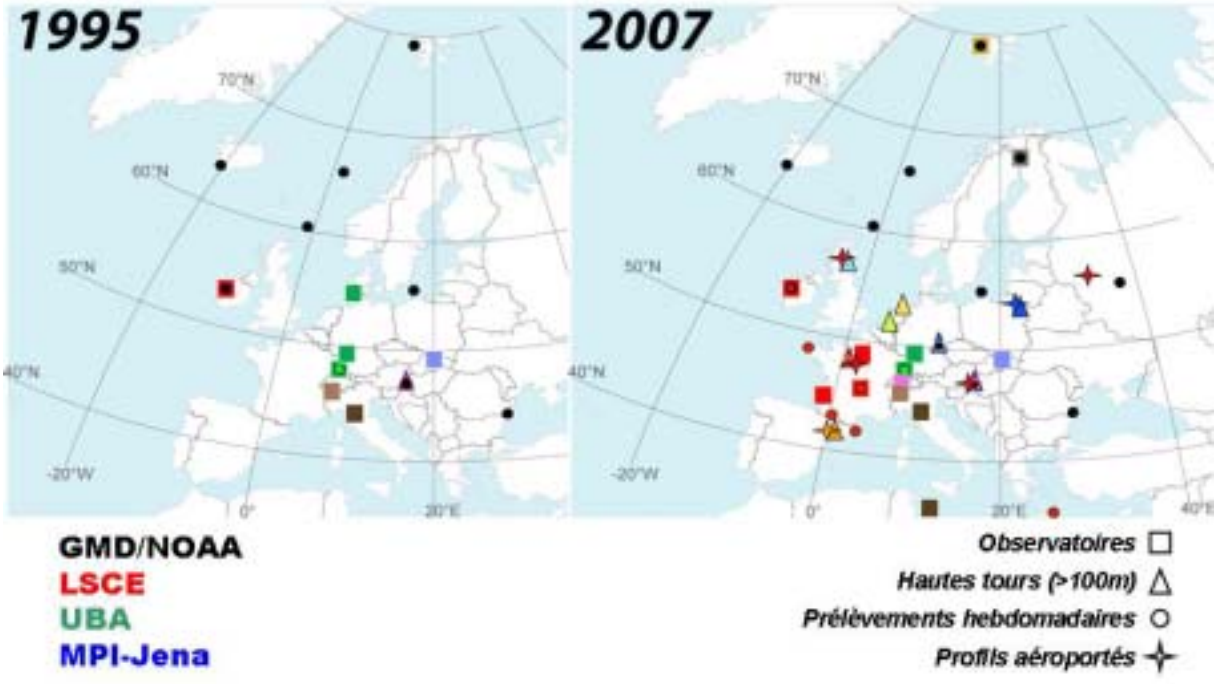


Figure i.2: Réseau de suivi de gaz à effet de serre Européen en 1995 et 2007.

Les prélèvements hebdomadaires d'échantillons sont relativement simples à mettre en place, mais ils ne permettent pas d'accéder à toute la variabilité des GES. Le développement de sites de mesures en continu est donc nécessaire en milieu continental. En effet, les concentrations de GES varient très fortement à l'échelle de quelques heures ou de quelques jours (figure i.3). Ces variabilités à court terme, créés principalement par le transport atmosphérique, sont nettement supérieures à celles enregistrées dans des stations océaniques. Elles résultent de la variabilité spatio-temporelle des flux biosphériques et anthropiques, ainsi que de la variabilité de la dilution verticale des concentrations sur les continents. En effet, le sommet de la couche limite atmosphérique (CLA) agit comme un couvercle qui concentre les GES émis à la surface. Sur les continents, la hauteur de la CLA a une très forte dynamique diurne et saisonnière. Elle oscille entre une altitude de quelques dizaines à quelques milliers de mètres. La CLA nocturne est très peu développée et stable (généralement inférieure à 500m). Les GES (émis à la surface) s'accumulent donc fortement près du sol pendant la nuit. Une mesure de nuit est donc davantage influencée par les sources relativement proches du site de mesure. A l'inverse, les concentrations atmosphériques mesurées en milieu d'après-midi intègrent les contributions de sources sur une région plus grande.

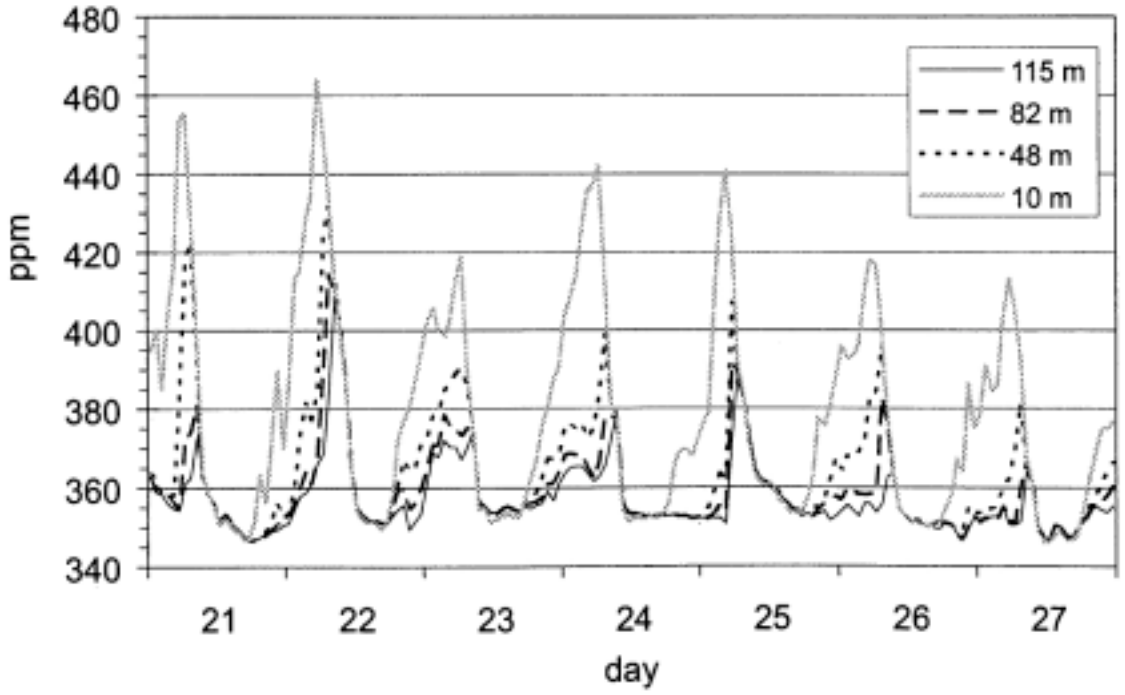


Figure i.3: Mesure du CO_2 à différents niveaux de la tour de Hegyhàtsàl (Hongrie) du 21 au 27 août 1996 [Haszpra et al., 2001].

Plusieurs stratégies sont envisageables pour disposer de mesures relativement peu perturbées par les sources locales, et avoir des mesures représentatives de l'échelle régionale (pour laquelle nous cherchons à quantifier les flux). Par exemple, on peut installer des stations au sommet de montagnes, on échantillonne ainsi directement la troposphère libre [Schmidt *et al.*, 2003]. Cependant, ces mesures sont difficiles à interpréter avec les modèles inverses, et on risque aussi de perdre le signal atmosphérique engendré par les sources régionales. En effet, dans le cas d'un site de montagne, les modèles de transport ont du mal à modéliser la circulation des masses d'air à cause de la topographie. On peut également utiliser des mesures aéroportées [Levin *et al.*, 2002; Ramonet *et al.*, 2002]. Mais la fréquence des vols reste très limitée. L'approche la plus prometteuse semble être l'utilisation de tours de grande hauteur (>100m), utilisées habituellement pour les télécommunications [Bakwin *et al.*, 1998; Haszpra *et al.*, 2001]. Celles-ci permettent de faire (sur un terrain plat) des mesures en continu tout en réduisant l'influence des sources locales. Gloor *et al.* [2001] ont montré que l'apport d'une station de mesure continue basée sur une tour de grande hauteur pouvait être considérable pour la régionalisation des flux. Cette étude est basée sur l'analyse des mesures effectuées à partir d'une tour de transmission de télévision du Wisconsin, Etats-Unis [Bakwin *et al.*, 1995]. En utilisant un modèle de rétro-trajectoires, ils ont pu calculer que la zone pour laquelle les

flux contribuent de façon significative à la variabilité observée pouvait s'étendre sur une surface de l'ordre de 10^6 km².

Sur la figure i.4, on peut voir à titre d'exemple la région d'influence d'une station du centre de la France basée sur une tour, à 10 et 180 mètres. Il s'agit de la contribution relative de chaque pixel (6'x6') aux concentrations moyennes annuelles observées depuis la tour à ces deux niveaux. On considère que l'émission de chaque pixel est identique. Le modèle COMET est utilisé pour simuler le transport atmosphérique. En comparant les deux hauteurs, on remarque que les plus fortes contributions (>20%) couvrent des zones plus étendues à 10 qu'à 180 mètres. Au contraire, les zones avec une contribution faible (<1%) sont plus vastes à 180 mètres. L'influence des sources locales est donc plus importante à 10 mètres. A 180 mètres, les mesures sont représentatives d'une surface plus importante (continentale) et sont moins influencées par les flux locaux. En utilisant différents niveaux de mesure, on peut donc séparer les différentes contributions (locale, régionale, continentale).

De plus, en échantillonnant les masses d'air à plusieurs hauteurs, on a accès aux gradients de concentrations verticaux. Les données continues de ces différents niveaux pourront servir à la validation du transport vertical dans les modèles. Ainsi, ils permettraient de contraindre plus strictement les modèles d'inversions et d'avoir une estimation des flux de gaz à effet de serre à l'échelle régionale plus précise. Les incertitudes sur les flux d'émission issus de l'inversion pourraient être grandement diminuées par l'utilisation de stations de mesures basées sur ce type de tour.

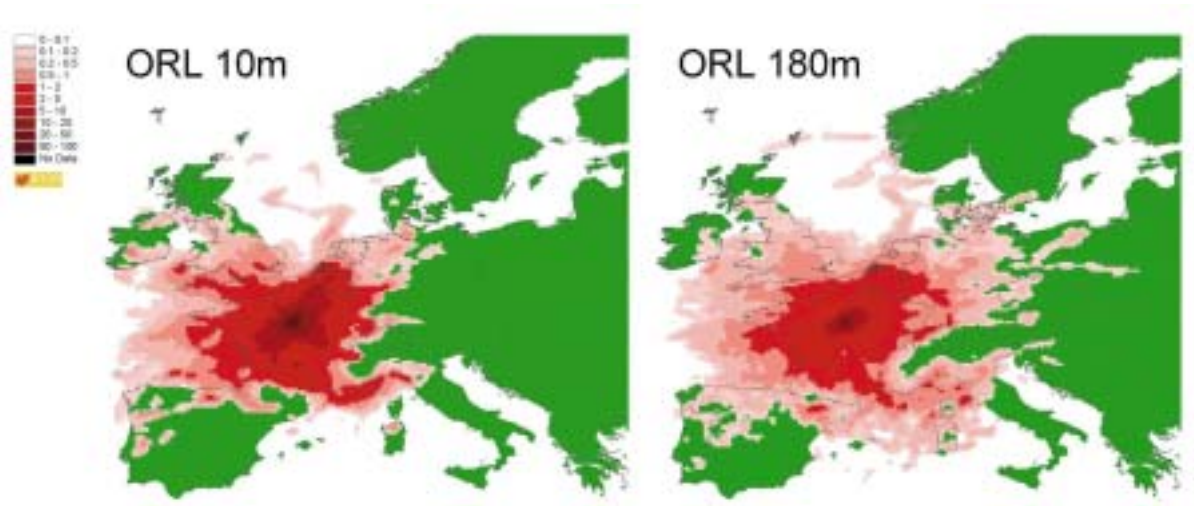


Figure i.4: Zone d'influence moyenne pour l'année 2005 à 10 et 180m pour les concentrations annuelles de la station de Trainou (45) calculée avec le modèle COMET [Vermeulen, com. pers.].

Etant donné l'intérêt de sites de mesures basés sur des tours, les projets Européens CarboEurope IP (http://www.carboeurope.org/) et CHIOTTO (Continuous HIgh-precisiOn Tall Tower Observations of green house gases, http://www.chiotto.org/) proposent d'établir un réseau d'une dizaine de tours de grande hauteur réparties en Europe [Vermeulen *et al.*, 2005]. Ces tours complèteront le réseau existant de stations côtières, de montagne et de mesures aéroportées.

Un des objectifs de ma thèse est d'instrumenter une tour de 200 m de hauteur à Trainou, près d'Orléans, pour mesurer les concentrations de CO_2, CO, CH_4, N_2O, SF_6 et ^{222}Rn. La tour de Trainou a été choisie car elle est à proximité du site où ont déjà lieu les profils aéroportés depuis 1996 (figure i.2). La colonne d'air est donc échantillonnée entre 0 et 3000 mètres d'altitude. De plus, les mesures continues à Trainou sont complétées par des prélèvements hebdomadaires de flacons. Ceux-ci permettent de vérifier les mesures continues et d'analyser les rapports isotopiques du carbone. L'analyse des rapports isotopiques du carbone permet de séparer les contributions de différentes sources (biogéniques, anthropiques) [Zondervan *et al.*, 1996; Hiroshi *et al.*, 2002].

Les concentrations mesurées permettront ensuite d'estimer les flux régionaux des principaux GES par des méthodes indépendantes de la modélisation. Cependant, les délais d'installation de la tour de Trainou ne m'ont pas permis d'effectuer cette étude avant la fin de ma thèse.

Le manuscrit de thèse en divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, je présente l'instrument de mesure que j'ai développé au cours de ma première année de thèse. Il s'agit d'un chromatographe en phase gazeuse qui permet d'atteindre une précision très élevée (au niveau des meilleurs standards internationaux). Celui-ci permet de mesurer en continu, et de façon automatique, les espèces suivantes: CO, CO_2, CH_4, N_2O et SF_6.

Ensuite, dans le deuxième chapitre, je décris la station de mesure que nous avons installé à la tour de Trainou au cours de l'été 2006. Je présente tout d'abord l'architecture de la station, puis son environnement et l'instrumentation mise en place.

Dans le troisième chapitre, je présente l'analyse des données de Gif-sur-Yvette, qui m'ont permis d'estimer les émissions régionales des GES, que je compare aux inventaires d'émissions.

Enfin, dans le dernier chapitre, j'applique une méthode qui utilise les mesures du Radon-222 à Mace Head pour estimer les flux irlandais et européens des principaux GES.

CHAPITRE I: DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME DE MESURE DU CH_4, CO, CO_2, N_2O & SF_6

1. Description de l'instrument

Le système de mesures continues des principaux gaz à effet de serre que j'ai mis au point (figure I.1) est basé sur un chromatographe gazeux commercial (Agilent Technologies 6890N). Je l'ai modifié et optimisé pour atteindre les précisions requises pour une intégration de ces mesures au réseau de mesure global (cf. tableau I.6). Les modifications du système s'inspirent de celles de l'instrument installé au LSCE pour l'analyse d'échantillons d'air du réseau RAMCES [Worthy *et al.*, 1999; Pépin *et al.*, 2001; Valant *et al.*, 2005; Yver, 2006].

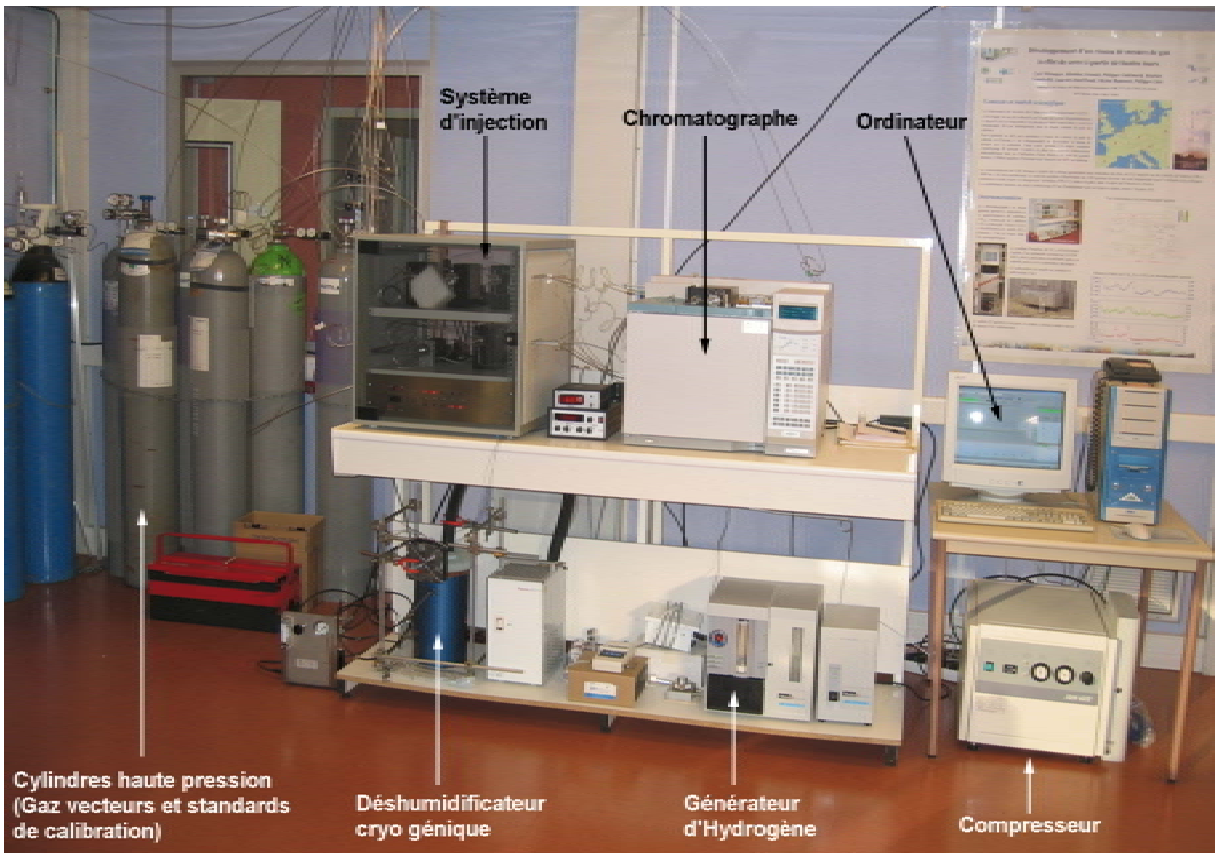


Figure I.1: Vue d'ensemble du système chromatographique que j'ai développé.

Le développement d'un tel système est un travail long (environ un an). Il s'est fait en plusieurs étapes: détermination du cahier des charges, choix technologiques et architecture du système, gestion des commandes, montage et câblage de l'instrument, mise au point et automatisation de l'analyse, détermination du protocole de calibration et de maintenance.

Les choix technologiques et les modifications ont fait l'objet de discussions dans le cadre du projet européen CHIOTTO lors de la réunion du groupe de travail d'harmonisation qui s'est

tenue à Paris en 2003. Le projet repose sur l'utilisation de tours de grande hauteur (>150m) pour le suivi des principaux gaz à effet de serre en Europe. Le but de cette réunion était de définir une instrumentation la plus standardisée, performante et robuste possible. Un aspect important du projet est la mise en place de calibrations et intercomparaisons de haute qualité, ainsi qu'un système de transmission en temps quasi réel des données des tours.

Le fonctionnement du chromatographe que j'ai mis au point est automatique et permet d'analyser les teneurs en CH_4, CO (ou CO_2), N_2O et SF_6 dans des cylindres haute pression ou de l'air ambiant.

1.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique pour l'analyse de gaz traces contenus dans un échantillon d'air. En effet, le chromatographe en phase gazeuse (CPG) permet de séparer les différents constituants recherchés de l'échantillon gazeux, et d'éliminer les composés qui gêneraient leur analyse.

L'échantillon est injecté dans une colonne remplie avec de la silice et dans laquelle les molécules sont alternativement adsorbées et désorbées. L'air est ensuite distribué entre les phases stationnaire et mobile. Le débit de gaz vecteur étant constant, l'équilibre entre les phases est donc déplacé et les molécules adsorbées sur la phase stationnaire passent dans la phase mobile. Le mélange est ainsi séparé selon la volatilité et la polarité des composés qui entrent dans le détecteur à des temps différents.

Le CPG développé pour le projet CHIOTTO possède deux détecteurs: un détecteur à capture d'électrons (µECD) pour l'analyse du N_2O et du SF_6, et un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour l'analyse du CH_4, du CO et du CO_2. Pour ces deux dernières espèces, on utilise un catalyseur en Nickel pour les convertir d'abord en CH_4 avant de les envoyer vers le FID. Le principe de fonctionnement de ces détecteurs sera détaillé par la suite.

La concentration des échantillons analysés est déterminée en comparant le signal produit par le détecteur à ceux produits par des mélanges gazeux de concentrations connues (gaz de calibration).

J'ai mis au point deux méthodes d'analyse : la première permet l'analyse simultanée du CH_4, CO, N_2O et SF_6, et l'autre celle du CH_4, CO_2, N_2O et SF_6. Pour passer de la première à la

deuxième, il suffit de changer le type de colonne utilisée, de court-circuiter une vanne (#2 sur la figure I.2) et de modifier les paramètres d'analyse et d'intégration.

1.2. Système d'injection

L'air ambiant est dans un premier temps déshydraté par un piège cryogénique (figure I.1). Il s'agit d'un piège en verre du type colonne vigreux plongeant dans un bain d'éthanol maintenu à -60°C par un réfrigérant immergé Thermo NESLAB® CC-65 (*cf.* annexe 6). Il est important de se débarrasser des molécules d'eau avant l'injection car celles-ci perturbent la mesure. Le piège est monté en surpression, afin de se prémunir de contaminations éventuelles par l'air du local d'analyse en cas de fuite. Une partie de l'air à analyser est débarrassée des plus grosses particules grâce à un filtre Swagelok® de 7 µm, puis envoyée vers la vanne de sélection de mon système d'injection (il s'agit d'une vanne multiposition micro-électrique 16 voies VALCO®, la vanne #7 sur la figure I.2). L'excédent d'air est rejeté dans la pièce. La vanne (#7) permet de sélectionner le gaz à analyser parmi les gaz de calibration et les voies d'air ambiant.

L'air sec provenant de la vanne de sélection #7 est ensuite envoyé vers les boucles d'injections à un débit de 200 mL/min pour les rincer avec le gaz à analyser. On rince les boucles pendant 45 secondes, on fait donc passer un volume théorique de 150 mL de gaz, soit 6 fois le volume des boucles (25 mL). On utilise le régulateur électronique de pression du CPG (Electronic Pressure Controler, AUX.5), pour fixer ce débit de rinçage.

On laisse ensuite la pression à l'intérieur des boucles s'équilibrer avec la pression atmosphérique avant d'injecter le contenu des boucles dans les colonnes en faisant tourner les vannes #1a et #1b (vannes standard électrique deux positions VALCO® pilotées en parallèle). On s'assure ainsi d'injecter les échantillons et les standards avec une pression équivalente (on considère que la variation de pression atmosphérique est négligeable entre deux injections, *i.e.* 30 minutes). Les gaz vecteurs en surpression viennent alors pousser l'échantillon à analyser vers les colonnes. Le gaz vecteur choisi est différent suivant le détecteur, on utilise de l'azote 5.0 (pureté ≥ 99.999 % vol) avec le FID et un mélange de 5% de méthane dans de l'argon avec le µECD. Ces gaz sont purifiés par des filtres AERONEX® GateKeeper 35KF à 99.9999999 %, les traces de contaminations (CO, CO_2, H_2O, NMHC) sont inférieures à 1 ppb en sortie.

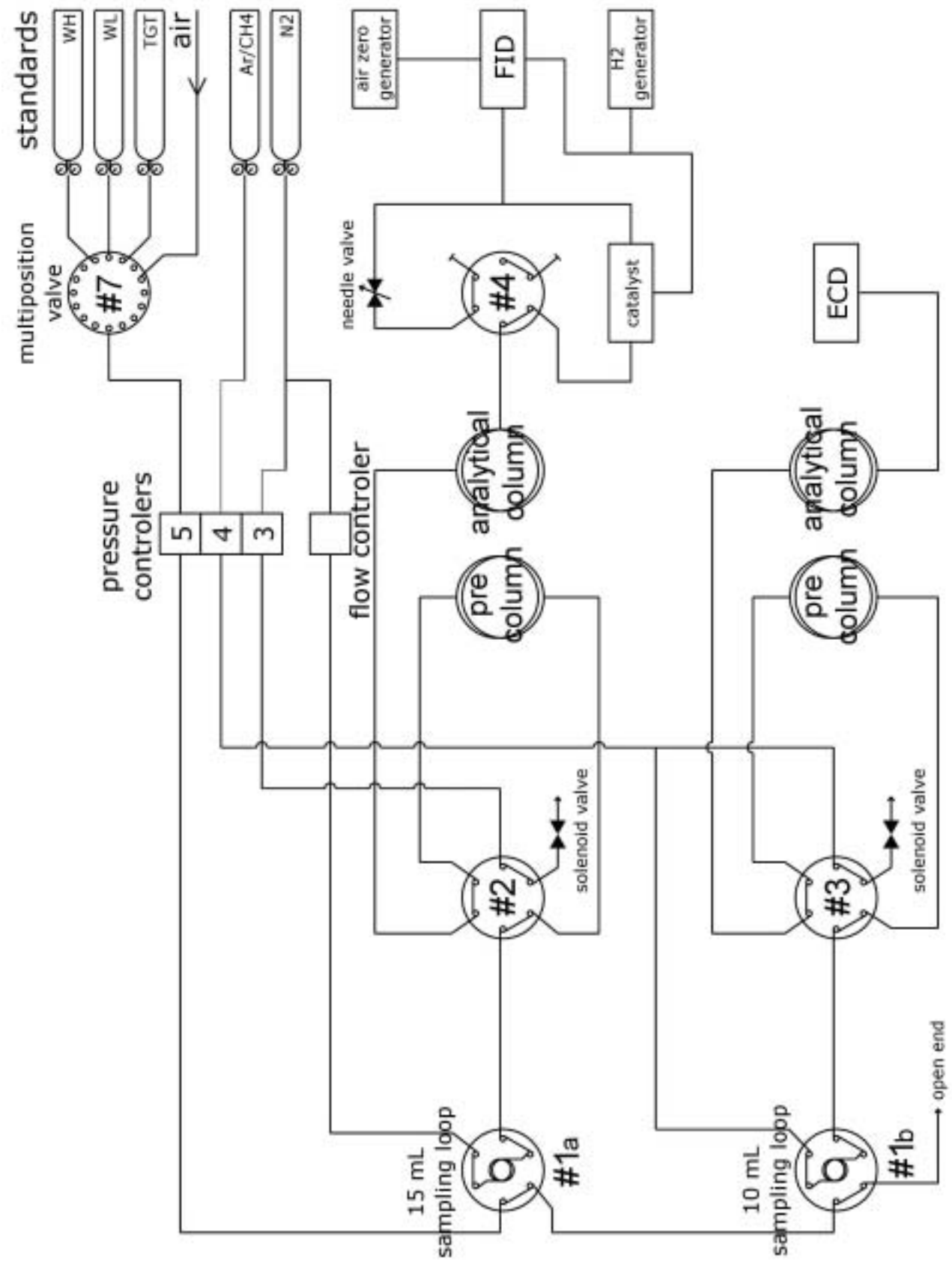


Figure I.2: *Vue schématique du système chromatographique mis au point pour l'analyse du CO, CH_4, N_2O et SF_6.*

Les perturbations électriques créées par la proximité d'équipements électriques de puissance sur les transmissions de données de niveaux faibles peuvent créer un dysfonctionnement (bruit, perturbation des systèmes de régulation, …) et obligent à s'en prémunir. Les sources sont multiples: radioélectriques, GSM, moteurs électriques, appareillage, ordinateurs, tubes fluorescents... C'est dans ce but que j'ai monté tous les composants du système d'injection dans une baie métallique en prenant soin de séparer et blinder les câbles véhiculant des signaux différents (et en les raccordant à la masse des deux côtés). On s'assure ainsi d'avoir un montage équipotentiel et une bonne compatibilité électromagnétique du système (CEM).

1.3. Séparation et analyse

Pour séparer les différentes espèces, on utilise des colonnes chromatographiques remplies avec un tamis moléculaire. Ce type de colonne permet d'avoir une sensibilité accrue et une durée de vie plus longue par rapport à d'autres types de colonnes comme les colonnes capillaires par exemple.

J'utilise deux colonnes en série avec chaque détecteur. La première colonne est appelée "pré" colonne et peut être rincée en sens inverse par le gaz vecteur. Ceci permet de piéger les espèces lourdes et de s'en débarrasser avant qu'elles ne puissent atteindre le détecteur. On diminue ainsi le niveau du bruit de fond. La deuxième colonne est appelée "analytique", elle permet de séparer les espèces à analyser. Pour l'analyse du CO et du CH_4, on utilise une Molsieve-5A en série avec une Unibeads-1S. Pour le N_2O et le SF_6, on utilise deux colonnes Hayesep-Q. Pour l'analyse du CO_2 et du CH_4, on utilise uniquement une colonne (analytique) Hayesep-Q. Les différents paramètres du système sont résumés dans le tableau I.1.

A la sortie des colonnes analytiques, les espèces sont dirigées vers les détecteurs. Le CO_2, CO et CH_4 sont détectés par un FID. Il s'agit d'une flamme alimentée par du di-hydrogène et de l'air purifié brûlant en permanence entre deux électrodes. Lorsqu'une espèce réactive passe à travers la flamme (par exemple le méthane), elle est instantanément ionisée. L'intensité du courant est proportionnelle à la quantité de méthane brûlée. Tant qu'il n'y a que de l'azote qui arrive au détecteur, le courant ionique résiduel est faible et correspond à la ligne de base du chromatogramme. Il suffit de mesurer et d'enregistrer les variations d'intensité aux bornes des électrodes collectrices pour avoir le chromatogramme (figure I.3).

	CO et CH_4	**CO_2 et CH_4**	**N_2O et SF_6**
Température	80 °C	80 °C	80 °C
Boucles d'injection	Volume: 15 mL Débit: 200 mL/min	même boucle	Volume: 10 mL Débit: 200 mL/min
Gaz vecteur	Type: azote 5.0 Débit: 55 mL/min (Rinçage pré-colonne: 150 mL/min)	même gaz Débit: 50 mL/min pas de rinçage	Type: Ar/CH_4 à 5% qualité ECD Débit: 40 mL/min (Rinçage pré-colonne: 55 mL/min)
Colonnes	Pré-colonne: 4'x1/8" SS, Molsieve-5A 60-80 mesh Colonne analytique: 4'x1/8" SS, Unibeads-1S 60-80 mesh	Colonne analytique: 12'x3/16" SS, Hayesep-Q 80-100 mesh	Pré-colonne: 4'x3/16" SS, Hayesep-Q 80-100 mesh Colonne analytique: 6'x3/16" SS, Hayesep-Q 80-100 mesh
Détecteurs	FID: 300 °C Débit H_2: 50 mL/min Débit d'air: 250 mL/min Catalyseur: 390 °C	FID: 300 °C Débit H_2: 50.0 mL/min Débit d'air: 400.0 mL/min Catalyseur: 390 °C	µECD: 395 °C

Tableau I.1: Paramètres du CPG pour l'analyse du CO, CH_4, CO_2, N_2O et SF_6. Note: mesh = "taille du tamis", 60-80 mesh = 180-250 µm et 80-100 mesh = 150-180 µm.

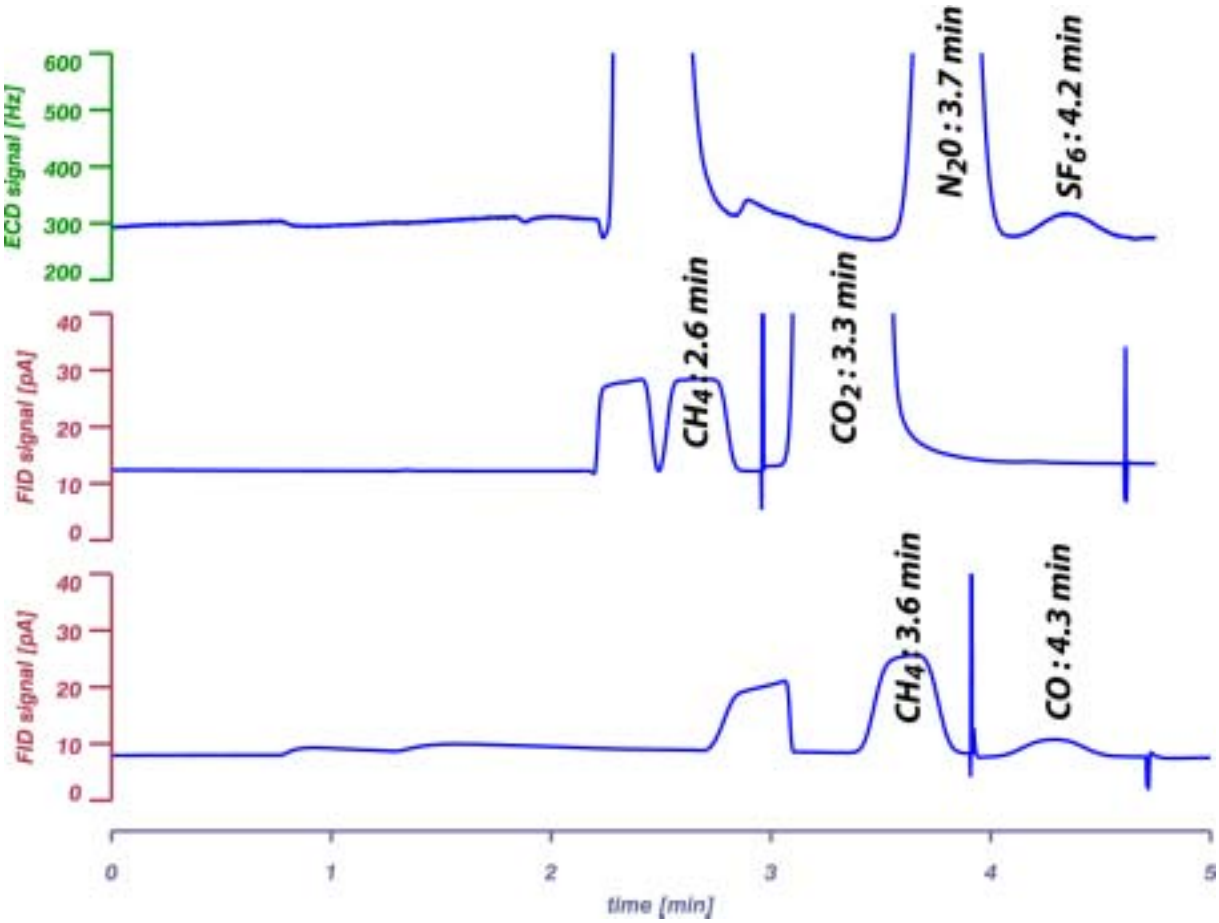


Figure I.3: Chromatogrammes typiques lors de l'analyse du N_2O & SF_6, CH_4 & CO_2, CH_4 & CO.

Le CO_2 et le CO sont inertes dans une flamme et ne peuvent pas être détectés directement par le FID. On utilise donc un catalyseur en nickel avant le détecteur pour les convertir en CH_4 selon les réactions:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

et

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Le rendement de conversion est d'environ 95%. Une fois converties en méthane, les molécules de CO et de CO_2 sont alors mesurées par le FID.

Le N_2O et le SF_6 sont quant à eux, mesurés à l'aide d'un µECD. Il s'agit d'une cellule plaquée avec du ^{63}Ni (un isotope radioactif qui émet des particules β) se trouvant entre deux électrodes. Les particules β viennent percuter les molécules du gaz vecteur et produisent ainsi des électrons libres (chaque particule β produit environ 100 électrons). Le courant mesuré entre les électrodes correspond au niveau de référence. Quand une espèce électro-acceptrice

entre dans la cellule, elle capture des électrons pour former des ions négatifs. La tension aux bornes de la cellule est pulsée pour collecter les électrons restants, ceci n'affecte pas les gros ions négatifs qui sortent de la cellule avec le gaz vecteur. Le courant de cellule est alors comparé au courant de référence. La fréquence de pulsation est ajustée pour maintenir un courant de cellule constant. Plus il y a d'électrons libres et moins on doit augmenter cette fréquence. Ainsi, lorsqu'une espèce électrophile passe à travers la cellule, la fréquence de pulsation augmente [Connor, 1980]. L'enregistrement de cette fréquence correspond au chromatogramme (figure I.3).

1.4. Automatisation de l'analyse

L'analyse est automatisée, et entièrement gérée par un ordinateur dédié. Cet ordinateur permet de piloter l'instrument, de faire l'acquisition et le traitement du signal. Les actions de l'opérateur pour faire fonctionner le système sont limitées: programmer les séquences d'analyse et de calibration, et faire les opérations de maintenance usuelles (veiller à avoir un niveau suffisant pour les différents fluides, changer le piège cryogénique et les filtres lorsque c'est nécessaire, *cf.* tableau I.4).

L'instrument est connecté à l'ordinateur par un câble RJ45 via une carte ethernet. La connectique entre le CPG et le système d'injection a dû être modifiée pour l'adapter à nos besoins et pouvoir ainsi contrôler six vannes en temps réel. Le module de contrôle de la vanne multi-position #7 est relié au CPG par les entrées "external event" et "BCD" du CPG. Les vannes 1 à 4 (pilotées par des relais) sont connectées au système de vannes internes du CPG que j'ai externalisé via un connecteur DB9.

J’utilise le planificateur de tache de Windows et le logiciel Agilent CHEMSTATION® (revision A.09.03) pour programmer chaque séquence d'analyse. L'intégration des pics est automatisée et pour chaque injection, les résultats sont archivés dans un fichier report.txt (*cf.* annexe 1).

J'ai pu déterminer les paramètres d'intégration optimaux par une série de tests et d'essais. En faisant varier les paramètres un à un (début et fin de l'intégration, niveau de base, pente minimum), j'ai d'abord contrôlé visuellement l'intégration du chromatogramme (en vérifiant que tout le pic est intégré, sans intégrer d'autres pics ou du bruit). J'ai sélectionné ensuite les

valeurs des paramètres qui maximisent la reproductibilité. Les paramètres d'intégration ainsi qu'un exemple de chromatogrammes intégrés sont donnés dans les annexes 2 et 3.

Les données de la journée sont sauvegardées sur un disque distant et l'ordinateur est automatiquement re-synchronisé de façon quotidienne par rapport au temps atomique international.

Le déroulement de chaque méthode d'analyse dure moins de 5 minutes et est détaillé respectivement dans les tableaux I.2 et I.3 pour l'analyse du CO, CH_4, N_2O, SF_6 et du CO_2, CH_4, N_2O, SF_6.

Analyse du CO, CH_4, N_2O et SF_6			
Temps	***Paramètre***	***Valeur***	***Commentaire***
0.00	Aux 3	33.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: azote
0.00	Aux 4	30.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: mélange Ar/CH4
0.00	Aux 5	2.3 psi	consigne de pression de l'échantillon
0.00	Valve 1	On	Rinçage des boucles d'injection
0.00	Valve 2	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne Molsieve
0.00	Valve 3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne Hayesep
0.00	Valve 4	On	envoi de la sortie de colonne au FID: catalyseur OFF
0.00	Multi-Valve	1	sélection de la voie à analyser (dans ce cas voie 1)
0.75	Aux 5	0.0 psi	on arrête le rinçage des boucles d'injection
0.75	Valve 2	Off	on stoppe le rinçage de la pré-colonne Molsieve
0.75	Valve 3	Off	on stoppe le rinçage de la pré-colonne Hayesep
1.25	Valve 1	Off	injection de l'échantillon en tête des pré-colonnes
3.40	Valve 3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne Hayesep
3.90	Valve 4	Off	envoi de la sortie de colonne au catalyseur: catalyseur ON
4.70	Valve 2	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne Molsieve
4.70	Valve 4	On	envoi de la sortie de colonne au FID: catalyseur OFF

Tableau I.2: Déroulement de l'analyse du CO, CH_4, N_2O et SF_6.

Analyse du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6			
Temps	***Paramètre***	***Valeur***	***Commentaire***
0.00	Aux 3	35.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: azote
0.00	Aux 4	30.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: mélange Ar/CH4
0.00	Aux 5	2.3 psi	consigne de pression de 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 Hayesep
0.00	Valve 4	On	envoi de la sortie de colonne au FID: catalyseur OFF
0.00	Multi-Valve	5	sélection de la voie à analyser (dans ce cas voie 5)
0.75	Aux 5	0.0 psi	on arrête le rinçage des boucles d'injection
0.75	Valve 3	Off	on stoppe le rinçage de la pré-colonne Hayesep
1.25	Valve 1	Off	injection de l'échantillon en tête des pré-colonnes
2.95	Valve 4	Off	envoi de la sortie de colonne au catalyseur: catalyseur ON
3.40	Aux 4	21.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: mélange Ar/CH4
3.40	Valve 3	On	Rinçage à contre flux de la pré-colonne Hayesep
3.90	Aux 3	0.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: azote
4.60	Valve 4	On	envoi de la sortie de colonne au FID: catalyseur OFF
4.75	Aux 3	35.0 psi	consigne de pression du gaz vecteur: azote
4.75	Valve 3	Off	on stoppe le rinçage de la pré-colonne Hayesep

Tableau I.3: Déroulement de la méthode durant l'analyse du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6

Avec les paramètres de la première méthode (analyse du CO), les temps de rétention moyens sont respectivement de 3.6, 3.7, 4.2 et 4.3 minutes pour le CH_4, N_2O, SF_6 et le CO. Avec les paramètres de la deuxième méthode (analyse du CO_2), on a 2.6 min pour le CH_4 et 3.3 min pour le CO_2 et les mêmes temps de rétention pour le N_2O et SF_6 (figure I.3). Ceux-ci peuvent varier en fonction de l'usure de la colonne. Même si cette variation est très faible (inférieure à 1% sur une période de six mois), elle peut perturber les résultats de l'intégration et donc modifier les concentrations calculées. Il suffira d'ajuster régulièrement les paramètres d'intégration pour tenir compte de cette dérive (tableau I.4).

Tâche	Fréquence
Remplacement du piège cryogénique	Tous les trois à quatre jours (sans utilisation de réfrigérateur en amont, tous les mois sinon)
Remplacement de la cartouche dessicative du générateur d'hydrogène	Tous les 15 jours
Remplissage du réservoir d'eau du générateur d'hydrogène	Tous les 15 jours
Tester les fuites	Tous les mois
Remplacement de l'éthanol du bain cryogénique	Tous les trois mois
Ajustement des paramètres d'intégration dans la méthode	Tous les trois mois (si nécessaire)
Remplacement des sachets dé-ionisants du générateur d'hydrogène	Tous les 6 mois

Tableau I.4: Fréquence des tâches de maintenance.

1.5. Calcul des concentrations de l'échantillon et stratégie de calibration

Pour pouvoir calculer la concentration des échantillons, on injecte régulièrement (toutes les 30 minutes) des gaz de référence, appelés standards. Les mesures faites dans le cadre du projet CHIOTTO ont pour finalité d'être intégrées dans le réseau WMO-GAW (World Meteorological Organization – Global Atmospheric Watch, http://www.wmo.ch/). Il est donc essentiel que nous puissions fournir des valeurs précises dans une échelle de mesure reconnue. Nous avons décidé d'exprimer nos résultats par rapport à l'échelle préparée par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration/Earth System Research Laboratory / Global Monitoring Division, http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/refgases/). Nous disposons de 3 cylindres de gaz étalons primaires NOAA qui servent de référence à toutes nos mesures (tableau I.5). Afin de préserver ces étalons primaires (pour des raisons de coût et pour assurer la continuité des mesures), nous avons également quatre cylindres de gaz étalons secondaires préparés par la société Deuste Steininger GmbH (Prüfgase Druckgasarmaturen, D-69242 Mühlhausen, Allemagne).

Numéro	6204	6203	6199	B5650	CA04648	CA04673	CA04687
Nom	CHIOTTO_1 (WL)	CHIOTTO_2 (TGT)	CHIOTTO_4 (WH)	CHIOTTO_5	NOAA_1	NOAA_2	NOAA_3
CO_2 [ppm]	347.16 ± 0.07	369.63 ± 0.05	439.27 ± 0.09	398.59 ± 0.09	442.48 ± 0.07	390.20 ± 0.07	365.82 ± 0.07
CH_4 [ppb]	1645.09 ± 1.00	1848.49 ± 0.84	2367.93 ± 1.69	1988.69 ± 0.95	1978.3 ± 1.3	1875.9 ± 1.3	1731.8 ± 1.3
CO [ppb]	49.05 ± 1.40	139.42 ± 1.48	413.30 ± 1.20	358.40 ± 1.00	523.0 ± 10.8	305.9 ± 3.1	53.9 ± 1.0
N_2O [ppb]	317.60 ± 0.24	320.28 ± 0.26	333.54 ± 0.24	320.19 ± 0.22	338.4 ± 3.4	328.4 ± 3.3	321.1 ± 3.2
SF_6 [ppt]	5.43 ± 0.09	5.83 ± 0.07	7.76 ± 0.06	6.39 ± 0.07	9.7 ± 0.2	14.9 ± 0.2	7.6 ± 0.2

Tableau I.5: Concentrations des gaz de référence CHIOTTO calibrés par rapport à notre échelle primaire NOAA le 02/06/2005 et concentrations de nos cylindres NOAA calibrés au NOAA/ESRL/GMD, Boulder (CO). Les incertitudes associées correspondent à l'écart type des concentrations calculé sur l'ensemble des points de la calibration.

Pour pouvoir comparer nos résultats avec nos partenaires européens et pour estimer la dérive de nos standards de travail, nous les recalibrons régulièrement par rapport à notre échelle primaire NOAA. Nous utilisons donc les étalons primaires uniquement pour recalibrer les étalons secondaires (environ une fois par mois). Le gaz contenu dans chaque cylindre est de l'air (ou un mélange synthétique d'air) dont les concentrations en CO_2, SF_6, N_2O, CH_4 et CO sont connues. Les concentrations des trois cylindres couvrent la gamme des concentrations atmosphériques habituelles. La composition de ces mélanges est donnée dans le tableau I.5.

On estime la durée de vie d'un cylindre de calibration entre un an et demi et deux ans (en considérant que la température de la pièce est constante, en appliquant la Loi de Boyle Mariotte à un cylindre de 40 litres, rempli à 160 bar, utilisable jusqu'à 40 bar avec une consommation continue de 360 mL/h).

Pour calculer la concentration d'une espèce, on utilise deux standards: un standard de concentrations hautes (WH = working high) et un standard de concentrations basses (WL = working low). Ces standards sont injectés avant et après l'échantillon (figure I.4). Pour une espèce donnée, nous connaissons les concentrations respectives [WH] et [WL] des standards WH et WL. Si on suppose que la réponse du détecteur est proportionnelle à la concentration, nous pouvons poser:

$$[WH] = \alpha\ WH^*$$

où WH^* est la réponse du détecteur pour WH au temps t_x et α est le coefficient de proportionnalité. De même:

$$[WL] = \alpha\ WL^*$$

où WL^* est la réponse du détecteur pour WL au temps t_x.

La concentration recherchée [X] de l'échantillon X vérifie également l'équation:

$$[X] = \alpha\ X$$

Par conséquent:

$$\frac{[WH] - [WL]}{WH^* - WL^*} = \frac{[X] - [WL]}{X - WL^*}$$

On en déduit la concentration de l'échantillon:

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

avec:

$$WL^* = WL + \left(\frac{t_X - t_{WL}}{N\Delta t}\right) \times (WL' - WL) = WL + \left(\frac{i-1}{N}\right) \times (WL' - WL)$$

et:

$$WH^* = WH + \left(\frac{t_X - t_{WH}}{N\Delta t}\right) \times (WH' - WH) = WH + \left(\frac{i}{N}\right) \times (WH' - WH)$$

WH* et WL* sont les réponses "virtuelles" du détecteur au temps t_x et sont calculées par régression linéaire en utilisant les injections de WH et WL qui précèdent et succèdent directement l'injection de l'échantillon X au temps t_x. On pallie ainsi aux éventuelles dérives

dans le temps de l'instrument et au problème de non-linéarité du détecteur ECD. La réponse utilisée dans le calcul des concentrations correspond à l'aire du pic d'une espèce donnée sur le chromatogramme (figure I.3).

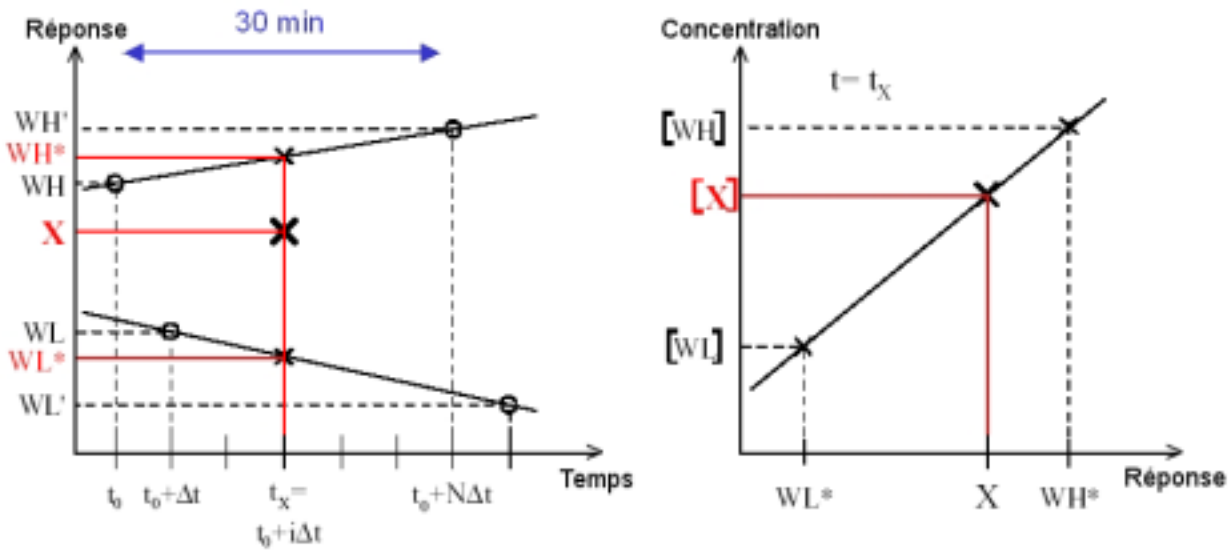


Figure I.4: Principe du calcul des concentrations en utilisant deux standards.

2. Caractérisation de l'instrument

2.1. Précision et fréquence de calibration

Pour contrôler la qualité et la stabilité des mesures, on injecte environ une fois par heure un gaz cible dont les concentrations sont représentatives de celles mesurées dans l'air ambiant (on l'appelle "target" = TGT). Sa concentration est calculée de la même façon qu'un échantillon.

On définit la précision de la mesure comme étant l'écart type des concentrations de ce gaz "target" calculées sur 24 heures (figure I.5). Cette définition est identique à celle de la reproductibilité, qui est une mesure de la dispersion des valeurs mesurées. Il ne faut pas confondre avec l'exactitude, qui qualifie l'accord entre la mesure et la valeur de référence. La reproductibilité est une grandeur qui dépend de paramètres intrinsèques au système de mesure, elle varie donc au cours du temps.

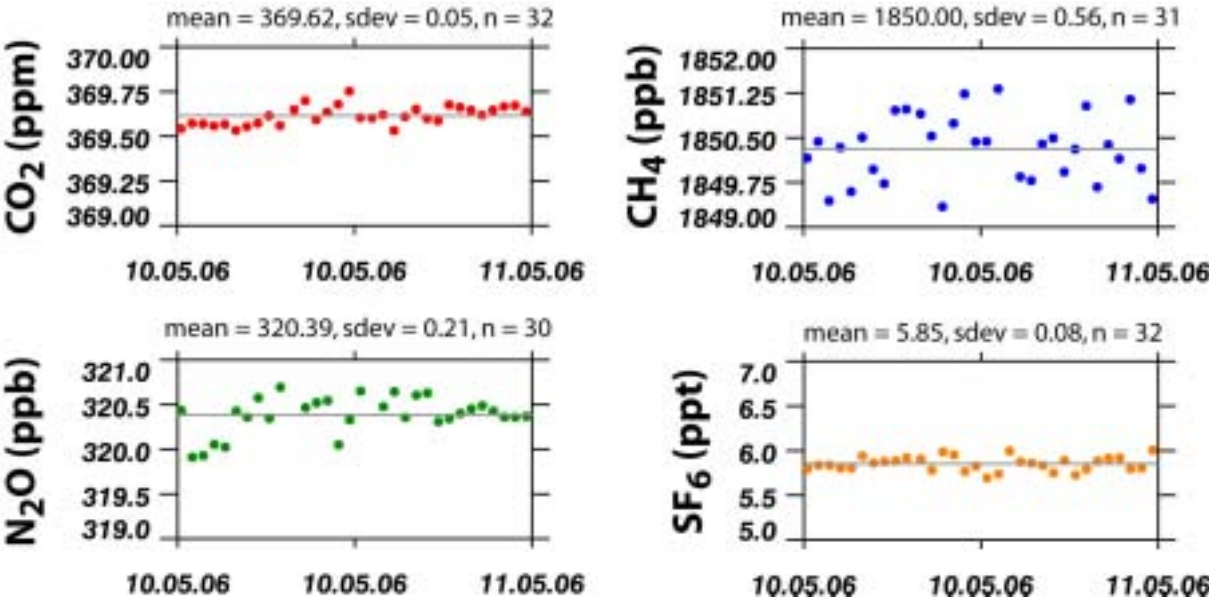


Figure I.5: Analyse du standard gazeux CHIOTTO_2 sur 24 heures.

Avec cette définition, j'obtiens pour le CO_2 une reproductibilité (sur 24 heures) comprise entre 0.06 et 0.10 ppm (soit entre 0.02 et 0.03 % avec un standard de concentration 370 ppm). Pour les autre espèces mesurées, j'obtiens respectivement: 1.4 – 2.0 ppb (1.0 – 1.4 %) pour le CO, 0.7 – 1.2 ppb (0.04 – 0.06 %) pour le CH_4, 0.17 – 0.30 ppb (0.05 – 0.09 %) pour le N_2O et 0.05 – 0.07 ppt (0.8 – 1.2 %) pour le SF_6 (tableau I.6).

Espèce	Objectifs de précision du projet CHIOTTO	Recommandations de comparabilité inter-laboratoire WMO	Mon système chromatographique
CO_2 (ppm)	0.05	0.1	< 0.1
CH_4 (ppb)	2.0	2.0	< 1.2
CO (ppb)	1.0	2.0	< 2.0
N_2O (ppb)	0.1	0.1	< 0.3
SF_6 (ppt)	0.1	N/A	< 0.07

Tableau I.6: Objectifs de précision instrumentale du projet CHIOTTO, recommandations d'intercomparabilité WMO [WMO/GAW, 2005] et précision de mon système d'analyse.

Les objectifs de précision instrumentale du projet CHIOTTO ou les recommandations de la WMO sont ambitieux (tableau I.6) et peu de laboratoires parviennent à atteindre de telles précisions. Celles-ci sont en effet des recommandations théoriques à atteindre. Elles sont calculées par rapport aux gradients de concentrations observés, aux possibilités actuelles de l'instrumentation, dans le but d'intégrer les mesures effectuées au réseau de mesure global.

Exepté pour le N_2O, les résultats en terme de précision de mon système chromatographique sont en accord avec ces objectifs. La très haute précision visée pour le N_2O provient de la faiblesse des gradients observés (différence inter-hémisphérique = 1ppb, différence pôle-à-pôle = 2ppb) et ne pourra être atteinte qu'après avoir recalibré nos standards primaires (*cf.* chap. I.2.3.2).

Si on fait le même type de calcul sur une durée plus longue, par exemple sur 15 jours, on remarque que la reproductibilité obtenue est du même ordre de grandeur que sur 24 heures: ceci montre que la stabilité à long terme de ce système est importante (figure I.6).

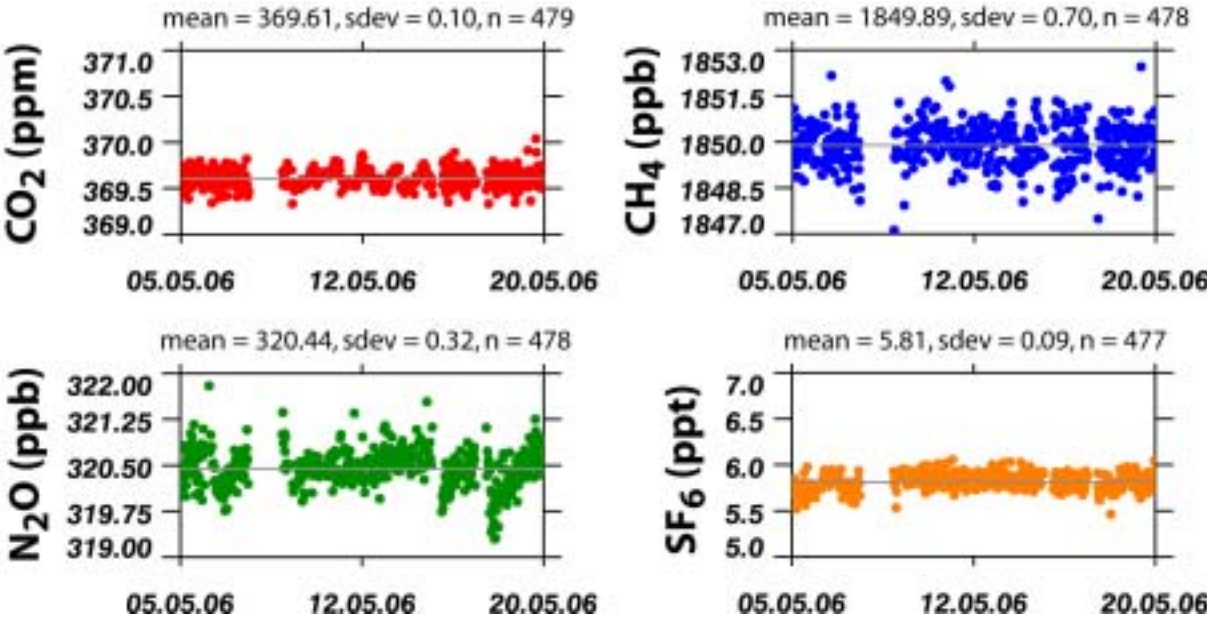


Figure I.6: Analyse du standard gazeux CHIOTTO_2 sur 15 jours.

Pour déterminer la fréquence de calibration optimale, j'ai analysé l'évolution de la reproductibilité des espèces lorsque je dégrade la fréquence de calibration. J'ai réalisé le test suivant: sur une période de 24 heures, j'ai injecté les trois standards WH, WL et TGT de façon continue et répétée. J'ai donc injecté chaque standard toutes les 15 minutes environ. J'ai ensuite calculé la concentration de l'ensemble des points du TGT (sur les 24 heures du test) en faisant varier le nombre de points WH et WL utilisés pour le calcul (en ne gardant qu'un point sur deux, un point sur trois, etc., la fréquence de calibration décroît donc par pas de 15 minutes). La figure I.7 présente les résultats du calcul de reproductibilité en fonction de la fréquence de calibration pour le CO_2, CH_4, N_2O et SF_6.

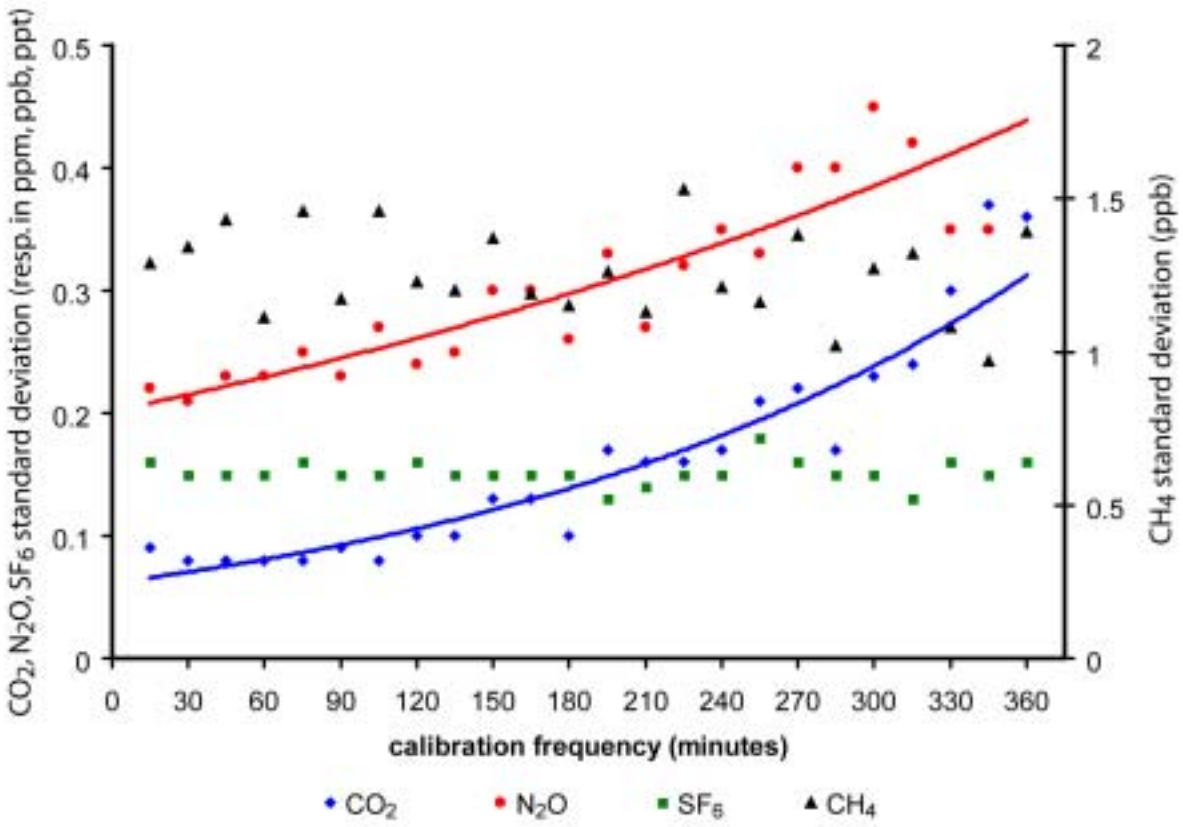


Figure I.7: Evolution de la reproductibilité du TGT en fonction de la fréquence de passage des standards WH et WL.

Ce test met en évidence que certaines espèces (CO_2, N_2O) semblent plus sensibles que d'autres (CH_4, SF_6) à cette variation de la fréquence de calibration (ce qui n'était pas évident *a priori*). On voit que sur la période de test, la reproductibilité du CH_4 et du SF_6 ne dépend pas de la fréquence de calibration. Par contre, pour le CO_2 et le N_2O, plus cette fréquence diminue et plus la reproductibilité est dégradée. Compte tenu de ces résultats et des précisions à atteindre sur le long terme, je recommande donc d'injecter les standards au moins une fois par heure.

2.2. Bruit de l'instrument et sensibilité aux variations de température et de pression

Le bruit est un terme générique permettant de définir des variations aléatoires ou indésirables d'une grandeur; par exemple, les parasites sur une mesure de tension. Pour estimer le bruit de mon instrument, j'ai calculé l'écart type du signal des détecteurs entre 0 et 1 min (ce qui correspond au niveau de fond du détecteur, figure I.8). J'obtiens respectivement pour le µECD et le FID, une valeur inférieure à 0.5 Hz et 0.006 pA. Ces valeurs sont inférieures de plusieurs

ordres de grandeurs aux hauteurs des pics habituellement trouvées lors d'analyses d'air ambiant (figure I.9). L'influence de ces variations haute fréquence au niveau des concentrations est donc négligeable.

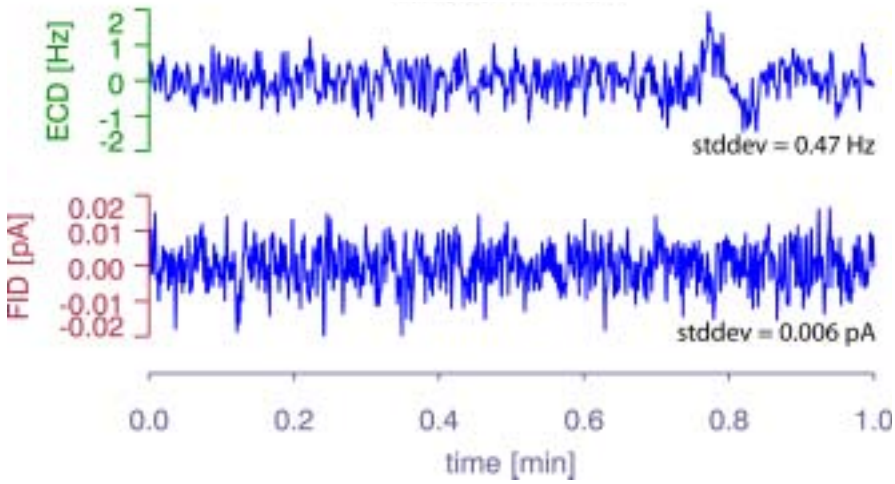


Figure I.8: Bruit typique des détecteurs sur une minute.

Pour essayer de mieux sentir à quoi cela correspond, on peut ramener ces quantités en terme de concentration. La limite de quantification est généralement prise égale à un rapport signal sur bruit de 10 et correspond à la quantité minimale quantifiable par l'instrument. Avec cette définition, elle correspond donc à un signal de 5 Hz pour le µECD et 0.06 pA pour le FID, ce qui correspond à un ordre de grandeur de 1 ppb pour le N_2O et 1 ppt pour le SF_6, et 5 ppb pour le CH_4 et le CO_2.

La température et la pression sont deux paramètres clés de l'optimisation de méthode en chromatographie gazeuse. En effet, l'efficacité, la résolution, la vitesse de la séparation, y sont directement liées [Robards *et al.*, 1994; Tranchant, 1995]. Comme le montrent les figures I.9 et I.10, la réponse des détecteurs est fortement dépendante de ces deux grandeurs. Les variations de température et de pression ambiantes sont responsables d'une grande partie des fluctuations des signaux observés. La température est responsable des variations rapides, alors que la pression est responsable de la dérive lente observée sur plusieurs jours (figure I.9). Dans le cas du système que j'ai mis au point, la pression atmosphérique est *a priori* déterminante puisqu'on équilibre la pression de l'échantillon avec la pression ambiante avant de l'injecter. Le nombre de molécules injectées est donc fonction de la pression atmosphérique. Ainsi, pour garantir un nombre de molécules identique à chaque injection, je devrais contrôler la pression de l'échantillon. Cependant, il est difficile de contrôler la pression de l'échantillon avec mon système d'injection. De plus, on peut négliger cette

variation entre deux points de calibration (la variation de pression atmosphérique est inférieure à 0.1 hPa en moyenne sur une période de 30 minutes). La température de la pièce est régulée par un module de climatisation. Cependant, les variations sont importantes (une amplitude de l'ordre de ± 3 °C avec un période de 20 minutes correspondant aux cycles de refroidissement/chauffage du module de climatisation, figure I.9). Ceci peut poser un problème par rapport à la qualité des mesures effectuées. En effet, la température des éléments du CPG dépend de la température de la pièce et, on le sait, la température est un paramètre critique de la séparation chromatographique. Le système d'injection se trouve dans une baie, ce qui a pour effet de filtrer les fluctuations hautes fréquences. Toutefois, on observe toujours des variations de ± 0.5 °C à l'intérieur de la baie au cours de la journée. Un moyen d'améliorer la précision des mesures serait de disposer d'une climatisation plus précise (mais cela coûte cher) ou de réguler de façon précise la température à l'intérieur de la baie ainsi que sur les lignes de transfert entre le système d'injection et le CPG.

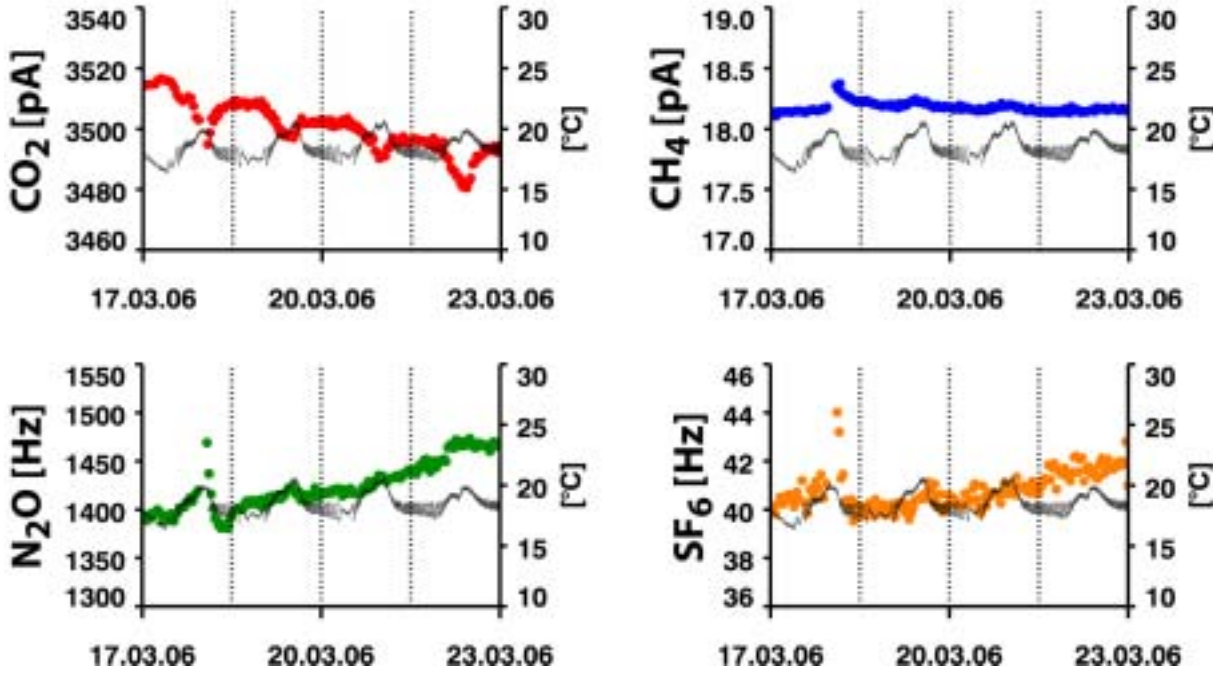


Figure I.9: Hauteur des pics (en couleurs) et température de la pièce (en noir) lors de l'analyse du standard gazeux CHIOTTO_2 sur une période de 4 jours.

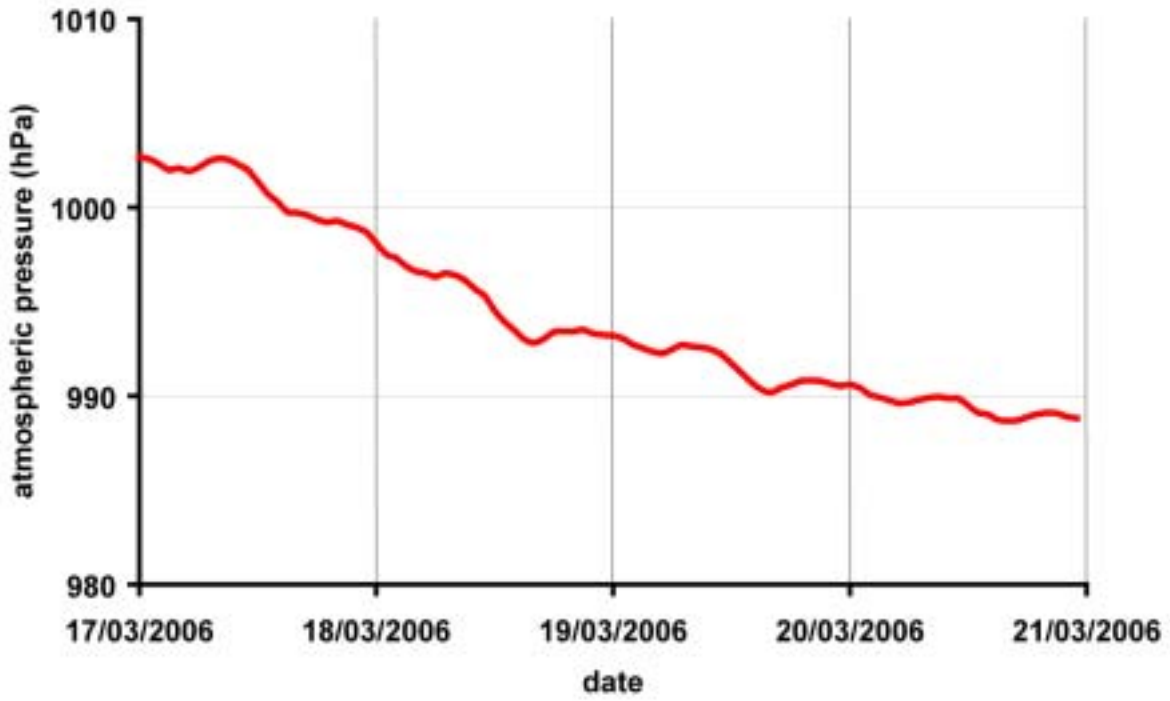


Figure I.10: Enregistrement de la pression atmosphérique entre le 17/03/2006 et le 21/03/2006 à Saclay.

2.3. Non-linéarité et influence du CO_2 sur la mesure du N_2O par ECD

L'objectif de mesure du N_2O à une précision de 0.2 ppb près, est ambitieux et est difficile à réaliser en pratique. En effet, lors de l'analyse d'un échantillon, une partie du CO_2 est coéluée avec le N_2O et vient perturber la mesure. De plus, la réponse du ECD est connue pour ne pas être linéaire [Connor, 1981]. J'ai donc réalisé des tests pour tenter de quantifier ces deux phénomènes sur mon instrument.

2.3.1. Coélution du CO_2 avec le N_2O

Le CO_2 et le N_2O ont des propriétés physico-chimiques similaires (masse molaire identique). Ceci conduit à ce qu'une partie du CO_2 soit coélué et atteigne le détecteur en même temps que le N_2O. Sa présence augmente le signal "réel". L'ionisation du N_2O produit notamment des ions O^- qui réagissent avec le CO_2 en formant des ions stables qui augmentent ainsi le signal "réel".

Pour essayer d'estimer l'influence du CO_2 sur la mesure du N_2O, j'ai connecté à la sortie d'un cylindre un "T": la première voie passe par une cartouche contenant de l'Ascarite; la seconde voie sert de témoin et est analysée directement. L'Ascarite piège le CO_2 de façon très efficace,

mais arrive vite à saturation. Son efficacité diminue donc au cours du temps. On obtient ainsi différentes concentrations de CO_2 (la concentration en CO_2 augmente tandis que la concentration en N_2O ne varie pas). J'ai utilisé un tube rempli de 0.25 g d'Ascarite (Fluka®, #11133, 5-20 mesh) et de perchlorate de magnésium (Fisher Scientific®, UN1475, M/0950/53, general purpose grade). Le perchlorate de magnésium permet de piéger l'eau qui est relarguée par l'Ascarite lors de sa réaction avec le CO_2 (le perchlorate de magnésium n'a pas d'influence sur la concentration de CO_2 et est couramment utilisé lors des prélèvements effectués dans le réseau RAMCES). L'air mesuré directement sert de témoin et d'étalon. J'ai utilisé le cylindre CHIOTTO_4 pour ce test, les concentrations sont $[N_2O]$ = 333.54 ppb et $[CO_2]$ = 439.27 ppm (tableau I.5). La figure I.11 montre le résultat de ce test. La relation entre la concentration de CO_2 et celle de N_2O est linéaire. La régression linéaire donne l'équation de droite suivante:

$$[N_2O] = 0.003 * [CO_2] + 332.24.$$

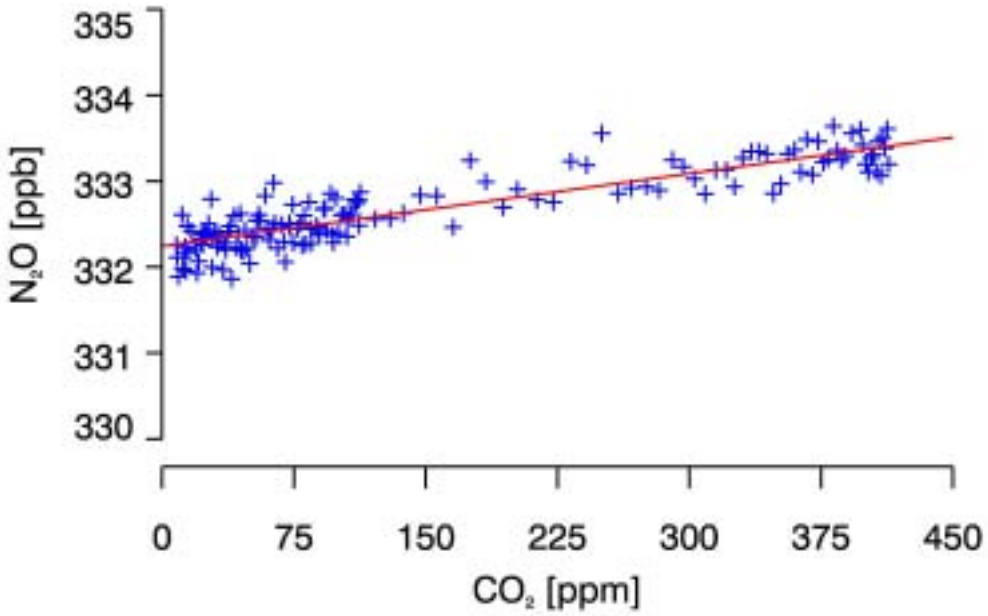


Figure I.11: Influence du CO_2 sur la mesure du N_2O pour le cylindre CHIOTTO_4.

Entre 360 et 400 ppm de CO_2 (les concentrations atmosphériques de CO_2 habituellement mesurées), on voit que la concentration de N_2O passe de 333.257 ppb à 333.369 ppb, soit une augmentation de 0.112 ppb. La correction à appliquer est donc de 0.003 ppb/ppm, ce qui compte tenu de la précision de la mesure (0.3 ppb, cf. tableau I.6) est négligeable. Je n'en tiendrai donc pas compte dans la suite de cette étude.

2.3.2. Non linéarité du détecteur ECD

Nous savons par expérience que la réponse d'un détecteur ECD n'est pas linéaire [Connor, 1981; Schmidt *et al.*, 2001a]. Pour quantifier cette non-linéarité, j'ai effectué le test suivant: j'ai dilué un standard gazeux (CHIOTTO_4) contenant 333.54 ppb de N_2O et 2367.93 ppb de CH4 avec un autre standard qui ne contient ni de N_2O, ni de CH_4. Le mélange est obtenu en faisant varier l'ouverture de deux vannes pointeaux connectées aux deux cylindres. En modifiant le rapport de mélange, j'ai ainsi pu obtenir différentes concentrations de N_2O pour caractériser la réponse de mon instrument en fonction de la concentration. La concentration de chaque échantillon est calculée en utilisant la réponse du standard CHIOTTO_4 non dilué et le pourcentage de dilution. Ce dernier est déterminé en mesurant le CH_4, le détecteur FID ayant une réponse qui peut être considérée comme linéaire dans cette gamme de concentrations (figure I.12). J'ai répété chaque dilution quatre fois et calculé une moyenne et un écart type à chaque fois. Je n'ai ensuite conservé que les points ayant un écart type inférieur à 1 ppb.

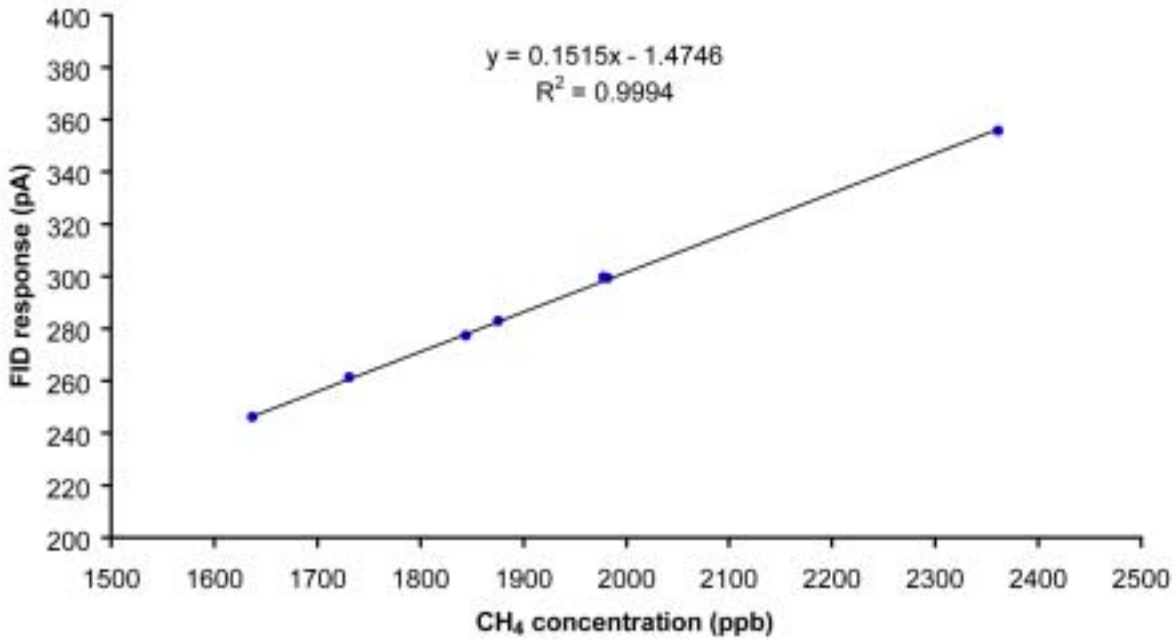


Figure I.12: Réponse du FID en fonction de la concentration de CH_4 injectée (les points utilisés correspondent à une moyenne sur 100 injections de 7 standards différents).

La régression linéaire entre concentration mesurée et concentration théorique a pour équation:

$$[N_2O]_{théorique} = 1.033 * [N_2O]_{mesurée} - 11.856$$

La déviation de la concentration de N_2O mesurée par rapport à une réponse linéaire du système est relativement faible comparée à l'étude de *Schmidt et al.* [2001a]. En effet, pour un échantillon ayant une concentration de 10 ppb supérieur à notre standard, on surestime la concentration réelle de 0.13 ppb (figure I.13). Dans les même conditions, l'instrument de l'université de Heidelberg fait une erreur sur la concentration réelle de 2.5 ppb. Compte tenu de l'incertitude sur la concentration en N_2O de notre échelle primaire (± 3.3 ppb, *cf.* tableau I.5), cette correction est négligeable et je n'en tiendrai pas compte dans la suite de cette étude. Cependant, ce test a quand même un certain nombre de limites qu'il est important de préciser. Premièrement, les gradients de concentrations susceptibles d'être mesurés à Trainou sont très faibles: les concentrations se situent entre 300 et 350 ppb. Ainsi, le nombre de points couvrant cet intervalle est très insuffisant pour décrire correctement la non-linéarité dans la gamme de concentrations observées. Ceci est dû au principe de dilution qui, par son côté "artisanal", manque de précision et de reproductibilité. Deuxièmement, le standard utilisé n'a pas une concentration suffisamment haute. Il faudrait refaire ce test en utilisant un "dilueur" de gaz commercial. Avec ce type d'instrument, on peut spécifier très précisément le rapport de mélange.

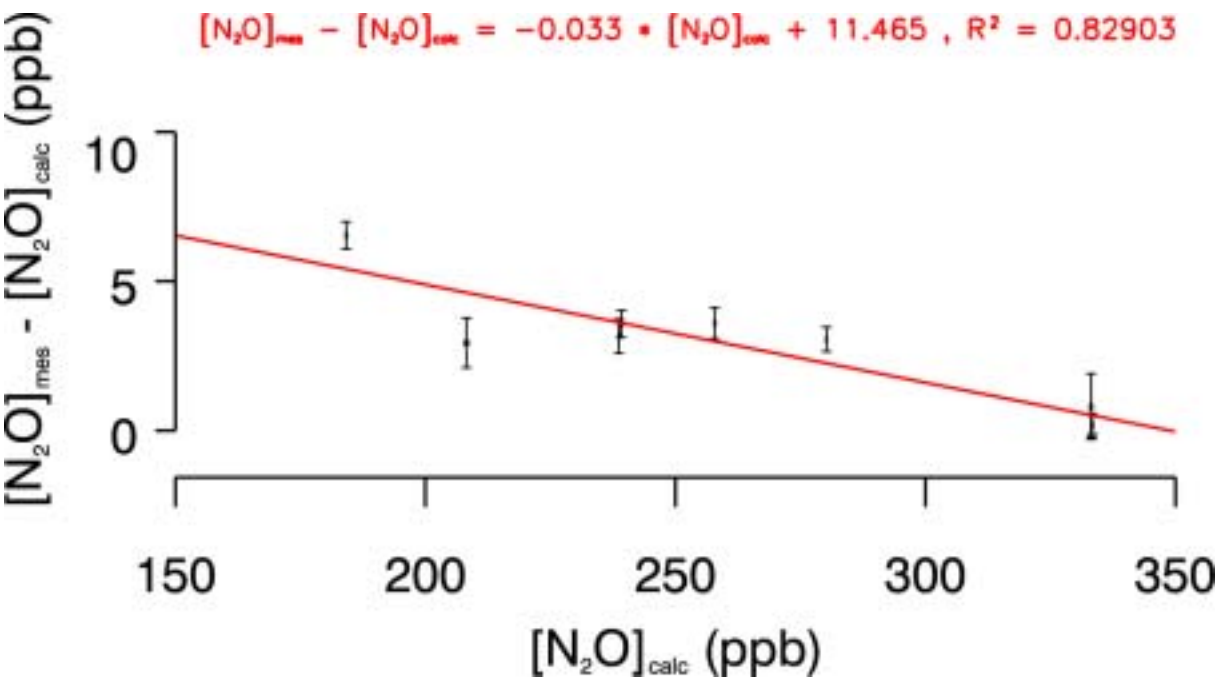


Figure I.13: Déviation de la concentration de N2O mesurée par rapport à la concentration théorique en fonction de la concentration théorique analysée.

Actuellement, les standards de notre échelle primaire couvrent une gamme de concentration restreinte de 17.3 ppb (entre 321.1 et 338.4 ppb) et ne sont pas très bien connus puisqu'ils sont donnés à ± 3.3 ppb. Pour réduire l'incertitude sur nos mesures, il est d'abord nécessaire de faire réétalonner notre échelle primaire par la NOAA. Une commande de nouveaux standards est actuellement en cours, nous pourrons alors recalibrer notre échelle primaire par rapport à ces nouveaux standards et recalculer toutes nos anciennes mesures avec une plus grande précision.

L'erreur dûe à la non-linéarité peut varier au cours du temps [Martina Schmidt, com. pers.]. Il convient donc d'effectuer ce test de façon régulière, et de tenir compte de cette correction lors du calcul des concentrations si l'écart entre concentration mesurée et concentration théorique devient significatif. Je préconise d'évaluer l'erreur induite par la non linéarité de l'instrument au moins deux fois par an.

2. Comparaison à d'autres instruments

2.1. Comparaison au Loflo

A la fin des années 90, l'équipe australienne du CSIRO de Melbourne, Division of Atmospheric Research, a développé une nouvelle génération d'analyseurs de CO_2 par spectroscopie infrarouge non dispersifs (NDIR) baptisée "Loflo" [Van der Schoot *et al.*, 2005]. Sur la base d'un instrument commercial de type Licor, les ingénieurs australiens ont mis en place un contrôle très pointu de la pression, de la température et des débits de gaz aux niveaux des cellules de mesure. Ils ont ainsi réussi à améliorer significativement la stabilité de l'analyseur, mais également ses performances en termes de précision, de reproductibilité et de consommation de gaz. Par ailleurs, la nouvelle stabilité de l'analyseur a permis de diminuer significativement la fréquence des calibrations (de l'ordre du mois) et de simplifier les procédures de calibration avec une échelle primaire connectée directement et en permanence au système. En 2003, le LSCE a acheté un Loflo. Celui-ci est dédié à une utilisation interne au laboratoire avec pour principal objectif la calibration de tous les standards secondaires utilisés par les différents instruments de l'équipe RAMCES pour la mesure du CO_2 [Schmidt *et al.*, 2005]. J'ai comparé les résultats de mon instrument à ceux du Loflo, lors de l'analyse de trois standards gazeux et d'air ambiant.

La figure I.14 présente une comparaison entre l'instrument que j'ai développé et le Loflo au cours d'une analyse de trois jours de l'air ambiant à Gif-sur-Yvette (GIF). Globalement, l'accord entre les deux instruments est assez bon. La différence moyenne entre les deux instruments sur trois jours est relativement faible (0.1 ± 0.4 ppm). Cette différence est plus faible au moment des maximums/minimums journaliers (la nuit et l'après-midi). La différence ne devient importante que lorsque la variabilité augmente (entre la nuit et l'après-midi). Ceci est dû à la différence de fréquence d'échantillonnage des deux instruments. En effet, le Loflo a une fréquence d'analyse de un point par minute alors que le chromatographe n'a que deux points par heure.

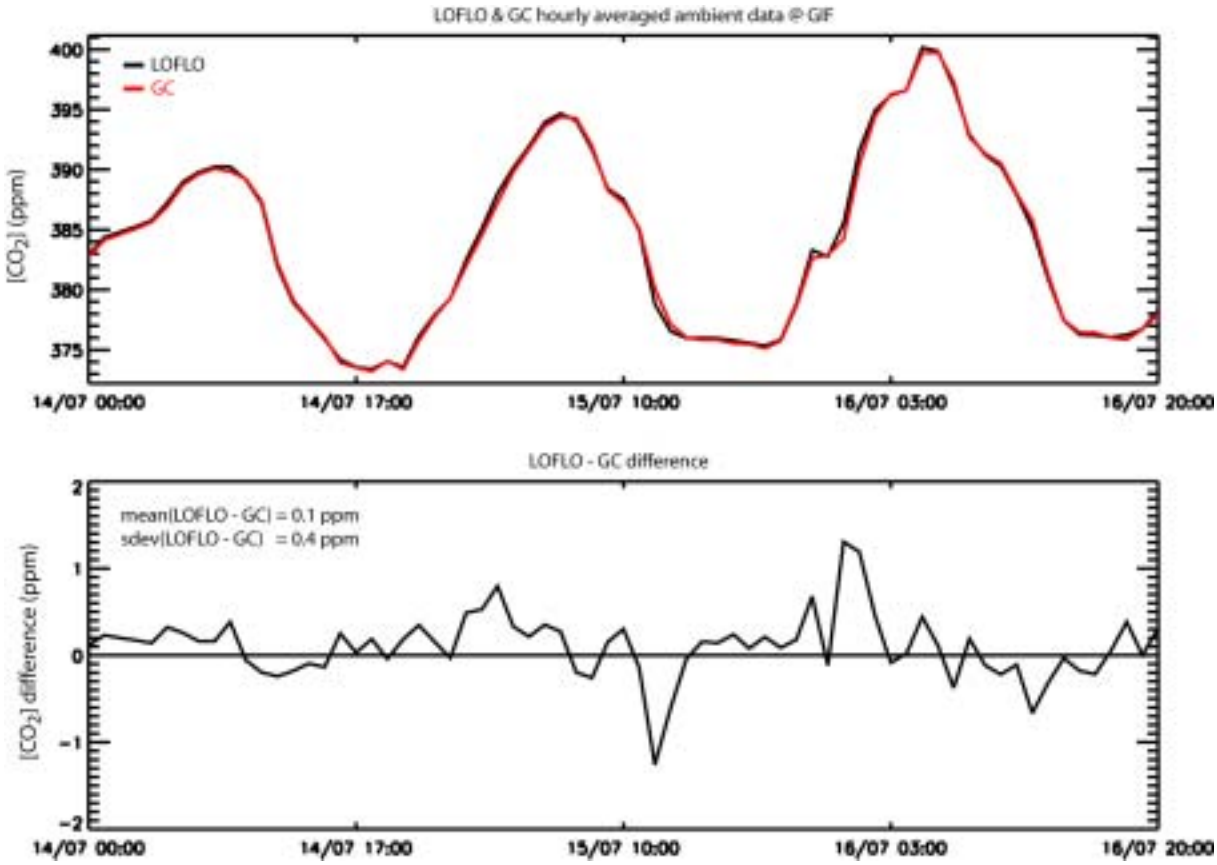


Figure I.14: Comparaison de mon instrument et du LOFLO lors de l'analyse des concentrations de CO_2 ambiantes sur trois jours (moyennes horaires) entre le 14 et le 16 juillet 2006.

Nous avons aussi effectué une comparaison de ces deux instruments lors de l'analyse de trois cylindres haute pression contenant de l'air (tableau I.7). L'accord entre les deux instruments est meilleur puisque la différence de concentration est comprise entre 0.01 et 0.06 ppm suivant les cylindres analysés.

Instrument	CPG CHIOTTO	CPG MULTI	Différence CHIOTTO - MULTI	LOFLO
Cylindre # CC169353				
CO_2 (ppm)	394.06 ± 0.30	394.18 ± 0.03	-0.12	394.12 ± 0.02
CH_4 (ppb)	2127.08 ± 1.36	2124.62 ± 0.86	2.46	
N_2O (ppb)	322.08 ± 0.27	322.66 ± 0.39	-0.58	
SF_6 (ppt)	6.49 ± 0.16	6.47 ± 0.04	0.02	
Cylindre # CC174756				
CO_2 (ppm)	378.39 ± 0.30	378.44 ± 0.03	-0.05	378.38 ± 0.01
CH_4 (ppb)	1959.65 ± 1.26	1959.61 ± 0.60	0.04	
N_2O (ppb)	319.37 ± 0.24	319.49 ± 0.42	-0.12	
SF_6 (ppt)	7.15 ± 0.14	7.13 ± 0.05	0.02	
Cylindre # CC128929				
CO_2 (ppm)	387.82 ± 0.33	387.91 ± 0.03	-0.09	387.86 ± 0.01
CH_4 (ppb)	1848.93 ± 1.55	1850.70 ± 0.77	-1.77	
N_2O (ppb)	320.15 ± 0.21	320.37 ± 0.35	-0.22	
SF_6 (ppt)	6.53 ± 0.15	6.53 ± 0.04	0.00	

Tableau I.7: Comparaison de mon instrument avec deux autre instruments de l'équipe RAMCES: Analyse de trois cylindres d'air.

2.2. Comparaison au CPG "MULTI"

Le chromatographe en phase gazeuse appelé "MULTI" est utilisé en routine pour l'analyse des échantillons d'air du réseau RAMCES ainsi que pour l'analyse de l'air ambiant à Gif-sur-Yvette (GIF). Nous avons comparé cet instrument et celui que j'ai développé en analysant l'air ambiant sur une semaine (figure I.15) et trois standards gazeux (tableau I.7). Malgré certaines différences, l'accord entre les deux instruments est satisfaisant.

Lors de l'analyse de l'air ambiant, les différences moyennes observées sont respectivement égales à 0.2 ± 0.3 ppm, 2.6 ± 1.8 ppb, 0.10 ± 0.07 ppb et 0.005 ± 0.073 ppt pour le CO_2, CH_4, N_2O et SF_6. Ces différences peuvent être instrumentales, mais il se peut aussi qu'elles soient dûes aux conditions d'analyses. En effet, bien que l'air analysé provenait du même endroit, les lignes de prélèvement ainsi que les pièges cryogéniques utilisés n'étaient pas les mêmes (les volumes sont différents). De plus, les deux instruments n'étaient pas synchronisés. Ainsi, lors d'un pic de pollution il est fortement probable que les deux instruments ne l'aient pas échantillonné de la même façon. Ceci se répercute nécessairement par des différences au

niveau des moyennes horaires. Il est évident que lorsque la variabilité des signaux est plus faible, la différence entre les deux instruments l'est aussi.

La comparaison des deux instruments lors de l'analyse des cylindres haute pression donne des résultats excellents. Les différences trouvées entre les deux instruments sont en accord avec les recommandations internationales (tableau I.6 et I.7).

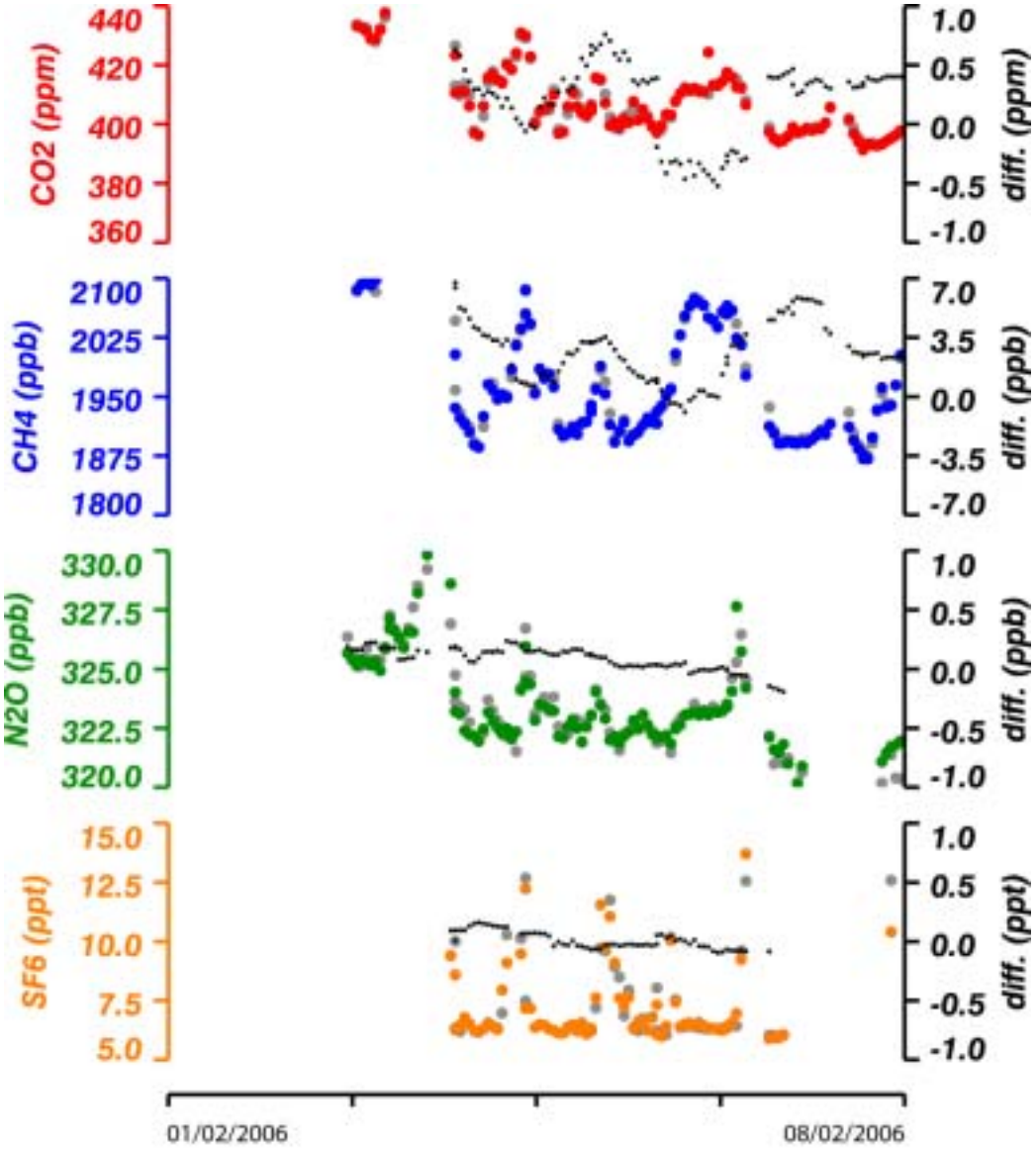


Figure I.15: *Comparaison de mon instrument (CHIOTTO, en couleur) et de celui utilisé pour l'analyse des échantillons d'air du réseau RAMCES (MULTI, en gris) lors de l'analyse des concentrations de l'air ambiant au cours de la première semaine de février 2006 (moyennes horaires). Les points noirs correspondent à la différence moyenne (MULTI – CHIOTTO) sur 24 heures entre les deux instruments.*

2.3. Comparaison à l'institut Max Planck

J'ai aussi analysé un jeu de cylindres haute pression provenant du Max Planck Institut (MPI-BGC, Jena, Allemagne) pour réaliser une comparaison inter-laboratoires. Les résultats sont tout aussi bons que lors de la comparaison au CPG MULTI et sont donnés dans le tableau I.8.

Les différences trouvées au niveau des concentrations de N_2O proviennent de l'échelle primaire que nous utilisons. Elles devraient fortement diminuer après que nous l'ayons faite recalibrer (*cf.* chap. I.2.3.2).

Laboratoire	**LSCE** **(CPG CHIOTTO)**	**MPI-BGC**	**Différence** **CHIOTTO - MPI**
Cylindre # D420476			
CO_2 (ppm)	349.89 ± 0.06	349.92 ± 0.09	-0.03
CH_4 (ppb)	1766.82 ± 0.78	1765.70 ± 1.51	1.12
N_2O (ppb)	314.21 ± 0.42	313.50 ± 0.19	0.71
SF_6 (ppt)	4.17 ± 0.09	4.24 ± 0.03	-0.07
Cylindre # D420511			
CO_2 (ppm)	369.44 ± 0.07	369.55 ± 0.09	-0.11
CH_4 (ppb)	1868.79 ± 0.82	1868.12 ± 1.42	0.67
N_2O (ppb)	317.37 ± 0.27	317.18 ± 0.13	0.19
SF_6 (ppt)	5.37 ± 0.08	5.41 ± 0.02	-0.04
Cylindre # D420485			
CO_2 (ppm)	408.27 ± 0.09	408.23 ± 0.08	0.04
CH_4 (ppb)	1969.86 ± 0.81	1970.99 ± 1.55	-1.13
N_2O (ppb)	322.16 ± 0.21	322.44 ± 0.14	-0.28
SF_6 (ppt)	6.09 ± 0.07	6.15 ± 0.02	-0.06
Cylindre # D420510			
CO_2 (ppm)	443.33 ± 0.10	443.18 ± 0.10	0.15
CH_4 (ppb)	2161.13 ± 0.84	2163.24 ± 1.52	-2.11
N_2O (ppb)	323.78 ± 0.22	323.81 ± 0.15	-0.03
SF_6 (ppt)	6.95 ± 0.06	7.01 ± 0.03	-0.06

Tableau I.8: Comparaison de mon instrument avec les analyses de l'institutMax Planck: analyse de quatre standards.

3. Conclusion

Pendant ma première année de thèse, j'ai mis au point un système permettant de mesurer le CO_2 (ou le CO), le CH_4, le N_2O et le SF_6. L'instrument est entièrement automatisé et peut être contrôlé à distance. Celui-ci permet de faire une mesure toutes les 5 minutes. Le suivi des espèces est par conséquent *quasi* continu. Les opérations de maintenance sont réduites et nécessitent seulement une intervention tous les 15 jours. Les objectifs de précision ont été atteints. Les données produites pourront donc être intégrées au réseau de surveillance WMO-GAW. Cependant, l'étude des caractéristiques de l'instrument à permis de mettre en évidence un certain nombre de points critiques. Par exemple, la précision atteinte pour le N_2O à l'heure actuelle, n'est pas tout à fait suffisante. Pour l'améliorer, il est nécessaire de recalibrer notre échelle primaire. Je recommande également de refaire le test de coélution (au moins deux fois par ans) et d'en tenir compte lors du calcul des concentrations.

CHAPITRE II: PREPARATION ET MISE EN PLACE D'UNE STATION AUTOMATIQUE DE MESURE DE GAZ A EFFET DE SERRE A TRAINOU (LOIRET, FRANCE)

1. Description de la station

1.1. Choix du site

Nous avons instrumenté une tour pour la mesure *in situ* du CO_2, CO, CH_4, N_2O et SF_6 à trois niveaux (50, 100 et 180m au-dessus du sol) pendant l'été 2006 (figure II.1).

Le site de mesure retenu se trouve sur la commune de Trainou (Loiret, 100 km au sud de Paris, 15 km à l'Est d'Orléans), sur le site de la société Télé Diffusion de France (TDF, http://www.tdf.fr) dit de "la plaine poteau". Les coordonnées du pylône sont 47°57'53"N, 2°06'45"E, l'altitude au sol est de 131 mètres au-dessus du niveau de la mer.

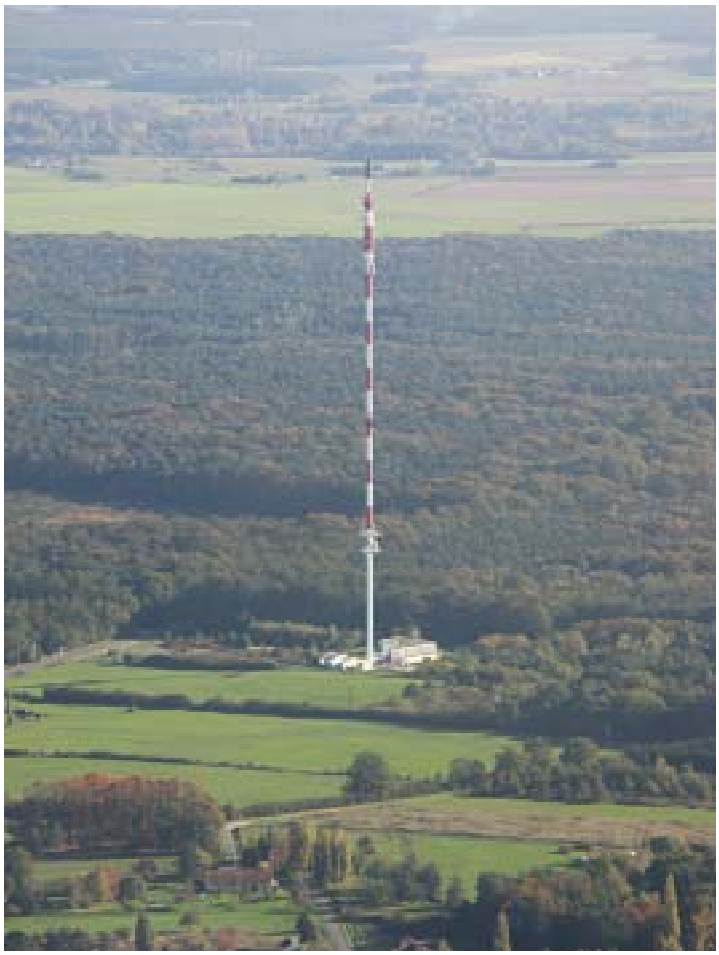


Figure II.1: Vue aérienne de la tour de Trainou

Le choix du site de TRAINOU est fonction de critères scientifiques: au milieu de l'Europe de l'Ouest, suffisamment loin des sources anthropiques (zone rurale), absence de relief, et

logistiques (proximité du LSCE pour des opérations de maintenance). De plus, l'instrumentation de la tour de TRAINOU permet de disposer de mesures en continu dans les basses couches de l'atmosphère, qui sont complétées pas des profils verticaux avec un avion de tourisme (des vols au-dessus de la forêt d'Orléans entre 100 et 3000 mètres sont faits de manière hebdomadaire et ce, depuis dix ans). On a ainsi accès aux gradients verticaux de toute la colonne d'air. Avec ces données continues à haute précision, nous avons donc accès à plus d'informations. Le site de Trainou constitue donc un "super site".

1.2. Déroulement de l'installation

La mise au point de l'instrumentation et l'installation d'une station de mesures ne sont pas faciles à mettre en œuvre. Elles impliquent un investissement en temps important pour le développement instrumental déjà, mais aussi pour répondre aux problèmes matériels ou de logistique. Pour y arriver avant la fin de ma thèse, j'ai du investir beaucoup de temps et d'énergie afin de trouver des solutions technologiques réalisables.

Le projet initial prévoyait une installation de l'instrumentation à Trainou au printemps 2004, ce qui n'a pas pu être le cas. L'obstacle principal à l'installation a été que le propriétaire de la tour, la société TDF, a décidé d'augmenter considérablement le prix de la location qui avait été négocié initialement en 2002 (avant la privatisation de TDF par France Télécom). Ce prix de location annuel ne pouvant pas être supporté financièrement par une structure comme la nôtre, nous n'avons pas pu nous installer comme prévu. Le problème est que TDF possède 95% des pylônes de plus de 100 mètres sur l'ensemble du territoire français. A l'époque, nous avons dû réfléchir à une solution alternative et en mars 2004, j'ai donc réalisé une mission de prospection à travers la France (*cf.* annexe 4). J'ai visité douze sites potentiels en région centre et pris contact avec les différents propriétaires pour leur expliquer notre projet, mais sans succès. Heureusement, après des mois de tractations, nous avons finalement pu obtenir une réduction du coût de location du site de Trainou (après la réduction du nombre de nos équipements installés, la renégociation du contrat, et avec l'aide du ministère de l'environnement).

Entre septembre 2003 et septembre 2006, j'ai participé à la mise au point du cahier des charges techniques de la station, aux réunions de présentation et de travail avec TDF, les autres sous-traitants et les fournisseurs du projet. J'ai aussi pris en charge la logistique et l'organisation de l'installation de la station. J'ai pris part à l'installation proprement dite

(fixation des capteurs météorologiques, des têtes de lignes, des lignes, installation du module Algeco, des paillasses, des instruments).

1.3. Organisation de la station

La station se compose d'instruments de mesure, de capteurs météorologiques et de tuyaux de prélèvements d'air. De chaque niveau de la tour descendent les tuyaux de prélèvement jusqu'aux pompes situées dans le local d'analyse, au pied du pylône. Ce dernier est un bâtiment de type "algeco" d'une vingtaine de mètres carrés. Il contient tous les analyseurs et fonctionne de manière autonome. Une ligne téléphonique est mise en place pour assurer la communication vers l'extérieur. Les données brutes sont transférées quotidiennement vers le laboratoire pour être analysées.

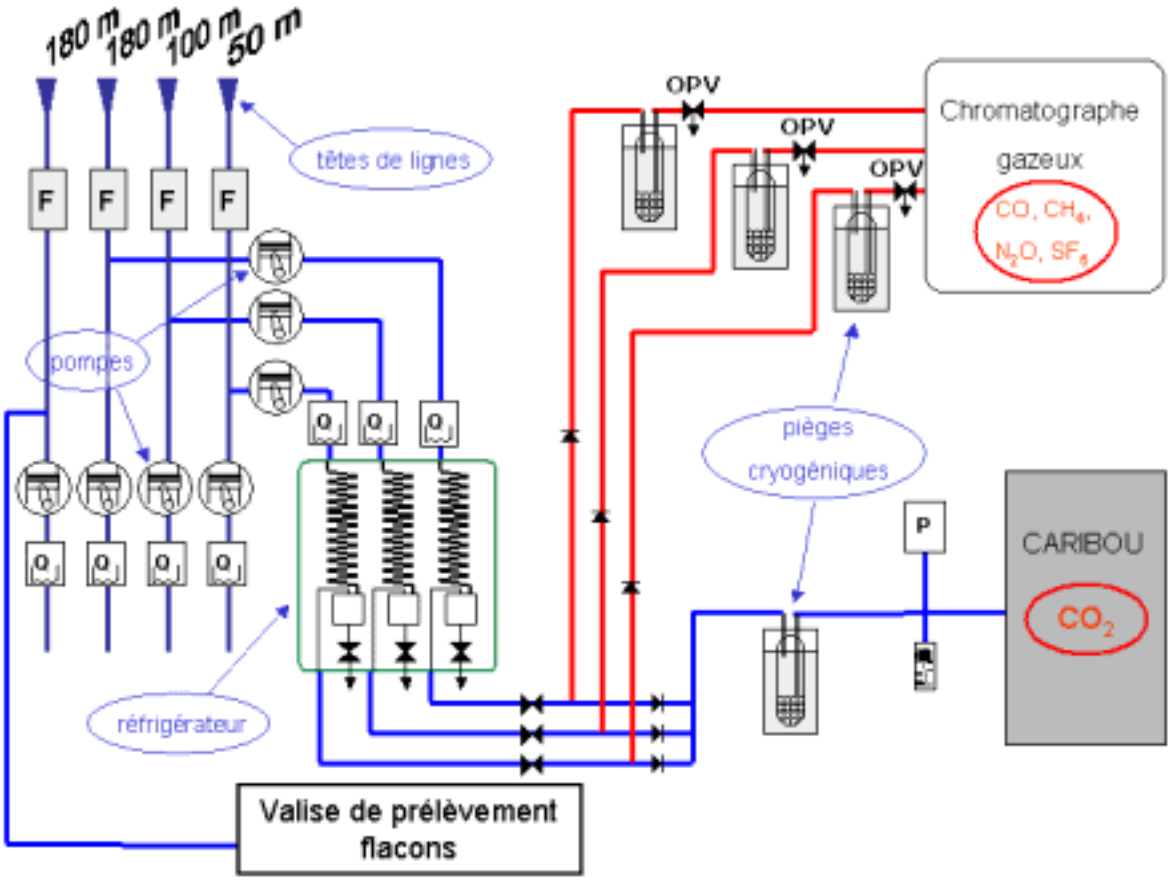


Figure II.2: Schéma de distribution de l'air à Trainou.

Les prélèvements sont réalisés à trois hauteurs sur le pylône (50, 100 et 180 m). Cinq lignes indépendantes (tubes DEKABON® 1300, diam ½") ont été posées (une à 50, une à 100 et trois

à 180 m, *cf.* tableau II.1, figure II.2). Le tube Dekabon® a été choisi pour ses propriétés: il présente l'avantage d'être résistant aux oxydants atmosphériques, facile à courber, et surtout inerte vis-à-vis des gaz analysés. Il est composé d'une gaine extérieure en polyéthylène, d'un feuillard d'aluminium et d'un film intérieur en polyéthylène (*cf.* Annexe 5).

Une ligne de prélèvement spécifique pour la mesure du radon sera aménagée à 180 m (tuyau en polyéthylène, diamètre 63 mm). Les contraintes d'installation liées au site ne nous ont pour l'instant pas permis d'installer de tuyau de prélèvement compatible avec la mesure de Radon.

Nous avons aussi installé à 180 m, des capteurs météorologiques pour mesurer la vitesse et la direction du vent (un anémomètre girouette YOUNG® 05103L), la température et l'humidité relative (sonde Vaisala HUMICAP® HMP45A, *cf.* Annexe 5). Les mesures météorologiques nécessitent d'utiliser un bras de déport afin de s'affranchir des perturbations induites par le pylône Nous avons donc installé ces capteurs sur la balustrade du niveau 180 m, éloignés de deux mètres du pylône. Les différents capteurs et lignes de prélèvement sont récapitulés en fonction du niveau dans le tableau II.1.

L'air provenant des différents niveaux doit être partagé entre plusieurs instruments ayants des caractéristiques et des contraintes de fonctionnement différentes: le chromatographe en phase gazeuse et le CARIBOU (cet instrument sera détaillé par la suite). En effet, l'un a été conçu pour fonctionner à une pression maximum de 1080 mbar et l'autre doit avoir en amont une pression au moins égale à 1200 mbar pour que les régulateurs puissent fonctionner correctement. J'ai dû trouver un compromis en ajustant les vannes de surpression (OPV sur la figure II.2) et en augmentant légèrement la consigne de pression du CARIBOU jusqu'à 1200 mbar. Ce choix a été validé par des tests au laboratoire, avant l'installation sur site.

Hauteur (m)	**Initiales**	**Equipement**
180	TR3	anémomètre, girouette, température et humidité, 3 lignes de prélèvement
100	TR2	1 ligne de prélèvement
50	TR1	1 ligne de prélèvement
0	TR0	anémomètre, girouette, température et humidité, ligne téléphonique

Tableau II.1: Equipements installés sur la tour de Trainou.

Nous disposons aussi d'une ligne indépendante (provenant du niveau 180 m) qui est utilisée pour le prélèvement hebdomadaire de flacons. Ceux-ci sont analysés dans notre laboratoire de Gif-sur-Yvette et servent:

- à contrôler la qualité des mesures du chromatographe gazeux et du CARIBOU
- à faire une analyse isotopique du CO_2 et du CH_4 par spectrométrie de masse

1.4. Description de l'environnement de la station, des sources locales et des régimes de vents

L'environnement de Trainou est constitué de régions très diverses: la vallée de la Loire, de grandes forêts (Orléans, Sologne) et des terres agricoles (Beauce, Gâtinais, Berry). Les forêts et peupleraies représentent 22%, l'agriculture plus de 50% de la surface de la région Centre. C'est donc une région avec une activité agricole très forte. Celle-ci est consacrée principalement (54%) à la production céréalière [Préfecture]. L'élevage n'y est pas très développé même si on compte tout de même 12.6 millions de têtes de bétail [DRIRE]. L'industrie de la région Centre est, elle aussi, assez développée suite à la délocalisation ayant eu lieu ces 20 dernières années. Les secteurs d'activités représentés sont notamment: la pharmacie-parfumerie, le caoutchouc, le papier, l'électronique et l'informatique [Préfecture]. La station de Trainou est relativement éloignée des sources (anthropiques) locales puisque dans un rayon de 5 km, on ne compte que 5 petites villes et villages avec une population inférieure à 3000 habitants (tableau II.2).

Ville	**distance (km)**	**nombre d'habitants**
Trainou	1.	2796
Loury	3.9	1990
Rébréchien	4.2	1005
Vennecy	4.2	987
Fay-aux-Loges	4.5	3023

Tableau II.2: Villes à proximité de la tour de Trainou [INSEE, 1999].

Cependant, à une quinzaine de kilomètres, on trouve l'agglomération d'Orléans qui compte 350 000 habitants (population dans l'aire urbaine [INSEE, 1999]). Même si la densité de

population d'Orléans est 5 fois plus faible que celle de Paris, la proximité de l'agglomération en fait une source (locale) non négligeable. En effet, la région orléanaise est la troisième plate-forme logistique française [Préfecture], le trafic routier y est donc important. Les deux principaux axes routiers, à proximité, sont d'ailleurs connus pour être des zones de circulation difficiles. Il s'agit de l'autoroute A10 (qui relie Orléans à Paris) et de la nationale E60 (qui relie Orléans à Châteauneuf-sur-Loire). Les émissions anthropiques de gaz à effet de serre de la région Centre seront donc principalement dûes aux secteurs de l'agriculture, de l'industrie et du transport (tableau II.3, figure II.3). Les secteurs responsables de la majorité des émissions de CO_2 sont la transformation d'énergie, le secteur industriel, le tertiaire et le transport routier. Les émissions sont fortement liées à la densité de population et au tissu industriel en général. Le CH_4 provient essentiellement de la fermentation, des déjections animales, de la mise en décharge des déchets dans l'industrie. Le N_2O provient essentiellement de l'agriculture, à cause des apports azotés sur les sols cultivés. Les émissions de SF_6 proviennent essentiellement du secteur industriel et de la transformation de l'énergie.

Espèce	**CO**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2O**		**SF_6**	
Région	(t/an)	(kg/ha/an)	(t/an)	(kg/ha/an)	(kt/an)	(t/ha/an)	(t/an)	(kg/ha/an)	(t/an)	(g/ha/an)
Loiret	82538	122.0	19119	28.2	5273	7.8	1375	2.0	0.36	0.5
Centre	307986	78.7	116032	29.6	20672	5.3	12815	3.3	1.58	0.4
Essonne	90472	501.0	8357	46.3	5752	31.9	573	3.2	0.98	5.5
Paris	97098	9212.0	7179	681.0	6561	623.0	500	47.5	1.23	117.0
IDF	598795	498.0	118480	98.6	52653	43.8	10263	8.5	11.5	9.6

Tableau II.3: Emissions régionales totales et rapportées à la superficie pour l'année 2000 [CITEPA, 2005a].

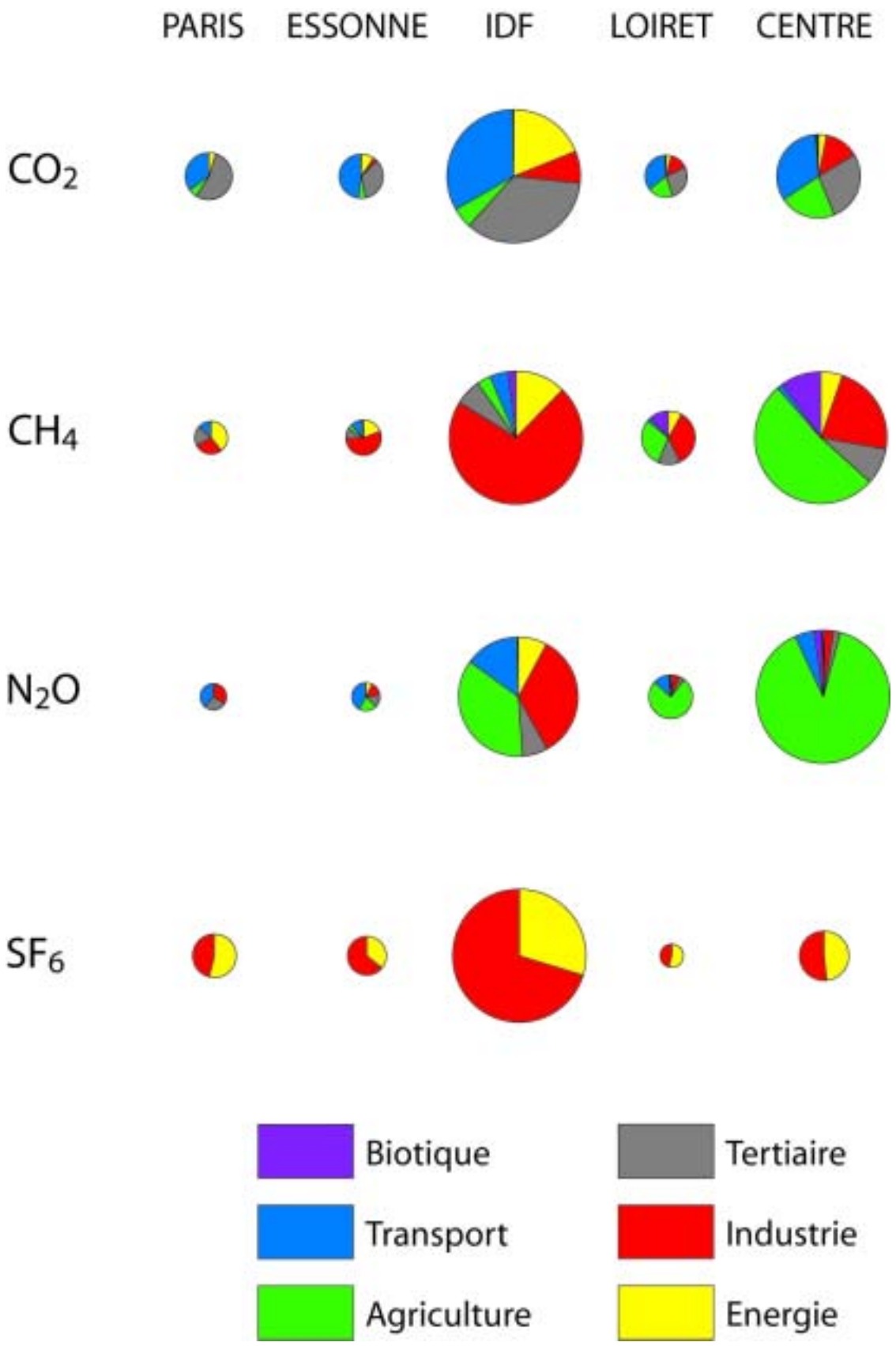


Figure II.3: Emissions régionales par secteurs d'activités pour l'année 2000 [CITEPA, 2005a]. La taille des disques est proportionnelle à l'émission totale.

De plus, une étude des rétro-trajectoires pour l'année 2005 montre qu'en moyenne les secteurs influençant le plus la station sont les secteurs Ouest et Nord, respectivement à hauteur de 40 et 30% (figure II.4). La contribution du secteur ouest est encore plus forte pendant l'été: 62% en juillet contre 30% en décembre (tableau II.4). A 180 mètres, les vents proviennent principalement du sud-ouest et du nord-est (figure II.5). Il sera donc nécessaire de mettre au point une sélection de données efficace afin de relier les concentrations observées à leur origine.

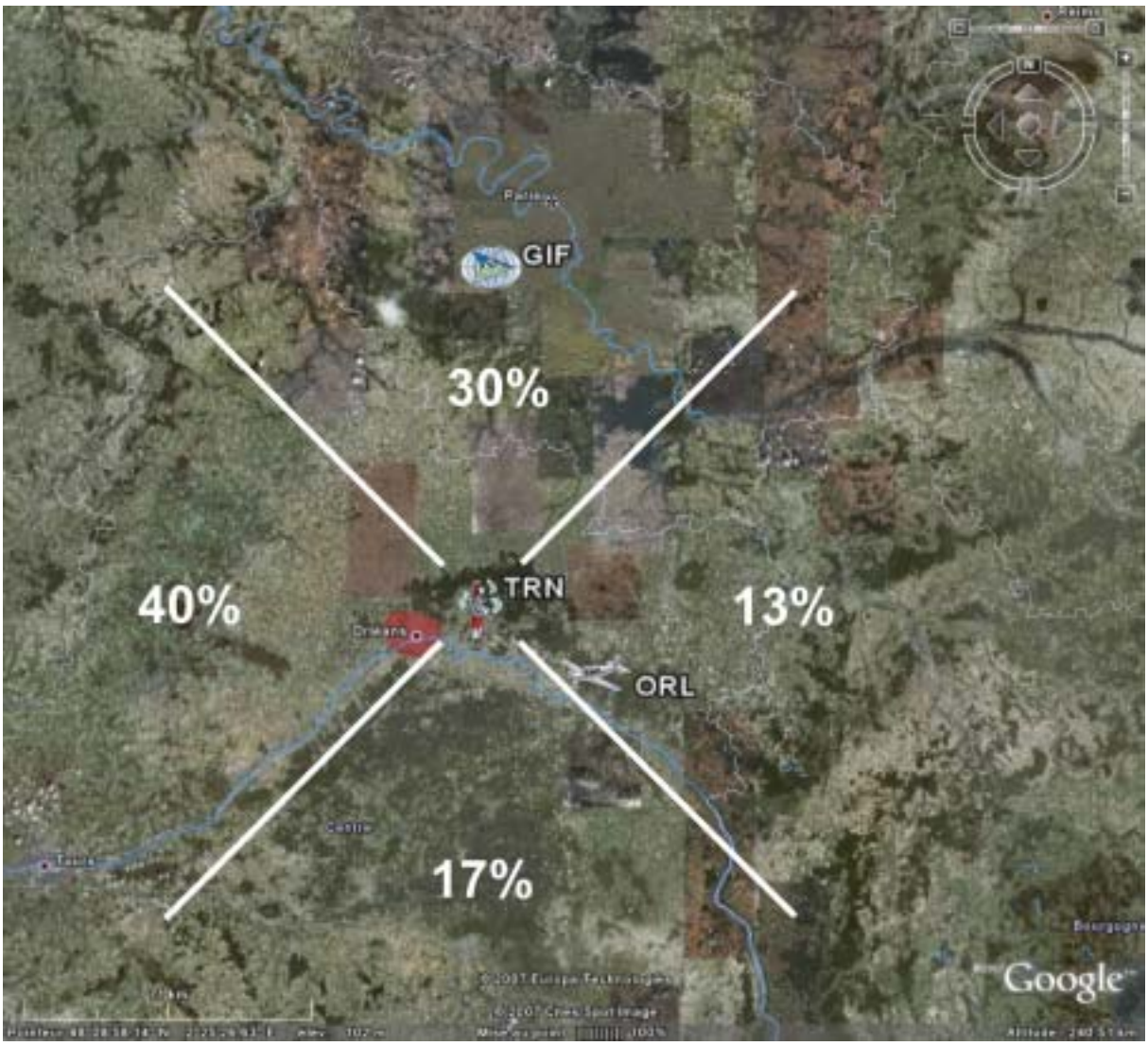


Figure II.4: *Vue satellite de la région centre (données Google Earth). Les stations du réseau RAMCES sont représentées par leurs initiales. L'agglomération orléanaise est représentée par un polygone rosé à l'ouest de la station de Trainou (TRN). Les pourcentages correspondent aux contributions des différents secteurs (nord, sud, est et ouest) pour l'année 2005 selon l'étude des rétro-trajectoires réalisée à l'aide de l'outil Trajectory Viewer 1.1 développé au ECN (Energy research Centre of the Netherlands, http://www.ecn.nl/) et des sorties du modèle FLEXTRA [Stohl et al., 2005].*

Zone d'influence	Année 2005	Décembre 2005	Juillet 2005
Nord (315-45°)	30	40	30
Sud (135-225°)	17	10	4
Est (45-135°)	13	20	4
Ouest (225-315°)	40	30	62

Tableau II.4 Contribution des différents secteurs en %.

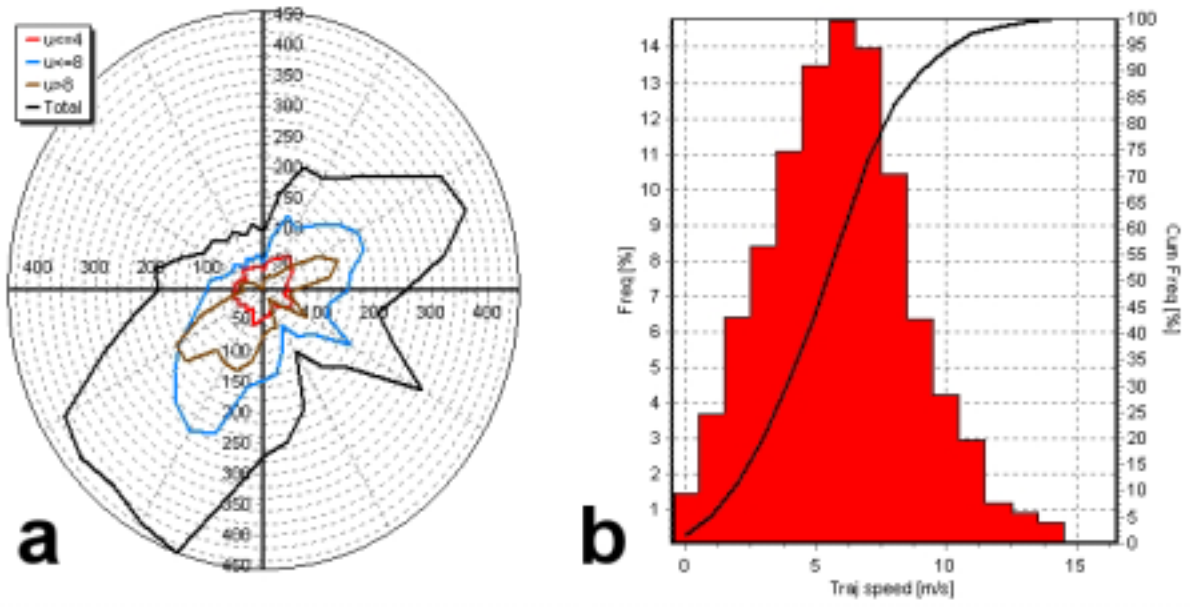


Figure II.5: Rose des vents à Trainou (180 m) pour trois classes de vitesses (a) et fréquence des vitesses de vents (b) calculées en utilisant l'outil Trajectory Viewer 1.1 développé au ECN (Energy research Centre of the Netherlands, http://www.ecn.nl/) et les sorties du modèle FLEXTRA [Stohl et al., 2005] pour l'année 2005.

2. Instrumentation

2.1. CARIBOU: l'analyseur CO_2

Le LSCE, en collaboration avec le DAPNIA/SIS, une équipe du CEA/Saclay, a développé un nouvel instrument de mesure du CO_2 en continu nommé CARIBOU [Galdemard *et al.*, 2005].

Le Caribou est conçu pour mesurer en continu la concentration du CO_2 dans l'air avec une précision de 0.05 ppm, et une reproductibilité de l'ordre de 0.01 ppm. Celui-ci est constitué de deux sous-systèmes: un compartiment dédié à l'analyse (figure II.6) et une unité de pompage. C'est donc lui qui gère le pompage de l'air des trois niveaux pour toute la station (*i.e.* tous les instruments).

Figure II.6: Vue de la partie analyseur du CARIBOU. Cette baie électrique est régulée en température et comprend l'analyseur CO_2 (en bas) et le système de contrôle associé (PC). Les composants industriels ont été choisis pour leur robustesse et leur maintenance aisée.

L'analyseur est basé sur un LI-COR® 6252 (http://www.licor.com), un instrument commercial. Il utilise la méthode de détection par absorption différentielle dans le domaine de l'infrarouge. L'avantage de ce type d'instrument est une réponse et une fréquence d'acquisition rapides (1Hz). Au cœur du système de mesure, on trouve les deux cellules d'un LI-COR® 6252 (figure II.7). Celui-ci permet l'analyse en phase gazeuse du dioxyde de carbone et de l'eau, par spectrométrie infrarouge non-dispersive (NDIR). Dans le cas du CARIBOU, seul le CO_2 est mesuré. Les mesures sont basées sur la différence d'absorption du rayonnement infrarouge entre les deux cellules de l'instrument. La cellule A (la cellule de référence) est remplie avec un gaz dont la teneur en CO_2 est connue, tandis que la cellule B (la cellule de l'échantillon) est utilisée pour le gaz à mesurer. La source est composée d'un filament de tungstène chauffé maintenu dans un vide poussé. Le rayonnement infra-rouge (centré à 4.225 microns pour le CO_2) est transmis à travers les deux cellules, puis il est détecté par des semi-conducteurs au séléniure de plomb. Finalement, un système informatique intègre les deux mesures et permet de calculer la concentration de l'échantillon. L'air extérieur est pompé puis déshydraté avant d'être injecté dans la cellule échantillon. Il est nécessaire de déshydrater l'air avant de l'analyser car l'eau perturbe la mesure en absorbant le rayonnement IR dans cette bande de fréquence. Par exemple, 10 ppm d'eau contribue à augmenter le signal du CO_2 de 1ppm. A 20°C, l'air peut contenir quatre fois plus de vapeur d'eau qu'à 0°C et à -50°C il en contient 150 fois moins qu'à 0°C. Une méthode efficace pour se débarrasser de la vapeur d'eau consiste donc à abaisser la température de l'échantillon [Trivett *et al.*, 1999]. Le but est de piéger le maximum d'eau sans piéger de CO_2 dont le point de fusion se trouve à -78°C. Les températures choisies tiennent donc compte de ce dernier point. Le système de dessiccation à effet Peletier, initialement prévu a été remplacé par un réfrigérateur et un piège cryogénique à bain d'alcool. En refroidissant l'air extérieur à +4°C, le réfrigérateur permet d'éliminer par condensation la majeure partie de l'humidité de l'air (~80%). Le piège cryogénique à -65°C permet ensuite d'éliminer toute trace d'eau résiduelle sans piéger de CO_2 (*cf.* annexe 6).

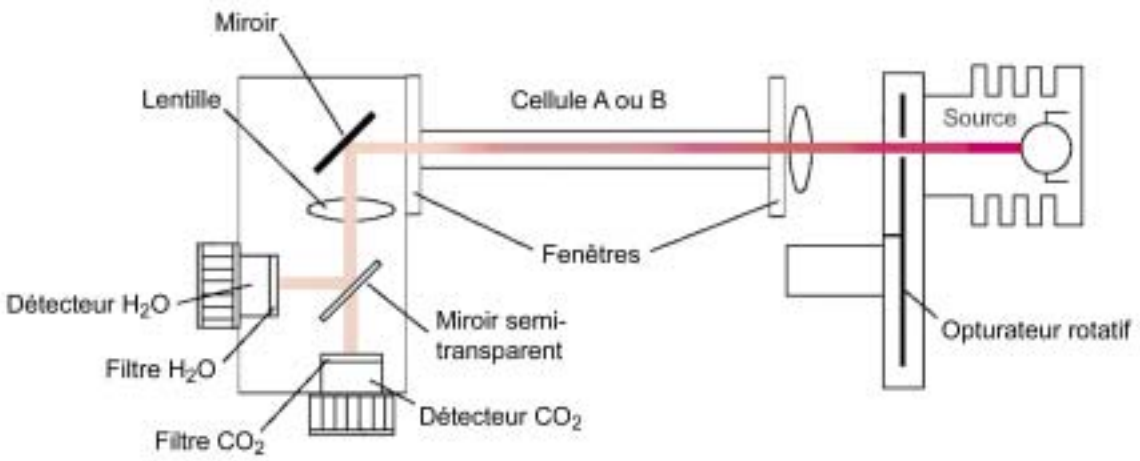


Figure II.7: Vue en coupe d'un LI-COR® 6252.

Dans sa version commerciale, le LI-COR a une précision de 1 à 2 ppm avec des standards respectivement à 350 et 1000 ppm. Ceci est insuffisant comparé au 0.1 ppm recommandé par l'organisation mondiale de météorologie [WMO/GAW, 2005]. Pour arriver à ce résultat, il est nécessaire de réguler précisément les paramètres physiques du système (température et pression). On peut ainsi gagner au moins un facteur 10 au niveau de la reproductibilité de la mesure.

Pour garantir des conditions d'analyse optimales et une précision accrue, le CARIBOU intègre donc un système de régulation actif de la température, du débit et de la pression (algorithme de logique floue). Les conditions de fonctionnement sont les suivantes:

- Pression des cellules: 1080 ± 0.03 hPa
- Débit des cellules: 20 ± 0.03 mL min^{-1}
- Température: 35 ± 0.05 °C

Pour des raisons économiques et afin de réduire les opérations de maintenance, le débit des gaz de référence est fixé à 20 mL min^{-1} (cela équivaut à un fonctionnement continu de 6 mois pour une bouteille de gaz de 40 litres à 150 bars). De plus, ce faible débit permet d'utiliser les standards pendant une dizaine d'années ce qui permet de s'affranchir des erreurs dues au transfert d'échelle primaire, lors du changement des standards de travail.

La supervision et la configuration du CARIBOU sont réalisées à distance et les résultats sont transférés automatiquement à un poste de pilotage situé à Saclay. Les données brutes sont

téléchargées tous les jours. Le logiciel, développé en JAVA, permet une prise de main, un contrôle et un diagnostique distants de l'expérience.

La calibration de l'instrument s'effectue tous les huit jours en utilisant un jeu de six standards gazeux couvrant la gamme de concentrations 340-450 ppm. Chaque standard est alors analysé pendant dix minutes. Le gaz de référence est injecté dans la cellule échantillon toutes les heures pendant dix minutes pour déterminer la dérive de l'instrument. Un gaz appelé "target" est aussi injecté toutes les sept heures afin de déterminer les performances de l'instrument. La reproductibilité obtenue au laboratoire avec ce gaz "target" est de 0.05 ppm. Les performances du CARIBOU en conditions réelles (sur le terrain) sont aussi bonnes. Entre le 21 février et le 3 mars, nous avons effectué un test sur site en injectant le "target" toutes les deux heures pendant 10 minutes (on conserve seulement les 4 dernières minutes des injections pour calculer la moyenne et l'écart type, on a donc 48 points par injection). L'écart type calculé sur les concentrations de CO_2 est inférieur à 0.05 ppm et vaut en moyenne 0.02 ppm (figure II.8).

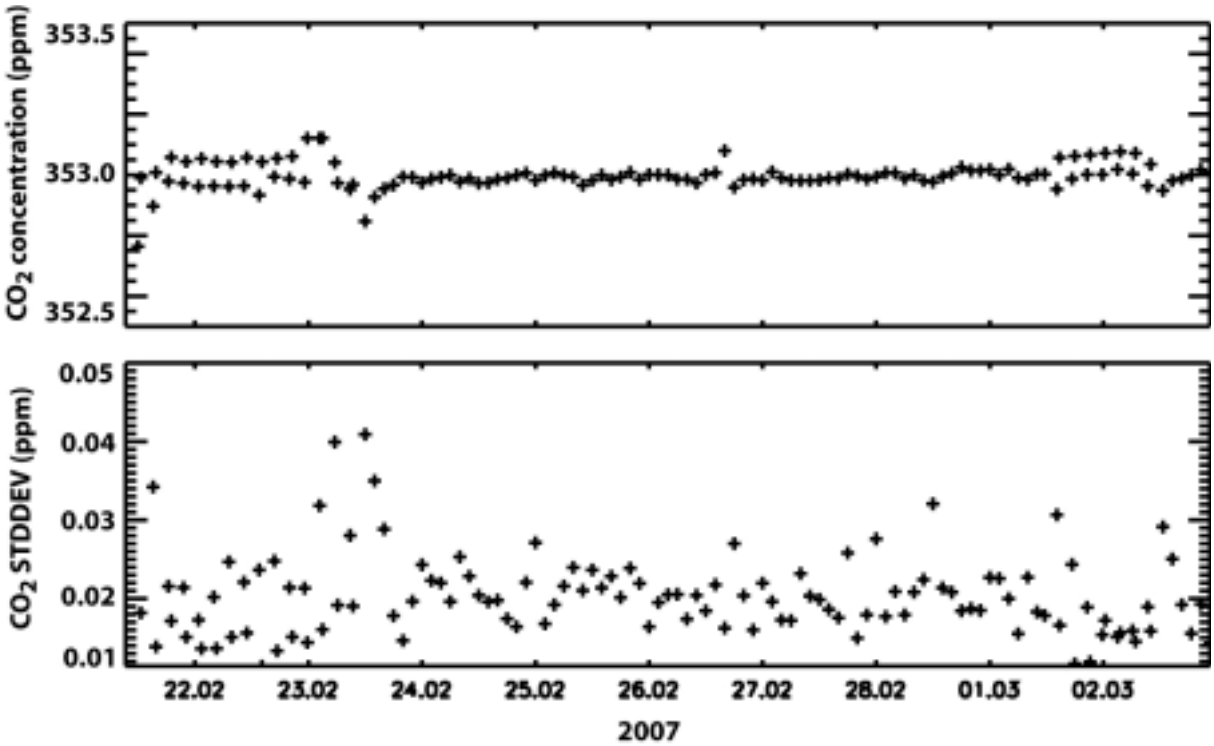


Figure II.8: Analyse du gaz "target" avec le CARIBOU entre le 21/02 et le 03/03/2007 à Trainou.

2.2. La mesure du Radon-222

Le Radon, gaz radioactif naturel, est un produit de désintégration appartenant à la chaîne de l'Uranium et du Thorium, deux espèces présentes dans la roche mère de la croûte terrestre. Lors de la désintégration du Radium, le Radon a suffisamment d'énergie pour s'échapper du sol et diffuser vers l'atmosphère (figure II.9).

Le Radon est par conséquent très abondant au-dessus des surfaces continentales. Il appartient à la famille des gaz rares, ce qui le rend inerte chimiquement et insensible au processus de dépôt humide. Seul les processus physiques (diffusion, adsorption, advection) contraignent sa mobilité dans l'atmosphère. De plus, la désintégration radioactive est l'unique processus de disparition qui intervient. Ce qui en fait un excellent traceur naturel pour l'étude de la circulation atmosphérique.

Parmi tous les isotopes du Radon, seuls le Radon-220 et Radon-222 possèdent un temps de vie suffisamment long pour diffuser à travers le sol et parvenir jusqu'à l'atmosphère. Néanmoins, le Radon-220 possède un temps de vie trop faible (51 secondes) pour pouvoir se déplacer sur de longues distances. Seul le Radon-222 peut couvrir des distances de plusieurs centaines de kilomètres (demi-vie de 3.82 jours et durée de vie moyenne de 5.51 jours). Son utilisation comme traceur de masses d'air continentales est donc compatible avec l'observation de phénomènes synoptiques.

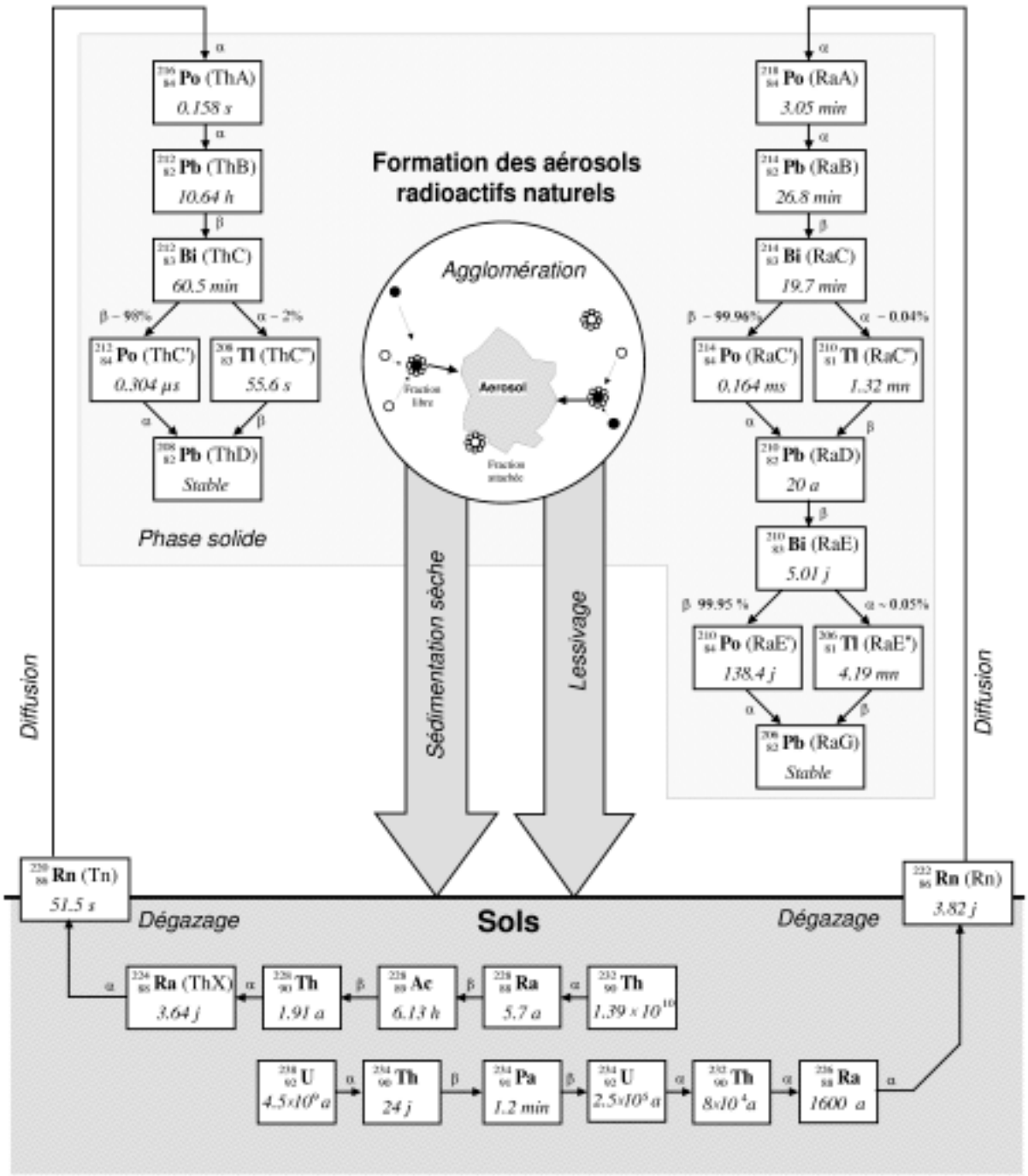


Figure II.9: Chaîne de désintégration de l'Uranium-238 et du Thorium-232 [Filippi, 2000].

L'utilisation d'une ligne de prélèvement de plusieurs dizaines de mètres est incompatible avec les techniques de mesure classiques, utilisées jusqu'à maintenant dans les stations du réseau RAMCES. Cette technique dite par "dépôt actif", se base sur l'évaluation de la quantité de Radon à partir de la mesure d'activité de ses descendants solides collectés sur un filtre [Polian, 1984; Filippi, 2000]. La mesure du Radon à 180 m d'altitude impose l'utilisation de lignes de

prélèvement, d'au moins 200 m de long, ce qui entraîneraient une trop grande perte d'information par adsorption ou impaction des particules aérosols sur les parois du tube. La technique la plus judicieuse à employer pour ce type de mesure consiste à utiliser une méthode basée sur la mesure du Radon-222 gazeux en utilisant un double filtre [Thomas *et al.*, 1970]. L'instrument qui doit être mis en place à Trainou est basé sur ce principe et a été développé en Australie par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization, http://www.ansto.gov.au/) [Whittlestone *et al.*, 1998].

Le système se compose d'une chambre d'analyse avec à l'entrée deux barils de 200L et un filtre. Les barils permettent de faire disparaître le Radon-220 en imposant un temps de résidence supérieur à 10 fois sa période de demi-vie. Le filtre "absolu" stoppe toutes les particules solides à l'entrée du système. On ne collecte ainsi que le Radon-222 en s'affranchissant des autres isotopes et de ces descendants radioactifs solides. Un système de pompes permet ensuite de faire circuler cet air à l'intérieur de la chambre le temps que d'autres descendants (solides) du Radon soient produits et piégés sur un deuxième filtre (figure II.10). Les éléments collectés vont alors émettre un rayonnement alpha en se désintégrant. Ces particules alpha, converties en photon à l'aide du scintillateur à sulfure de zinc, sont ensuite comptées avec un photomultiplicateur. La concentration de radon de l'échantillon d'air est directement déduite de l'activité alpha résultante. La précision est de 10% pour une concentration de 100 mBq m^{-3} et la limite de détection est de 40 mBq m^{-3} pour un temps de comptage d'une heure [Whittlestone *et al.*, 1998].

Pour contrôler les mesures et calibrer l'instrument, on injecte périodiquement à l'aide d'une source de Radium-226, une quantité connue de Radon-222 à l'intérieur de la chambre de désintégration. On mesure aussi régulièrement le niveau de fond pour compenser l'accumulation des descendants à longue durée de vie (Plomb-210) à l'intérieur de la chambre ainsi que la dérive de l'instrument.

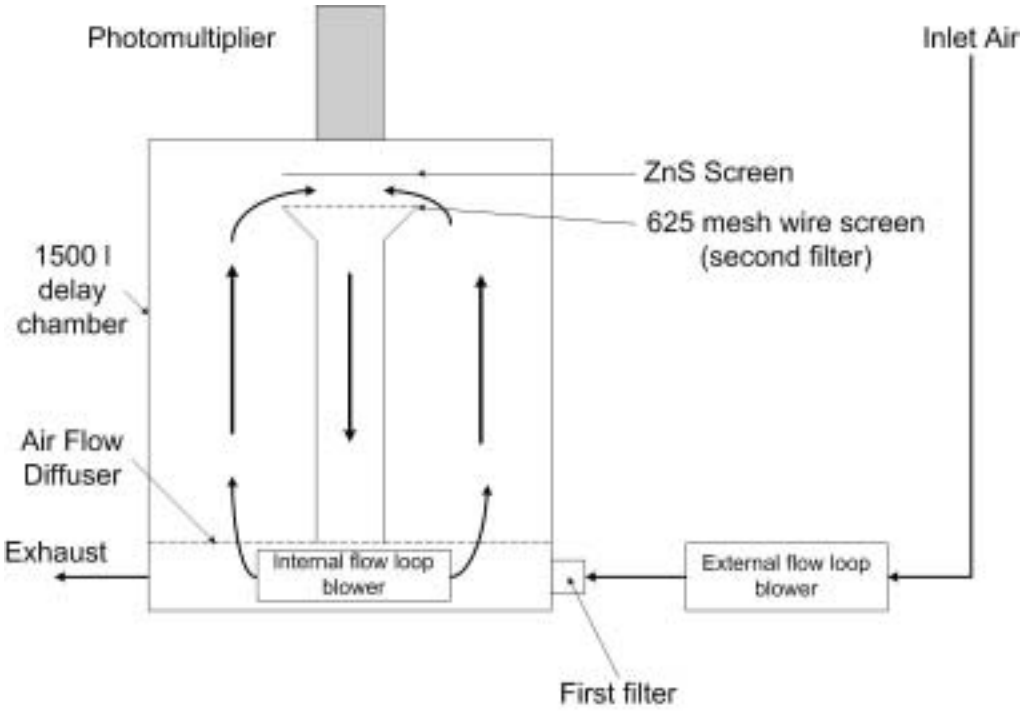


Figure II.10: Schéma de principe de l'instrument Radon développé par l'ANSTO adapté de Wittlestone et al. [1998].

J'ai fait réaliser la chambre en inox selon les plans fournis par l'ANSTO par une entreprise de mécanique en 2004, durant la première année de ma thèse. Malheureusement, à cause de difficultés rencontrées (douanes, radioprotection) pour obtenir une source de Radium (modèle Pylon 2000A-20, http://www.pylonelectronics.com/nukeinst.html), le montage de l'instrument a été retardé de plusieurs mois. Durant l'été 2006, j'ai pu obtenir de faire entrer une telle source sur le territoire. Finalement, en novembre 2006, Wlodek Zahorowsky de l'ANSTO est venu nous aider à monter et mettre au point l'instrument.

En attendant de pouvoir installer l'analyseur à Trainou, celui-ci fonctionne en parallèle de notre autre analyseur de Radon (un dérouleur linéaire, utilisant le principe du dépôt actif) installé à Gif-sur-Yvette. Le but étant de comparer les mesures et d'en apprendre plus sur le déséquilibre radioactif. En effet, lors de la mesure par dépôt actif, on suppose que les descendants solides du Radon sont en équilibre radioactif avec le Radon gazeux. Or, l'échantillonnage de la masse d'air peut avoir lieu alors que l'équilibre radioactif n'est pas encore atteint.

L'architecture des deux systèmes est très différente. Dans le cas du modèle à double filtre (mesure du Radon gaz), on s'affranchit des perturbations dûes aux autres radionucléides de

façon mécanique (barils, filtre d'entrée). Alors que dans le cas du dérouleur l'estimation et la prise en compte de ces perturbations est mathématique (à l'aide des lois de désintégrations et en supposant être à l'équilibre radioactif). Beaucoup de facteurs correctifs appliqués sont encore mal évalués (capacité de collecte du filtre, coefficient de déséquilibre, perte du rayonnement alpha au sein du filtre, mauvais fonctionnement du dérouleur).

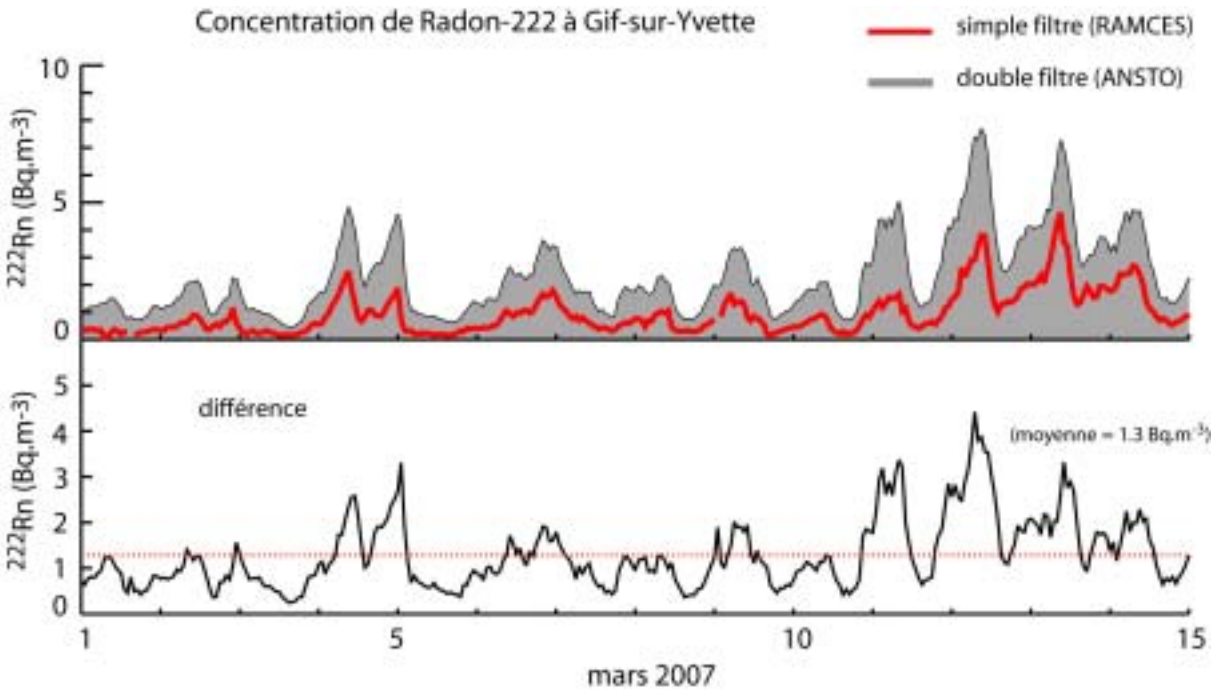


Figure II.11: Comparaison des deux instruments de mesure du Radon-222 à Gif-sur-Yvette en mars 2007.

La figure II.11 montre une comparaison entre les deux techniques de mesure pendant 15 jours. Les deux signaux sont en phase, mais l'amplitude est différente. La mesure du Radon gaz (en grisé sur la figure) est supérieure à la mesure par dépôt actif (en rouge). On observe une différence systématique de 1.3 Bq m^{-3} en moyenne entre les deux instruments. De plus, cette différence est plus importante en période de forte activité radonique. La nuit, l'atmosphère est plus stable que le jour. La couche limite est plus basse et les concentrations sont plus élevées. Les mesures sont donc représentatives des sources locales. Ainsi, le déséquilibre entre les descendants solides et le Radon gazeux est plus important. L'après-midi, le mélange vertical est plus important. Les masses d'air arrivant à Gif-sur-Yvette sont donc mieux mélangées et le déséquilibre radioactif est plus faible.

L'étude de la corrélation entre les deux techniques nous permet d'estimer le facteur de déséquilibre radioactif et ainsi mieux contraindre les paramètres empiriques utilisés avec le

dérouleur linéaire. Celui-ci vaut 1.6 (coefficient de la droite de régression linéaire, avec R^2 = 0.9, figure II.12).

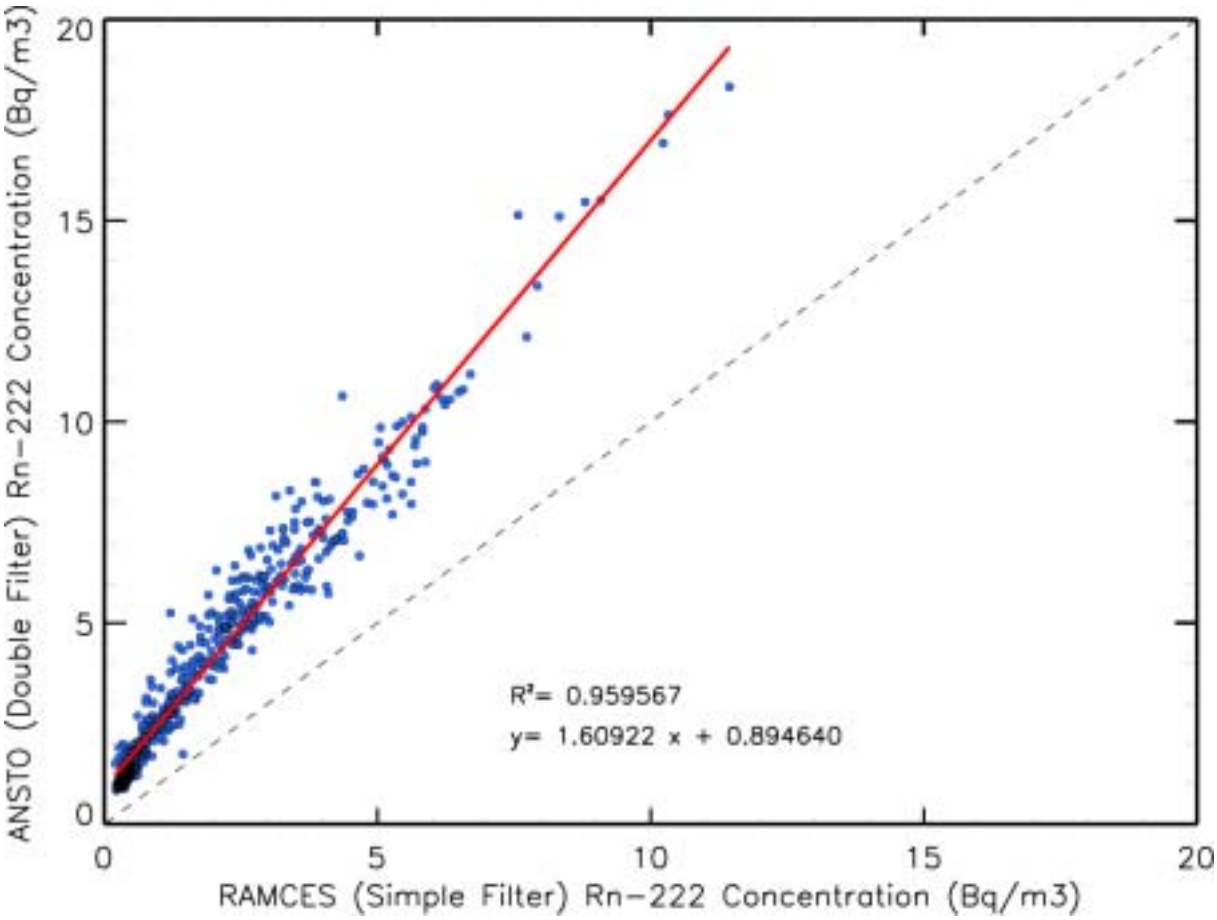


Figure II.12: Corrélation entre les deux mesures de Radon-222 effectuée à Gif-sur-Yvette en février 2007.

La figure II.13 montre l'évolution de ce coefficient en fonction du temps (il s'agit de la régression mensuelle décalée de n semaines). Cette valeur est stable au cours du temps et n'a pas évolué au cours des trois derniers mois (1.61 ± 0.01).

Pour tenir compte du déséquilibre radioactif du dérouleur linéaire, j'ai donc appliqué une correction à nos mesures de Radon-222 faites à Gif-sur-Yvette. Ainsi, j'ai utilisé un facteur multiplicatif de 1.6 (pour simplifier, je néglige l'ordonnée à l'origine de la droite de régression pour la correction).

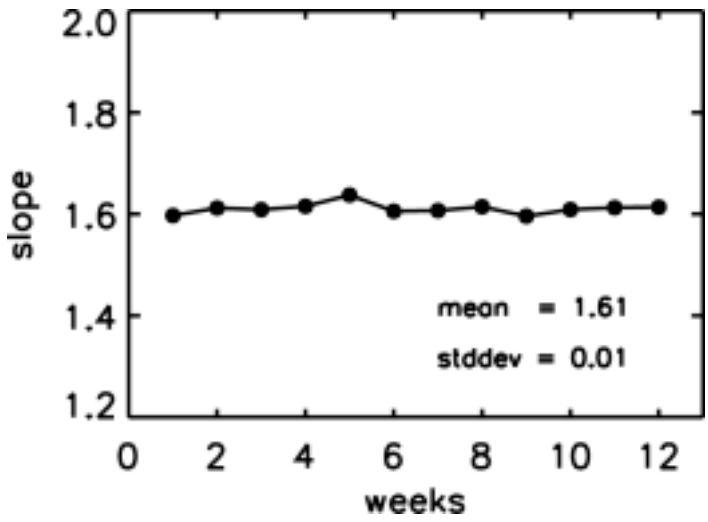


Figure II.13: Evolution de la pente de la régression linéaire entre les deux instruments radon au cours des trois derniers mois.

La station de mesure de Trainou est opérationnelle et tourne en continu depuis le 23/08/2006. Les "trous" dans les données sont dûs aux opérations de maintenance, aux changements de configuration du système, ou aux pannes. Par exemple, entre fin octobre 2006 et mi-janvier 2007, les instruments n'ont pas fonctionné à cause d'un problème au niveau de l'alimentation électrique (figure II.14).

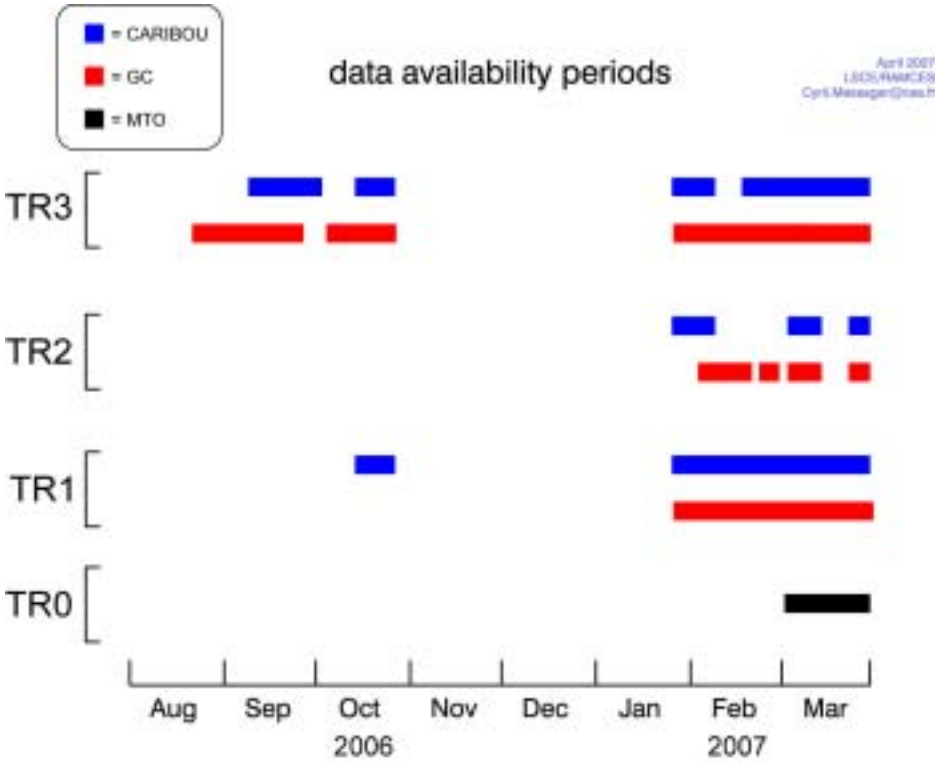


Figure II.14: Périodes de fonctionnement des différents instruments installés à Trainou.

3. Analyse des données à Trainou

A l'heure actuelle, nous disposons d'encore trop peu de données pour pouvoir faire une étude poussée. L'objectif de ce chapitre est de présenter les premières données obtenues sur le site de Trainou, ainsi qu'une comparaison avec les mesures aéroportées.

3.1. Variabilités observées

Les figures II.15 et II.16 présentent un exemple de variabilités généralement observées à Trainou au cours du mois de février 2007 à 180 mètres (figure II.15) et à 50 mètres (figure II.16).

Les données actuellement disponibles à Trainou ne permettent pas d'avoir de bonnes statistiques pour calculer les cycles diurnes et saisonniers moyens des espèces mesurées. Cependant, nous disposons tout de même des données du mois de septembre 2006 et février 2007 (*cf.* figure II.14). Ainsi, on peut dès à présent avoir une idée de l'amplitude des cycles diurnes d'hiver (février) et d'été (septembre). En hiver, elles valent en moyenne 5 ppm pour le CO_2, et 15 ppb pour le CH_4. En été, l'amplitude du cycle diurne est plus importante, ces valeurs passent à 10 ppm pour le CO_2 et 20 ppb pour le CH_4. C'est deux fois moins que ce que l'on trouve habituellement pour une station semi-urbaine comme Gif-sur-Yvette. Pour le N_2O et le SF_6, on n'observe pas de cycle diurne marqué (probablement à cause du manque de données, mais aussi parce que les variations de concentration sont faibles pour ces espèces).

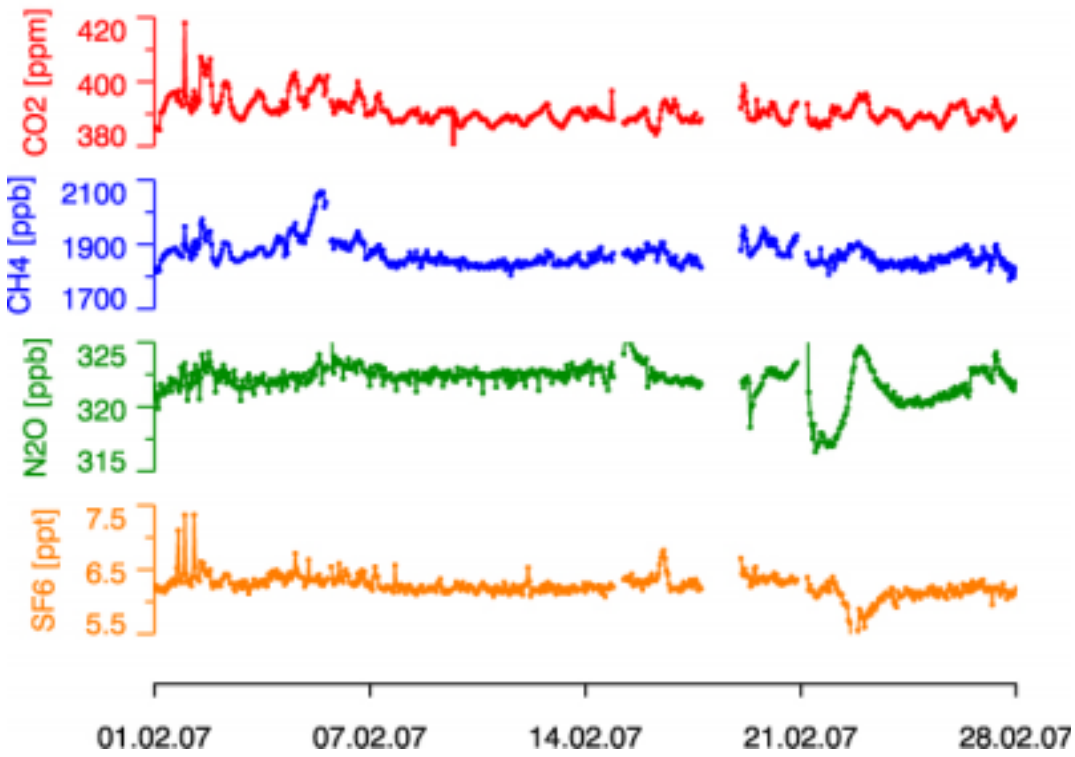


Figure II.15: Concentrations horaires du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 enregistrées à Trainou (à 180m) en février 2007.

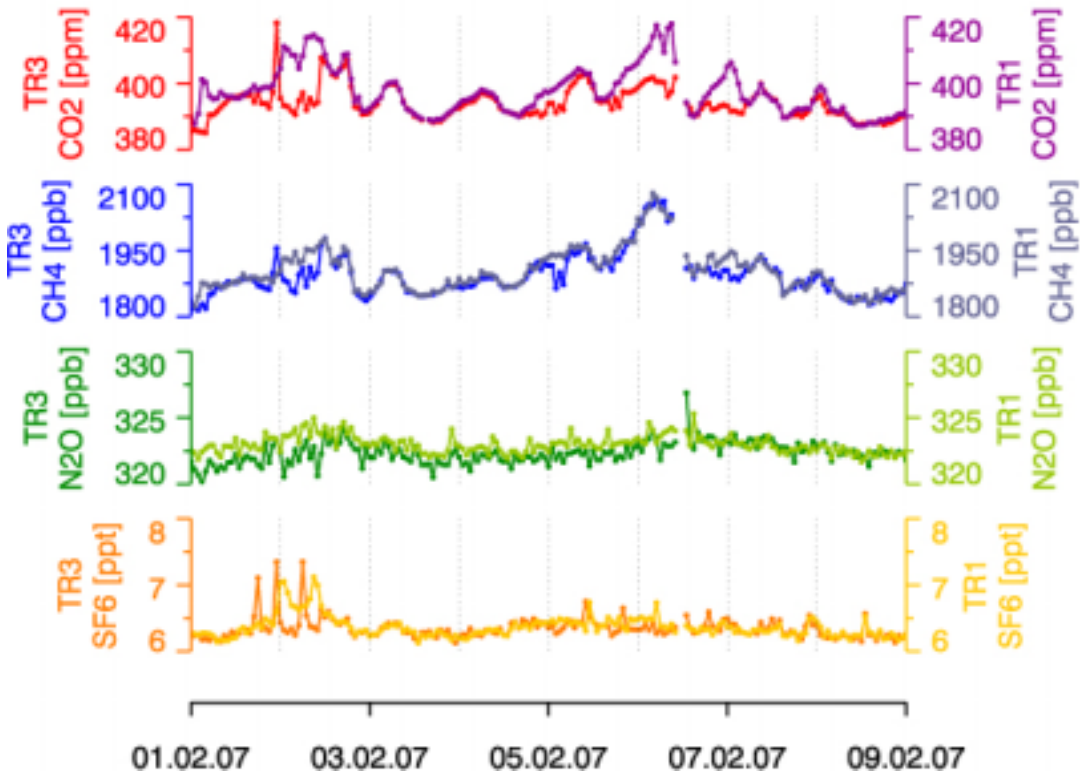


Figure II.16 Concentrations horaires observées à Trainou entre le 1er et le 9 février 2007 à 180m (TR3) et 50m (TR1).

3.2. Comparaison aux mesures aéroportées

La comparaison des premières données de la tour de Trainou aux mesures aéroportées est assez bonne (figure II.17). Ainsi, bien que les sites de prélèvement soient éloignés d'une vingtaine de kilomètre, il semblerait qu'il soit raisonnablement possible de compléter les profils verticaux avec les données de la tour.

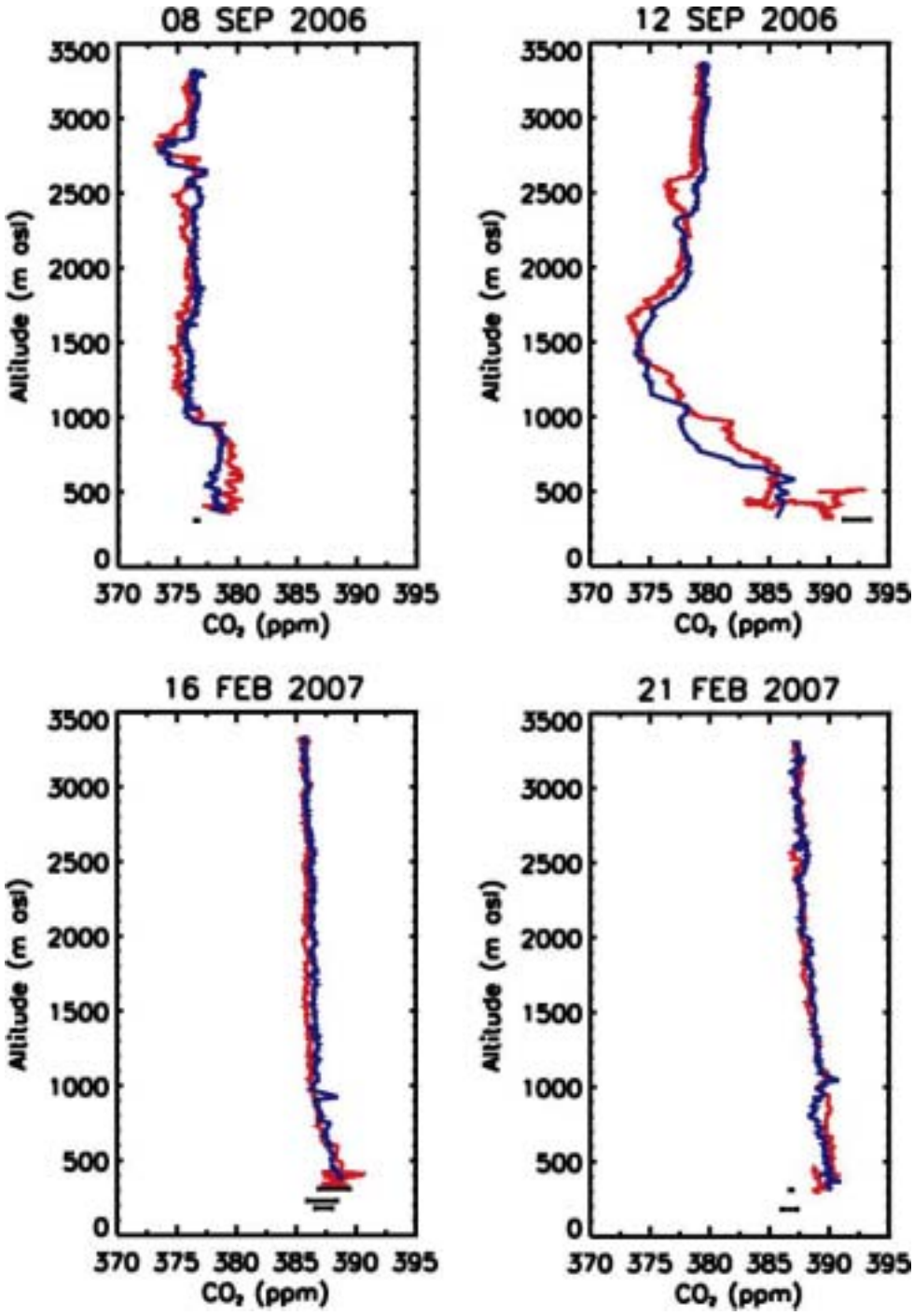


Figure II.17: Comparaison des profils verticaux ascendants (rouge) et descendants (bleu) mesurés lors des vols Orléans, aux données de la tour de Trainou (noir).

4. Conclusion

En juillet 2006, nous avons instrumenté une tour pour le suivi des principaux gaz à effet de serre. Celle-ci se trouve sur la commune de Trainou, à proximité d'Orléans. Des lignes de prélèvement descendent de trois niveaux et permettent d'échantillonner les masses d'air selon la verticale. Ainsi, cette nouvelle station de l'observatoire RAMCES vient compléter les mesures aéroportées effectuées au-dessus de la forêt d'Orléans depuis 10 ans. Une ligne spécifique doit être aménagée pour mesurer le Radon gazeux. En attendant, l'instrument de mesure du Radon gazeux a été installé à Gif-sur-Yvette et comparé à notre autre instrument (un dérouleur linéaire). Ceci m'a permis de déterminer le déséquilibre radioactif du dérouleur linéaire (1.6). J'ai appliqué une correction aux mesures faites à Gif-sur-Yvette depuis 2002 pour en tenir compte. La station est entièrement automatisée et contrôlable à distance. Celle-ci fonctionne en continu depuis le début de l'année 2007.

CHAPITRE III: ESTIMATION DES EMISSIONS DE CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 EN ILE DE FRANCE A PARTIR DES MESURES ATMOSPHERIQUES DE GIF-SUR-YVETTE

Introduction

Les concentrations atmosphériques de GES mesurées en continu en milieu continental présentent un grand intérêt pour les inversions régionales et pour la validation des modèles de transport atmosphérique. L'observatoire de Gif-sur-Yvette est localisé dans une zone de très forts gradients de concentrations des gaz traces, du fait de la transition entre région urbaine et rurale. Cet environnement est difficile à reproduire par un modèle atmosphérique, d'où l'intérêt de disposer de mesures atmosphériques pour effectuer des validations. Je m'attache dans ce chapitre à caractériser les variations diurnes, synoptiques et saisonnières des concentrations de GES de la station de Gif-sur-Yvette. Les mesures de cette station sont très fortement influencées par les émissions de la région parisienne. Je me suis donc posé la question: peut-on contraindre les émissions de gaz à effet de serre à l'échelle nationale ou régionale avec les données dont nous disposons?

1. Description du site et de l'instrumentation

La station de suivi des GES se situe dans les locaux du LSCE, sur la commune de Gif-sur-Yvette (48°42'36"N; 2°08'51"E; 167 m au-dessus du niveau de la mer), à 20 km au sud-ouest de Paris. Dans un rayon de 15 km autour de la station, bien que la zone soit urbanisée, on trouve en quantité importante des terres agricoles (48.5%) et des forêts (24%) [Préfecture]. Les mesures effectuées sur ce site sont donc influencées par ces deux types d'émissions (urbaines et rurales). L'air est prélevé depuis le toit du laboratoire, à 7 mètres au-dessus du sol. Les données météorologiques (température, pression, humidité relative, vitesse et direction du vent) proviennent d'une tour de 100 mètres située sur le centre du CEA Saclay, à 1.5 km de notre station. Elles sont rapatriées périodiquement et utilisées pour l'analyse des variabilités des GES.

Depuis septembre 2000, un chromatographe en phase gazeuse (HP-6890), développé par Doug Worthy [Worthy *et al.*, 1998] et optimisé au LSCE, nous permet d'analyser le CO_2, le CH_4, le N_2O et le SF_6 dans les flacons prélevés sur les sites du réseau RAMCES, ainsi que dans l'air ambiant [Pépin *et al.*, 2001]. Le système est équipé de deux détecteurs: un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour l'analyse du CO_2 et du CH_4 et un détecteur à capture d'électrons (ECD) pour l'analyse du N_2O et du SF_6 (figure III.1).

Un second chromatographe gazeux du même modèle a été installé début 2003 pour effectuer l'analyse du CO dans les échantillons gazeux [Valant, 2003]. Cet instrument est automatisé et couplé au premier CPG. Cet instrument a été remplacé en juillet 2006 par un chromatographe gazeux de la société Peak Laboratories (Morgan Hill, CA, USA, http://www.peaklaboratories.com/) [Yver, 2006]. Il utilise un autre système de détection et permet l'analyse simultanée du CO et du H_2 (figure III.1). Le détecteur mesure l'absorption UV de la vapeur de mercure produite par le passage du CO et du H_2 sur un bain de mercure.

Ce système est calibré automatiquement à l'aide de trois standards de travail toutes les 30 minutes (deux standards pour l'analyse multi-gaz, plus un standard spécifique pour l'analyse de l'hydrogène). Ceux-ci sont eux-mêmes calibrés par rapport à notre échelle primaire tous les mois (chapitre I.1.5). Toutes les deux heures, un autre gaz de calibration est injecté pour contrôler la dérive lente de l'instrument (on appelle ce gaz "target", *cf.* chapitre II). La précision de notre système d'analyse est conforme aux recommandations de la WMO [WMO/GAW, 2005]. Les reproductibilités valent au minimum: ± 0.05 ppm pour le CO_2, ±

1.0 ppb pour le CH_4, ± 0.4 ppb pour le N_2O, ± 0.1 ppt pour le SF_6, ± 0.8 ppb pour le CO et ± 2.0 ppb pour le H_2. Lorsque nous n'analysons pas de flacon (durant les week-end et les vacances), l'air de Gif-sur-Yvette est injecté au moins 5 fois par heure.

Lorsque nous analysons des flacons (en semaine), le nombre d'injection d'air extérieur est réduit. Cependant, une séquence est programmée pour analyser au minimum 2 échantillons par heure. Ceci nous permet de disposer d'une série de mesure quasi-continue. Les seules interruptions dans les mesures sont dues aux pannes, à la maintenance ou aux changements de configuration du système.

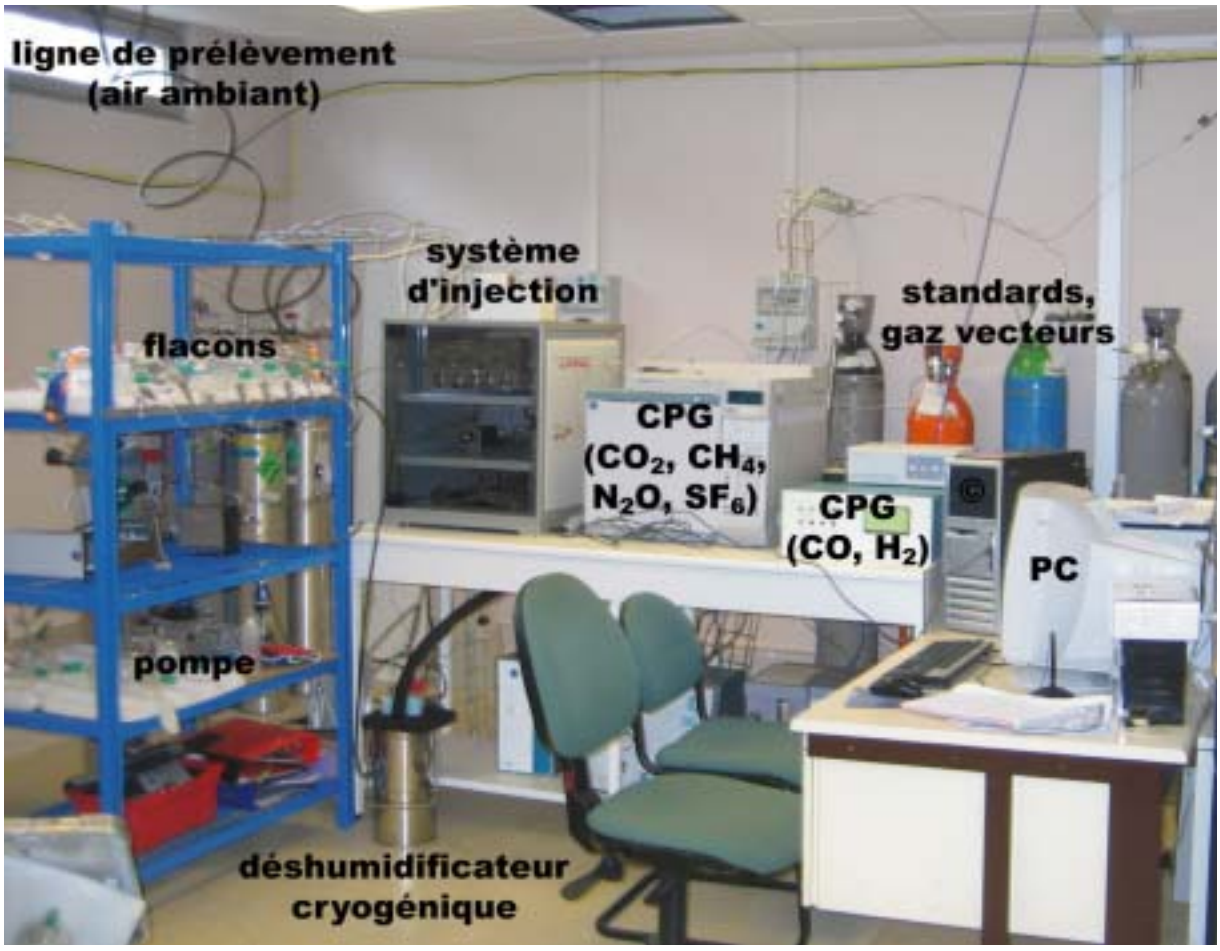


Figure III.1: Système d'analyse du CO_2, CH_4, N_2O, SF_6 et du CO, H_2 à Gif-sur-Yvette.

La mesure du radon à Gif-sur-Yvette a débutée en 2002. Le principe de mesure consiste à collecter les aérosols sur un filtre puis à mesurer l'activité du rayonnement Alpha du filtre [Polian, 1984; Filippi, 2000]. L'appareil de mesure est un "dérouleur linéaire", constitué d'un photomultiplicateur interfacé avec un scintillateur qui "transforme" les rayonnements Alpha en photons. La précision est de l'ordre de 10% et la limite de détection est de 0.3 mBq m^{-3}

pour une durée de comptage de 2 heures [Biraud, 2000]. Cet instrument ne tient pas compte du déséquilibre radioactif entre le Radon gazeux et ses descendants. Le déséquilibre est faible lorsqu'on se trouve loin des sources: en atmosphère marine par exemple. Par contre, il n'est pas négligeable au-dessus des sources continentales, lorsque l'on est proche des sources. J'ai donc appliqué un terme correctif aux concentrations mesurées en multipliant les concentrations par 1.6. Ce facteur a été estimé grâce aux mesures de Radon gaz récemment installées à Gif-sur-Yvette (*cf.* chapitre II).

2. Présentation des données

2.1. Variabilités observées

La figure III.2 présente les moyennes journalières des GES enregistrées à Gif-sur-Yvette. On remarque sur cette figure que la variabilité des concentrations est importante. Les concentrations de CO_2 et CH_4 peuvent par exemple atteindre des niveaux très élevés en hiver: jusqu'à 450 ppm pour le CO_2 et 2300 ppb pour le CH_4 (soit environ 75 ppm et 500 ppb au-dessus des concentrations de fond enregistrées à une station telle que Mace Head). Ces niveaux correspondent à des épisodes de pollution provenant de régions au nord-est de Gif-sur-Yvette (figure III.6).

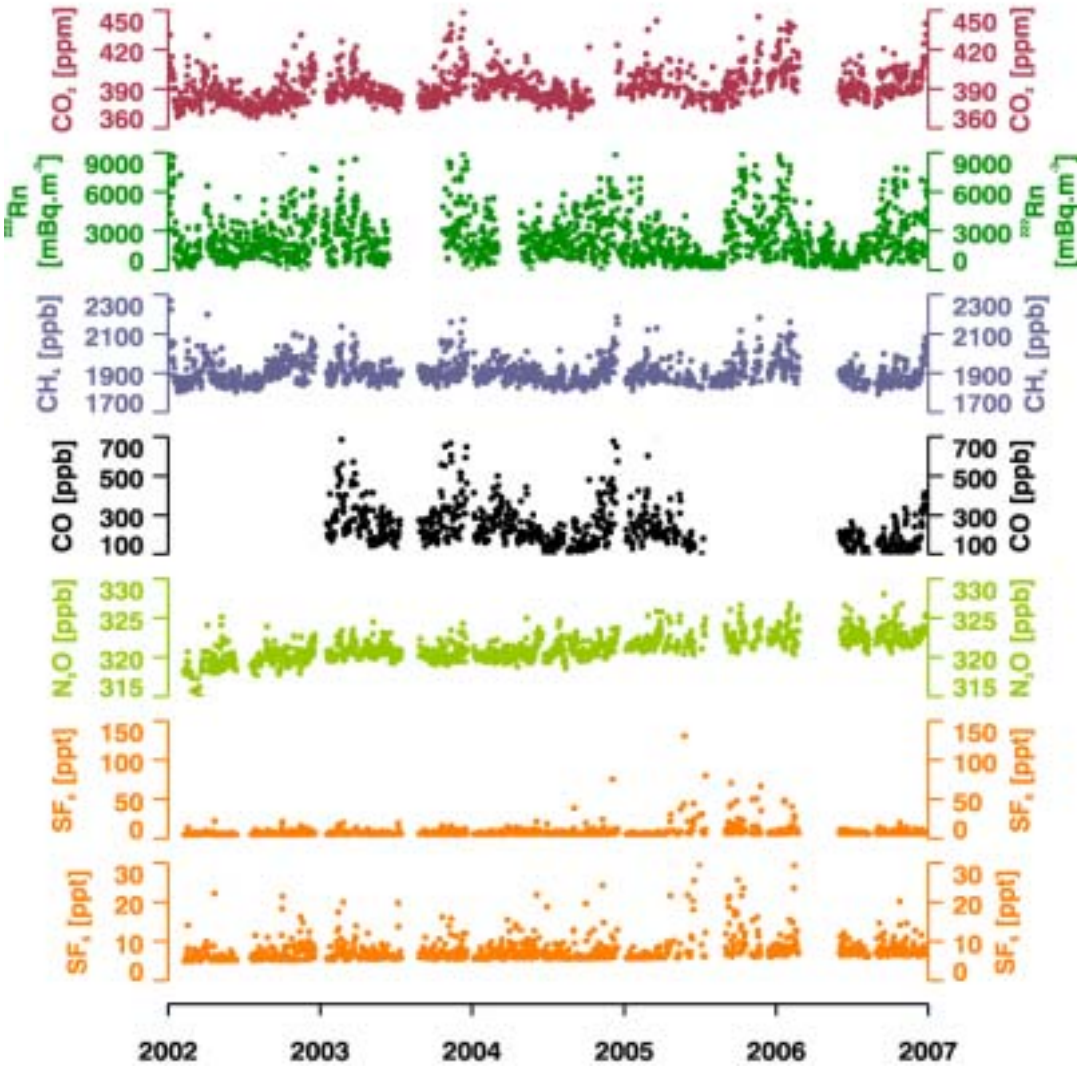


Figure III.2: Séries temporelles des GES et traceurs enregistrées à Gif-sur-Yvette entre 2002 et 2006 (moyennes journalières). Pour le SF_6, le deuxième tracé correspond à un zoom pour voir la variabilité entre 0 et 30 ppt.

J'ai calculé le minimum des concentrations par période de 7 jours, en utilisant des moyennes d'après-midi (entre 14:00 et 16:00 TU). A partir de ces données, j'ai calculé une courbe de "ligne de base" à partir de laquelle j'ai estimé les tendances. Entre 2002 et 2006 les concentrations moyennes de CH_4 à Gif-sur-Yvette sont restées au même niveau: il n'y a pas de tendance significative. Par contre, celles du CO_2, N_2O et SF_6 ont augmentées respectivement de 2.5 ± 0.1 ppm/an, 0.9 ± 0.5 ppb/an et 0.25 ± 0.01 ppt/an. A Mace Head, une station représentative des concentrations de fond de l'hémisphère nord, j'ai fais le même type de calcul en utilisant les données du secteur océanique. L'augmentation annuelle du niveau de CO_2 et de N_2O à Gif-sur-Yvette est comparable à l'augmentation observée dans l'hémisphère nord. Pour le SF_6, la situation est différente.

En effet, entre juin 2004 et janvier 2006, on observe des pics de SF_6 incroyablement élevés: près de 150 ppt en moyenne journalière, alors que le niveau de fond habituel est de l'ordre de 7 à 8 ppt (la figure III.2 présente la série de SF_6 avec deux échelles). Un tel signal indique l'apparition d'une source locale importante. Ceci correspond à la date de construction du synchrotron Soleil (http://www.synchrotron-soleil.fr), situé à 200 mètres de notre prise d'air. Le SF_6 est utilisé comme isolant électrique des installations haute tension dans les accélérateurs de particules. J'ai contacté les responsables du projet Soleil pour connaître leur émission de SF_6, mais je n'ai obtenu à ce jour aucune réponse de leur part.

La figure III.3 présente les cycles saisonniers moyens entre 2002 et 2006 observés à Gif-sur-Yvette (GIF, en rouge) et comparés à la station marine de Mace Head (MHD, en bleu). La tendance a été soustraite aux données brutes avant de calculer le cycle saisonnier moyen. La première constatation que l'on peut faire est que pour toutes les espèces et à toute saison, les concentrations à GIF sont supérieures à celles de MHD (en particulier pour le CO_2). A l'exception du N_2O, l'écart entre GIF et MHD est plus grand en hiver qu'en été. Pour le CO_2 l'écart moyen est de +15 ppm, cela signifie que l'influence des sources anthropiques domine celle des puits biosphériques continentaux (qui sont pourtant actifs au printemps et en été). Cela s'explique en grande partie par le fait que l'influence des sources et des puits sur une station située au sol est amplifiée l'hiver par rapport à l'été car le volume de mélange est plus faible. Cette corrélation entre le flux de CO_2 et le transport vertical est couramment appelée *rectifier effect* [Denning *et al.*, 1995]. En ce qui concerne la phase du cycle saisonnier du CO_2, on constate que la décroissance des concentrations (liée à l'absorption du carbone par les plantes) est détectée plus tôt à GIF. Cela traduit une plus grande proximité des puits

biosphériques. En ce qui concerne le CH_4, les concentrations sont en moyenne 30 ppb supérieures à GIF qu'à MHD. Le maximum, qui a lieu en hiver, est légèrement plus marqué à GIF. La situation est différente pour le CO, gaz pour lequel les émissions (combustion) sont nettement supérieures dans l'environnement de GIF. De ce fait, les concentrations de CO en hiver sont très supérieures à GIF. Pour le CO et le CH_4, c'est la destruction par les radicaux hydroxyles qui provoque une partie de la diminution observée en été. Les variations saisonnières des concentrations de N_2O sont faibles. A Gif-sur-Yvette l'amplitude du cycle saisonnier du N_2O est de l'ordre de 1 ppb. Il est difficile d'étudier le gradient de concentration entre les deux stations car il n'y a pas d'échelle de calibration commune pour le N_2O. Cependant, on observe un maximum en mars et un minimum en août à MHD. Ce minimum est fortement influencé par le transport vers la stratosphère [Jiang *et al.*, 2007]. A Gif-sur-Yvette, le maximum est en mai et est probablement dû à l'utilisation d'engrais azotés dans les cultures.

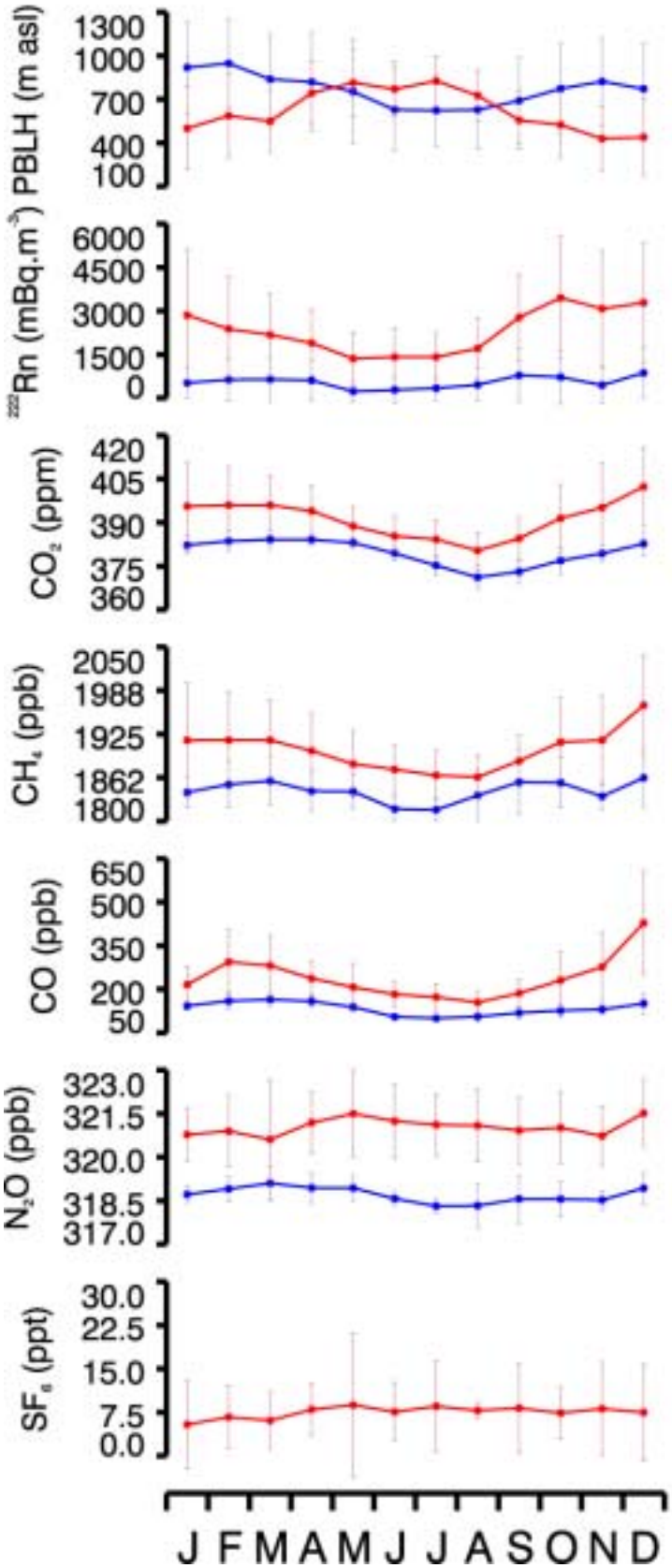


Figure III.3: *Cycles saisonniers moyens des concentrations de GES à Mace Head (bleu) et Gif-sur-Yvette (rouge) entre 2002 et 2006. Les données de Mace Head proviennent du réseau de mesures AGAGE (http://agage.eas.gatech.edu). Les données de hauteur de couche limite (PBLH) sont issues des analyses du ECMWF [F. Chevallier, com. pers.].*

On remarque que la hauteur de couche limite donnée par le modèle ECMWF (http://www.ecmwf.int/, noté PBLH sur la figure) et la concentration de ^{222}Rn à Gif-sur-Yvette sont fortement anti-corrélées. Les concentrations de ^{222}Rn minimum sont observées lorsque la hauteur de couche limite est maximale (en été). Si on fait l'hypothèse que le flux de radon annuel est constant, l'évolution saisonnière de la concentration atmosphérique de ce gaz ne dépend que du volume de mélange et donc de la hauteur de la couche limite (en considérant que la dilution horizontale est constante). La variation annuelle de la hauteur de couche limite est de ± 20%. Alors que celle de la concentration de radon varie de ± 30%. La différence entre les deux (*i.e.* 10%) est donc directement liée à la variabilité saisonnière du flux de ^{222}Rn, ou aux échanges de ^{222}Rn entre la couche limite et la troposphère libre.

Cependant, l'incertitude du modèle ECMWF sur la hauteur de couche limite est relativement forte (par exemple, le choix du nombre de Richardson utilisé est arbitraire). J'ai comparé les hauteurs de couche limite du modèle ECMWF à Gif-sur-Yvette aux données des radiosondages de Trappes (Figure III.4). A midi, le modèle est systématiquement supérieur aux données des radiosondages de 30% en moyenne. A minuit, c'est l'inverse, les analyses du modèle sont inférieures de 30%. Trappes se trouve à 15 km de Gif-sur-Yvette, la hauteur de couche limite réelle est quasiment la même sur les deux sites [Gibert *et al.*, 2007]. L'estimation de la hauteur de couche limite à partir des données des radiosondages de Trappes a elle aussi un certaine incertitude. Cependant, il s'agit de mesures et nous pouvons donc avoir une assez grande confiance dans ces données. L'incertitude des hauteurs de couche limite calculées par le modèle ECMWF dans cette région est donc estimée à 30%.

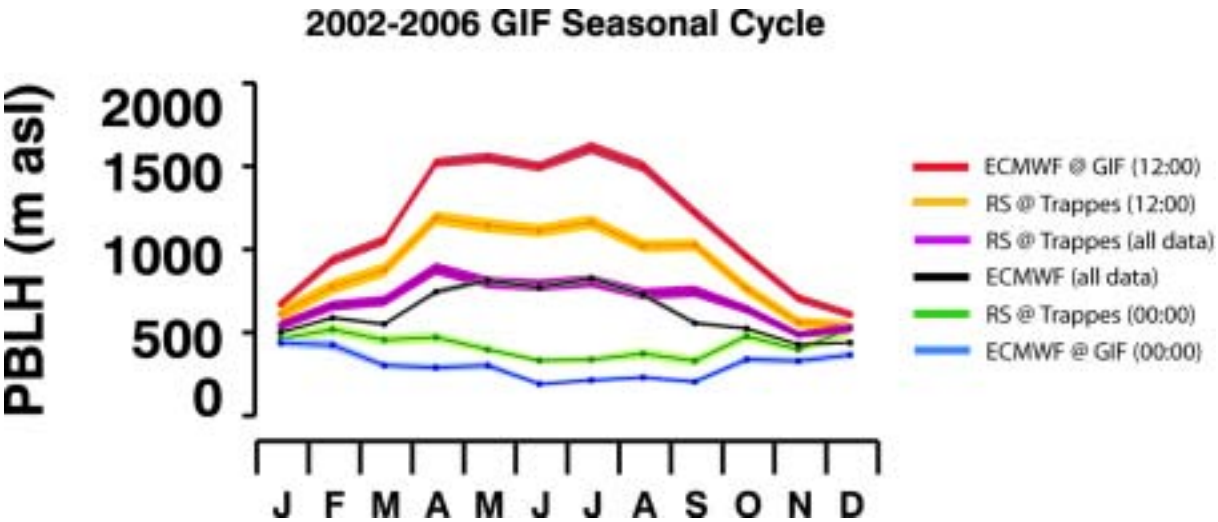


Figure III.4. Variations saisonnières de la hauteur de couche limite à GIF (modèle ECMWF) et à Trappes (radio sondages) entre 2002 et 2006.

La figure III.5 présente l'environnement de Gif-sur-Yvette ainsi que les secteurs d'influence pour l'année 2003 (origine des masses d'air). Les pourcentages correspondent aux contributions des différents secteurs calculées en étudiant les rétro-trajectoires du modèle FLEXTRA [Stohl *et al.*, 2005]. On voit qu'en moyenne annuelle, les secteurs qui influencent le plus la station sont les secteurs nord-est (30%) et sud-ouest (33%). Mais cette influence dépend de la circulation des masses d'air et est donc fonction de la saison. Ainsi, la station est influencée par tous les secteurs en hiver, et principalement par les régions de l'ouest en été (tableau III.1).

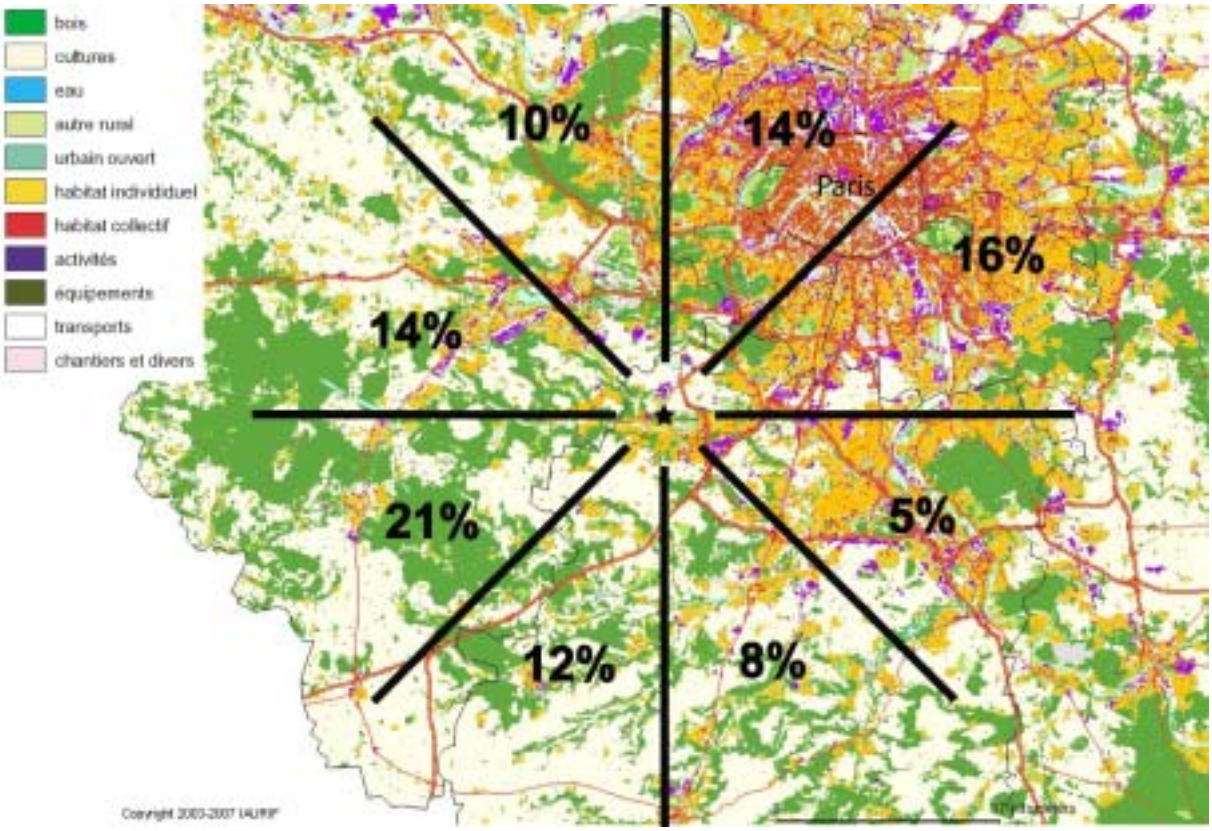


Figure III.5: Carte d'occupation des sols de la région Ile-de-France en 2003 (données IAURIF, http://www.iaurif.org/fr/sig/cartes/index.htm). La position de Gif-sur-Yvette est repérée par une étoile noire. Les pourcentages correspondent aux contributions des différents secteurs pour l'année 2003 selon l'étude des rétro-trajectoires réalisée à l'aide de l'outil Trajectory Viewer 1.1 développé au ECN (Energy research Centre of the Netherlands, http://www.ecn.nl/) et des sorties du modèle FLEXTRA [Stohl et al., 2005].

On voit que la station est sous la double influence de régions urbaines (mégalopole de Paris) et rurale (vallée de Chevreuse, forêt de Rambouillet). Comme la station se situe dans un fort gradient de concentrations (influence océanique et rurale à l'ouest et forte source de pollution au nord-est), on peut s'attendre à une forte corrélation entre origine de la masse d'air et concentration. La variabilité saisonnière de l'origine des masses d'air a également une

influence sur les concentrations des GES à Gif-sur-Yvette. L'influence des émissions parisiennes est proportionnellement plus faible en été (origine ouest), comme le montre la table III.1.

Zone d'influence	Année 2003	Décembre 2003	Juillet 2003
Nord (315-45°)	24	20	16
Est (45-135°)	21	25	12
Sud (135-225°)	20	25	6
Ouest (225-315°)	35	30	66

Tableau III.1: Contribution des différents secteurs en % calculés pour l'année 2003.

J'ai tracé pour la période 2002-2006 les concentrations résiduelles (différences par rapport au niveau de fond) en fonction de la direction du vent (figure III.6). Les résidus sont obtenus, pour chaque gaz, en faisant la différence entre les moyennes horaires et le niveau de fond. Le niveau de fond est lui-même définit par le minimum des concentrations pendant 7 jours en utilisant les moyennes d'après-midi (entre 14:00 et 16:00).

Pour le CO_2, le CH_4 et le CO, les plus grandes anomalies positives de concentrations proviennent du secteur nord-est. On a en moyenne un excès de +15 ppm de CO_2, +70 ppb de CH_4, +120 ppb de CO lorsque le vent provient de ce secteur. Ceci met en évidence l'influence de l'agglomération parisienne sur la station de Gif-sur-Yvette. Au contraire, lorsque les masses d'air proviennent du secteur ouest, les concentrations sont plus faibles. Pour le N_2O, on remarque que les fortes anomalies positives (pics) ont deux origines privilégiées: le nord-est et le nord-ouest. Ceci peut être dû à des sources présentes dans cette direction (production d'acide). Les pics très pointus que l'on observe pour le SF_6 indiquent plutôt l'existence de sources ponctuelles importantes à proximité de la station. Pour le Radon c'est différent, à l'ouest les anomalies sont en moyenne plus faibles qu'à l'est. Ceci semble indiquer que les masses d'air provenant du secteur ouest ont une origine océanique et n'ont été influencées par les émissions continentales que faiblement. En effet, les émissions de radon par les océans sont négligeables. Au contraire, sur le continent, les émissions de radon sont fortes. Les masses d'air provenant du secteur est sont enrichies en Radon après leur exposition aux émissions du continent.

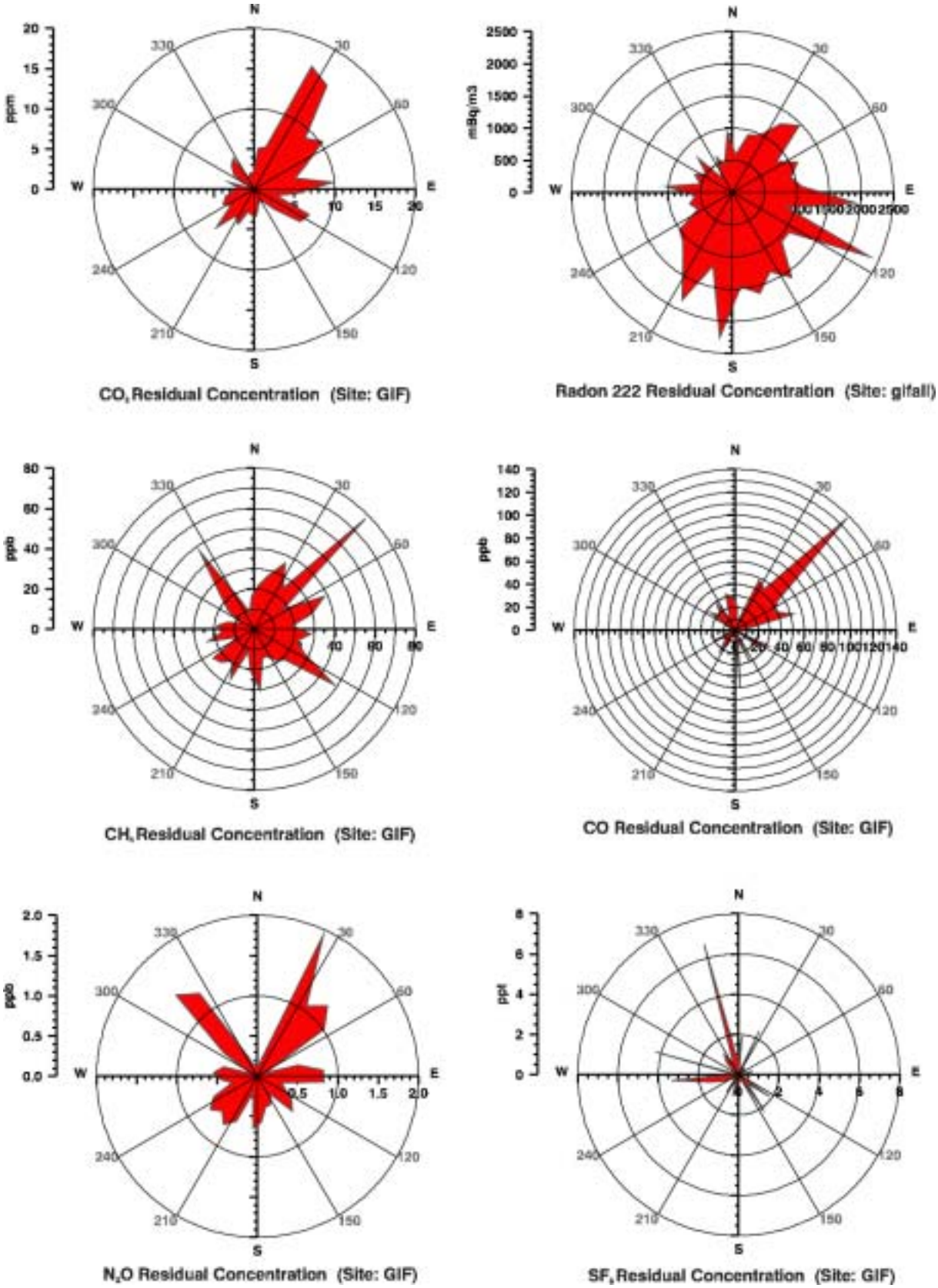


Figure III.6: Concentrations résiduelles des GES enregistrées à Gif-sur-Yvette en fonction de la direction du vent.

2.2. Variabilité synoptique en hiver et en été

Les deux exemples suivants illustrent les variabilités typiques des gaz à effet de serre enregistrées à Gif-sur-Yvette. Ceux-ci ont été choisis afin d'être représentatifs des régimes d'été et d'hiver. Ils ont eu lieu respectivement, entre le 13 et le 21 février 2002 pour l'épisode hivernal, et entre le 6 et le 13 juin 2002 pour l'épisode d'été. Les concentrations des différents gaz ainsi que la direction, la vitesse du vent et la hauteur de couche limite pour les deux évènements sont présentés dans les figures III.7 et III.8.

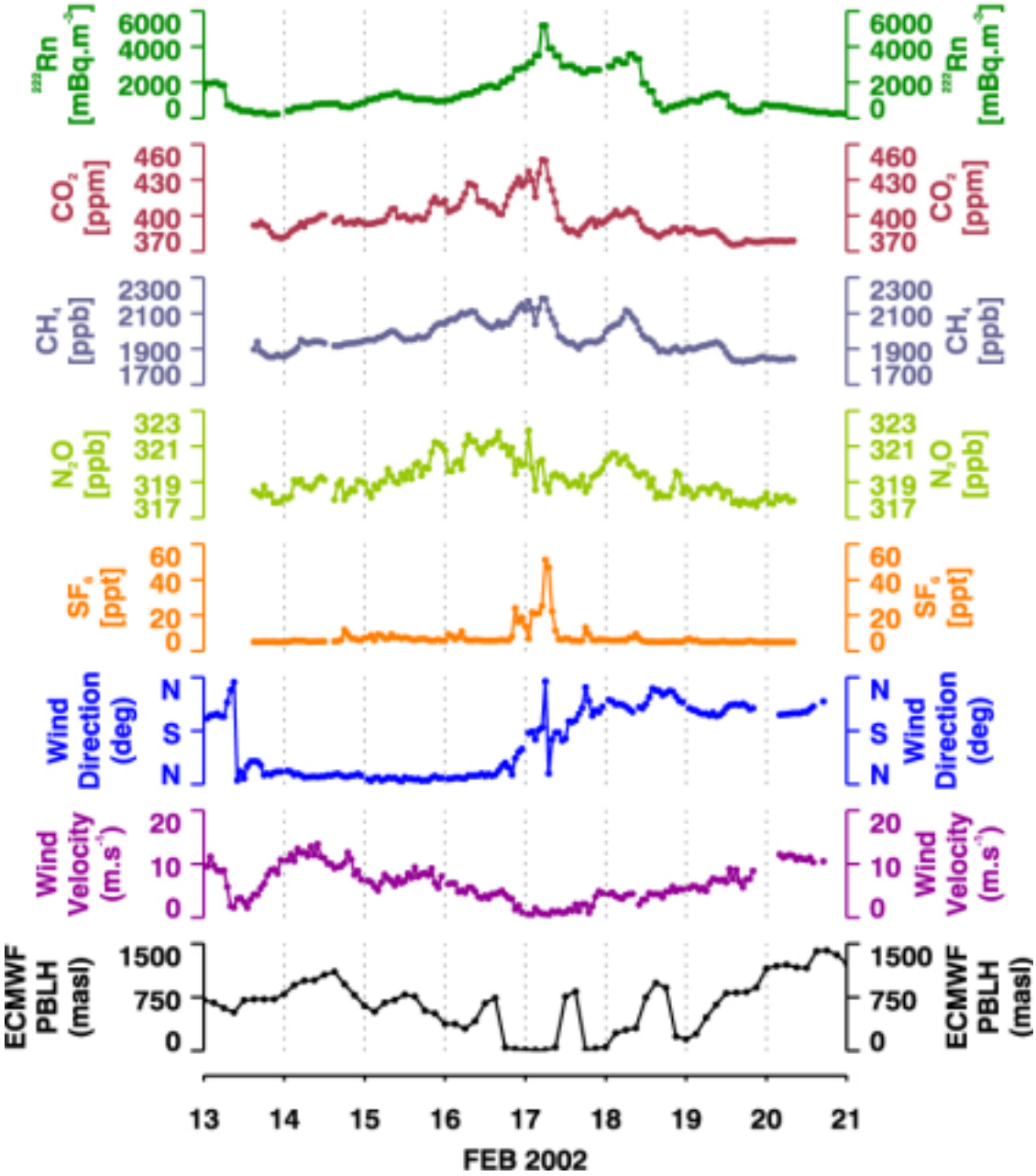


Figure III.7: Concentrations enregistrées à Gif-sur-Yvette en février2002.

Pour l'évènement d'hiver (figure III.7), on voit que durant la période du 15 au 17 février, les vents de secteurs nord/nord-est amènent de l'air pollué de la région parisienne et de zones industrielles d'Europe du nord (figure III.9A). Les concentrations de CO (un produit des combustions) ne sont pas disponibles en 2002. En même temps, on observe une augmentation des concentrations des espèces mesurées (par exemple, le CO_2 augmente de 60 ppm et le CH_4 de 400 ppb). Le maximum de concentration est atteint le 17 février à 06:00TU, lorsque le vent tourne vers le secteur ouest en restant faible ($<2 m.s^{-1}$). Puis les concentrations diminuent lorsque le vent augmente (le 18 février), amenant ainsi de l'air de l'ouest à la station. L'analyse des retro-trajectoires montre que cet air d'origine maritime n'a pas passé plus de 10 heures au-dessus du continent (Royaume-Uni, Ouest de la France). Pendant toute la durée de l'évènement, on observe seulement une faible variabilité diurne. Le cycle diurne moyen est de l'ordre de 20 ppm pour le CO_2 (30% de l'amplitude du pic synoptique), 200 ppb pour le CH_4 (50% de l'amplitude du pic synoptique).

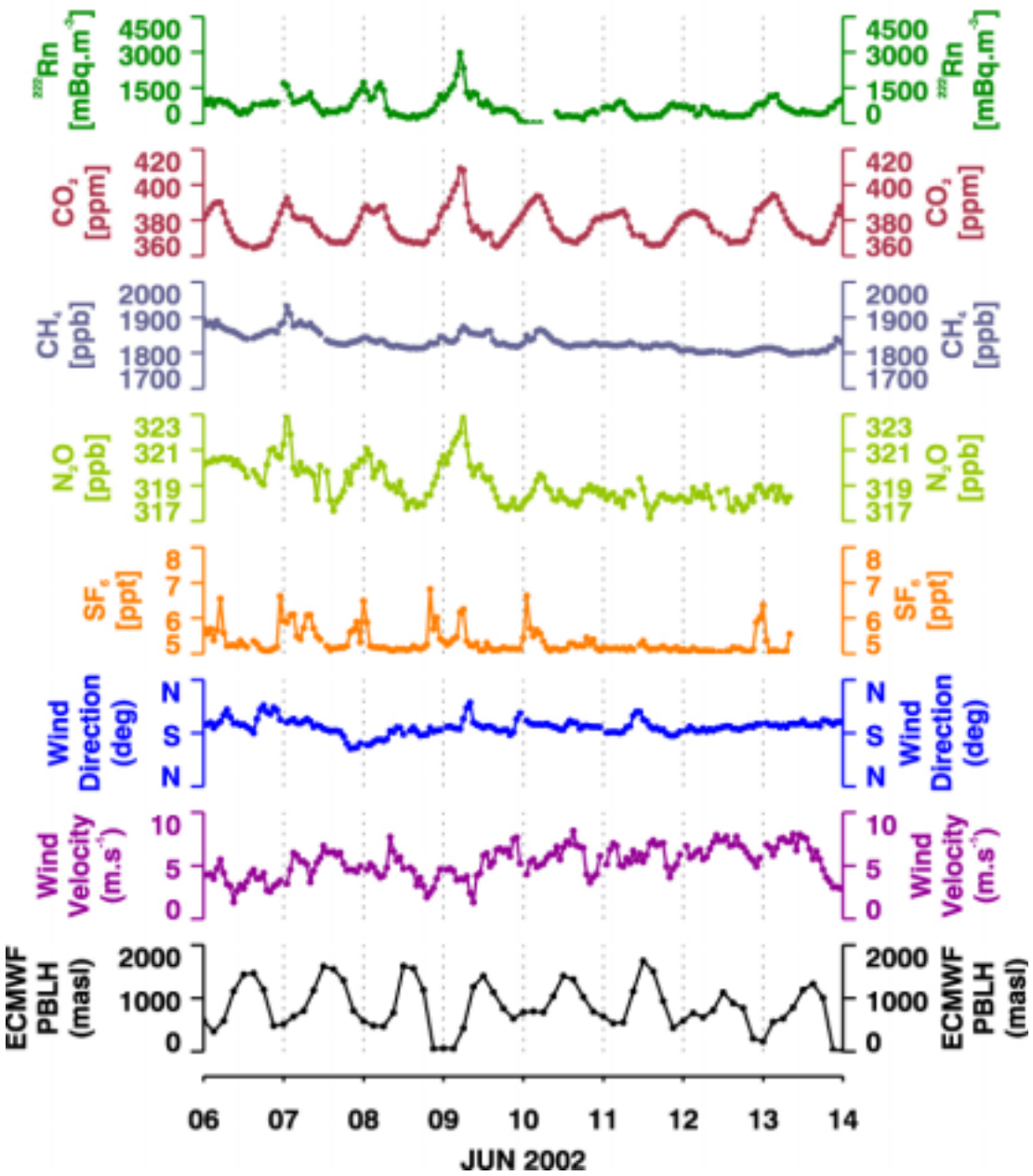


Figure III.8: Concentrations enregistrées à Gif-sur-Yvette en juin2002.

Au contraire, pour l'évènement d'été, on observe d'importants cycles diurnes de toutes les espèces (figure III.8). La vitesse du vent provenant du sud-ouest augmente sensiblement à partir du 10 juin (>5 m s^{-1}). L'étude des rétro-trajectoires montre que les masses d'air originaires de l'ouest passent en moyenne une journée au-dessus du continent (figure III.9B). Toutes les espèces commencent à s'accumuler vers 18:00 TU, lorsque la couche limite atmosphérique devient neutre ou stable, et que le transport vertical diminue. Au cours de la nuit, la hauteur de couche limite diminue, ce qui cause une augmentation des concentrations de toutes les espèces, jusqu'à 04:00 TU environ. Lorsque le mélange vertical reprend le matin,

les concentrations chutent à nouveau. Pour le CO_2, il faut ajouter l'influence de la photosynthèse dès le lever du soleil (à 04:00TU), alors que la nuit la biosphère est source de CO_2 (respiration). Egalement, les cycles diurnes du CH_4 sont nettement moins marqués que ceux des autres gaz. On remarque aussi que dans la deuxième partie de l'épisode (du 10 au 13 juin), la vitesse du vent augmente de 4 m s^{-1} à 6 m s^{-1}. Les masses d'air passent donc moins de temps au-dessus du continent et l'accumulation est moins importante: l'amplitude des cycles diurnes du radon, CH_4, N_2O et SF_6 diminue.

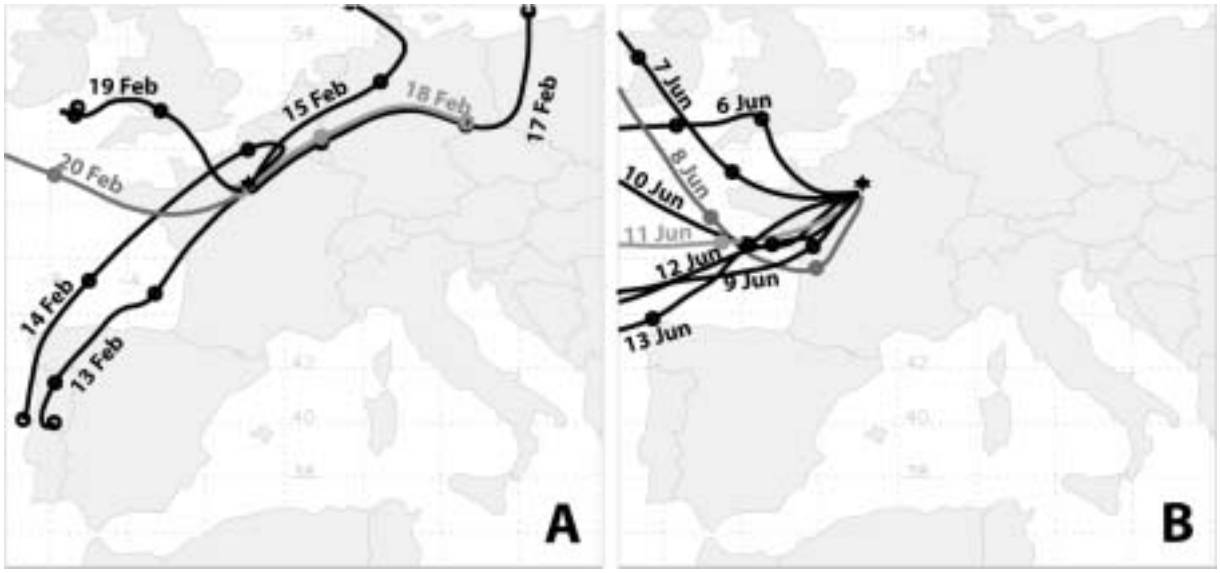


Figure III.9: Rétro-trajectoires calculées avec le modèle Hysplit4 pour l'évènement d'hiver (A) et d'été (B).

2.3. Cycles diurnes moyens

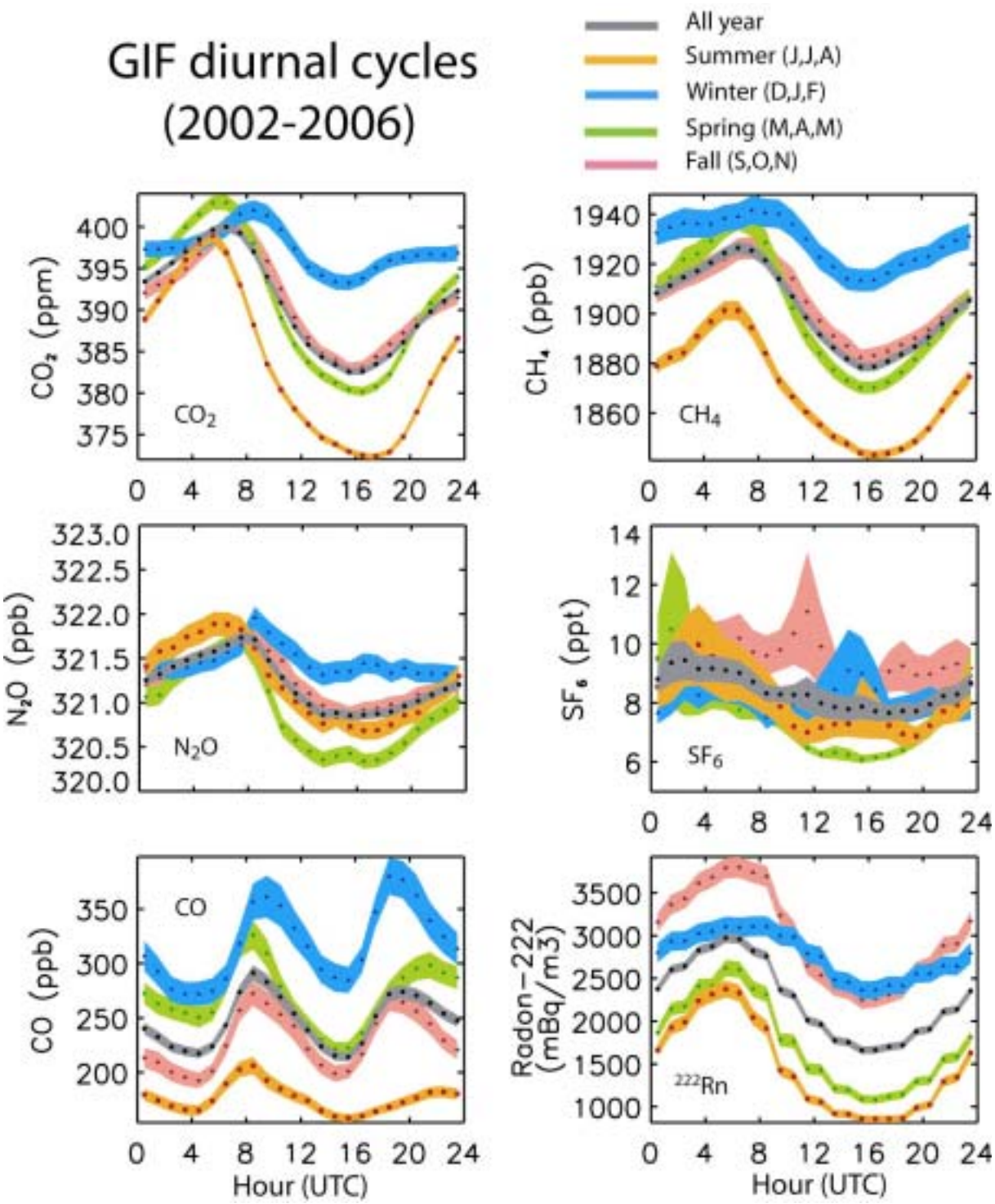


Figure III.10: Cycles diurnes moyens entre 2002 et 2006 des gaz à effet de serre et traceurs mesurés à Gif-sur-Yvette (heures TU).

Les cycles diurnes moyens de chaque espèce sont représentés dans la figure III.10 pour les quatre saisons et en moyenne annuelle. A part le CO, toutes les espèces présentent le même

type de cycle, avec le maximum entre 07:00 et 09:00TU en fonction de la saison et le minimum l'après-midi vers 16:00TU. Pendant la nuit, les concentrations de CO_2, CH_4, N_2O et Radon augmentent jusqu'à un maximum 1 à 2 heures après le lever du jour. Au cours de la journée, l'énergie apportée par le rayonnement solaire provoque de la turbulence qui augmente la hauteur de couche limite. Plus il y a d'énergie reçue et plus la hauteur de couche limite est importante (figure III.11). Après le lever du jour, l'augmentation de hauteur de couche limite est suivie par la décroissance des concentrations des gaz. L'hiver, l'amplitude des cycles diurnes est la plus faible pour tous les gaz. Au cours des mois d'hiver, le rayonnement solaire est plus faible et il ne permet pas de chauffer suffisamment les basses couches de l'atmosphère pour permettre un important mélange vertical. De ce fait, les concentrations hivernales peuvent augmenter sur plusieurs jours consécutifs.

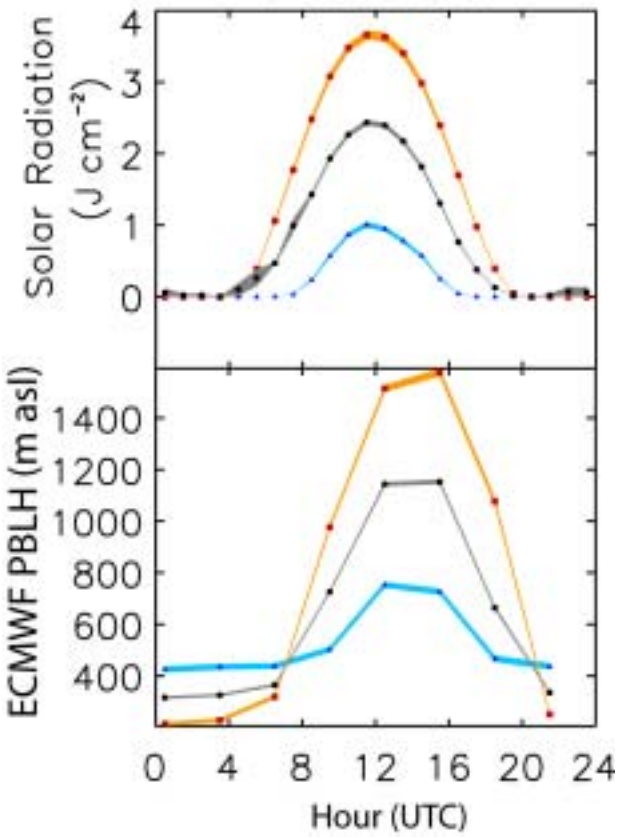


Figure III.11: Cycles diurnes moyens entre 2002 et 2006 du rayonnement solaire et de la hauteur de couche limite à Gif-sur-Yvette l'hiver (bleu), l'été (orange) et en moyenne annuelle (gris). Les données de rayonnement proviennent du CEA/Saclay.

A Gif-sur-Yvette, l'amplitude du cycle diurne du CO_2 est maximale au printemps et en été avec respectivement une amplitude pic à pic de 15 et 28 ppm. Ceci est dû principalement aux changements diurnes du mélange vertical (dilution) et à l'assimilation du CO2 par la

biosphère qui sont plus forts à cette période de l'année. Pour le CH_4, l'amplitude du cycle diurne est de l'ordre de 60 ppb au printemps et en été, contre seulement 30 ppb en hiver. Le fait que l'on trouve des concentrations inférieures en été a déjà été discuté avec les cycles saisonniers. Pour le N_2O, on observe un cycle diurne de 1.3 ppb d'amplitude au printemps et en été et de 0.8 ppb en automne et en hiver. Ceci est probablement dû aux émissions du secteur agricole qui sont plus importantes au printemps et en été (utilisation d'engrais azotés). Le cycle diurne du SF_6 est très largement influencé par des pics de fréquence et d'amplitude irrégulières (qui peuvent atteindre 150 ppt). Ceci met en évidence que la distribution spatiale des sources de SF_6 est moins homogène que celle des autres gaz. L'amplitude du cycle diurne du Radon est de 1.3 Bq m^{-3} au printemps, en été et en automne et de 0.8 Bq m^{-3} en hiver. Le CO, un produit de combustion, présente deux maximums: vers 08:00TU et vers 19:00TU (http://www.airparif.asso.fr). Ces deux pics correspondent au moment où le trafic de la région parisienne est le plus intense. Le week-end, lorsque le trafic est moins important, les concentrations de CO sont plus faibles le matin (25%) et le pic du soir a lieu deux heures plus tard lors du retour de week-end (figure III.12). L'amplitude du cycle diurne des GES au niveau du sol dépend du cycle diurne des flux et du développement de la couche limite. Lorsque celle-ci est stable et que sa hauteur est faible (*i.e.* la nuit), le volume de dilution est faible, et les concentrations ont tendance à augmenter, même si les émissions restent constantes. Ainsi, les concentrations maximales de presque tous les GES sont observées juste avant le lever du jour: à 7:00TU en automne et en hiver, à 6:00TU au printemps, et à 5:00TU l'été.

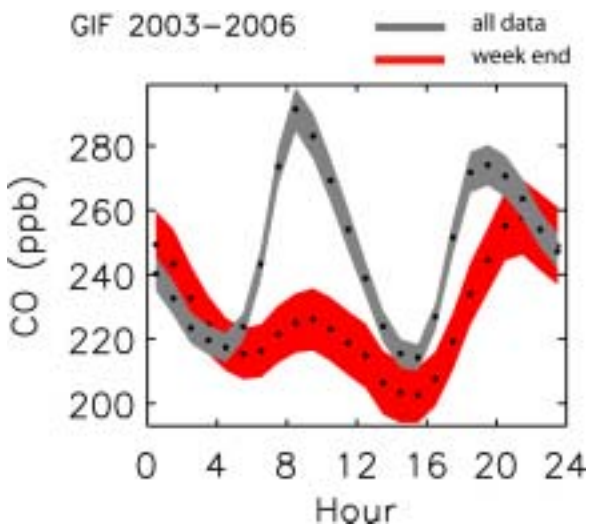


Figure III.12: Cycle diurne moyen entre 2003 et 2006 du CO mesuré à Gif-sur-Yvette le week end (rouge) et tous les jours (gris).

3. Estimations des flux dans la région de Gif-sur-Yvette

3.1. Méthode radon

Sur les séries temporelles des GES à Gif-sur-Yvette, on observe que les variations diurnes du ^{222}Rn et des différentes espèces mesurées sont fortement corrélées, notamment pour le CO_2, le CH_4 et le N_2O (figure III.2, figure III.10). Pour estimer les flux de GES dans la région, j'ai donc décidé d'utiliser la méthode radon [Biraud *et al.*, 2000; Schmidt *et al.*, 2001a; Biraud *et al.*, 2002; Schmidt *et al.*, 2003]. Le principe de cette méthode consiste à utiliser les variations d'une espèce x et celles de l'activité du Radon-222 pour estimer les flux inconnus de x. L'hypothèse principale consiste à supposer que le Radon-222 est émis spatialement et temporellement de façon homogène [Lambert *et al.*, 1982], et que ses sources sont connues. Implicitement, on fait aussi l'hypothèse que les sources de x et de Radon sont colocalisées spatialement et temporellement. Finalement, en supposant que la hauteur de couche limite moyenne $\overline{H}$ est constante, que l'air est bien mélangé, et qu'il n'y a pas de mélange d'air entre la couche limite et la troposphère libre, on peut écrire la variation de concentration de l'espèce x au cours du temps comme:

$$(1) \qquad \frac{\Delta C_x(t)}{\Delta t} = \frac{\overline{j_x}}{\overline{H}}$$

où $\overline{j_x}$ est le flux de x supposé constant pendant la période Δt.

Pour le Radon-222, on peut écrire le même type d'équation avec un terme supplémentaire afin de tenir compte de la décroissance radioactive:

$$(2) \qquad \frac{\Delta C_{Rn}(t)}{\Delta t} = \frac{\overline{j_{Rn}}}{\overline{H}} - \lambda_{Rn} C_{Rn}(t)$$

où $\overline{j_{Rn}}$ est le flux de Radon-222 de la région considérée et λ_{Rn} sa constante radioactive.

En combinant les équations (1) et (2), on se débarrasse du terme $\overline{H}$ (qui représente la dilution atmosphérique) et on obtient finalement:

$$\overline{j_x} = \overline{j_{Rn}} \frac{\Delta C_x}{\Delta C_{Rn}} \left(1 + \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\Delta C_{Rn} / \Delta t} \right)^{-1}$$

au premier ordre, cette équation peut se simplifier en:

$$\overline{j_x} = \overline{j_{Rn}} \frac{\Delta C_x}{\Delta C_{Rn}} \left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\Delta C_{Rn} / \Delta t} \right)$$

Le flux de x est directement proportionnel au rapport des variations de concentration de x et du radon. On peut considérer que $\frac{\Delta C_x}{\Delta C_{Rn}}$ est égal à la pente de la régression linéaire entre les concentrations de x et du Radon-222. Le terme entre parenthèses permet de tenir compte de la décroissance radioactive du radon. Schmidt et al. [2001a] ont montré que pour une situation typique d'inversion nocturne de 8 à 12 heures, cette correction était de l'ordre de 3-4%. J'ai donc appliqué le même facteur correctif de 0.965 aux flux calculés pour tenir compte de la décroissance radioactive du radon. Pour le calcul, j'ai utilisé une valeur moyenne de $\overline{j_{Rn}}$ égale à 61.2 $Bq.m^{-2}.h^{-1}$ pour la France [Schmidt *et al.*, 2003].

Pour calculer chaque jour les flux à partir des mesures de Gif-sur-Yvette, j'ai utilisé deux sélections de données. La première correspond aux données horaires de nuit (entre le coucher et le lever du soleil), pour lesquelles on a une influence plus forte des flux locaux dans la région de Gif-sur-Yvette. La deuxième correspond aux données d'après-midi (entre 14:00TU et 16:00TU, lorsque la couche limite est bien mélangée). Les flux calculés avec la méthode radon tiennent compte du déséquilibre radioactif, *i.e.* j'ai multiplié par un facteur correctif de 1.6 les concentrations de radon (*cf.* chapitre II.2.2). J'ai conservé uniquement les jours pour lesquels la corrélation entre le Radon et le gaz considéré était forte (R^2>0.5).

3.2. Méthode dite du bilan de la couche limite

La méthode dite du bilan de la couche limite permet d'estimer les flux de surface moyens: la couche de mélange est un intégrateur naturel des flux de surface. A partir de mesures des concentrations dans et au-dessus de la couche limite, elle permet d'estimer un flux de surface moyen [Raupach *et al.*, 1992]. On considère par hypothèse, que: 1/ la couche limite est bien

mélangée (en milieu d'après-midi), 2/ les sources locales sont homogènes sur la région d'influence. Pour une espèce *X*, la variation de concentration dans la couche limite (approximation 1D) s'écrit:

$$F_x = h\frac{dC_x}{dt} - \left(C_x^+ - C_x\right)\left(\frac{dh}{dt} - W^+\right)$$

Où F_x est le flux de x à la surface, C_x est la concentration moyenne de l'espèce *X* dans la couche mélangée de hauteur *h* (couche limite convective), *t* est le temps, C_x^+ est la concentration de x au-dessus de la couche limite, et W^+ est la vitesse verticale moyenne au sommet de la couche limite [Denmead *et al.*, 1996].

La nuit, la couche limite est généralement stable et sa hauteur n'est que de quelques dizaines de mètres [Stull, 1988]. Les flux de surface sont alors émis dans un volume de mélange plus petit et les concentrations ont tendance à augmenter. Le flux peut être calculé à partir de:

$$F_X = \int_0^h \frac{dC_X}{dt} dh$$

Nous ne connaissons pas le gradient vertical de concentrations, il est donc difficile d'utiliser cette formule avec les données dont nous disposons. Cependant, on peut estimer le flux moyen par:

$$F_X = h\frac{\Delta C_X}{\Delta t}$$

où *h* est la hauteur de couche limite nocturne, ΔC_X est la différence entre la concentration maximale et la concentration minimale observées pendant la nuit de durée Δt [Gibert *et al.*, 2007]. Par défaut, je fais donc l'hypothèse que la concentration de gaz varie linéairement entre la surface et le sommet de la couche limite nocturne, qui d'après les données ECMWF se situe aux environs de 400m. Cette hypothèse est approximative, le gradient de concentrations a une forme exponentielle lorsque la couche limite nocturne est stable [Gibert *et al.*, 2007]. Pour améliorer la méthode, il faudrait utiliser les concentrations de H_2O des radiosondages pour déterminer la forme du gradient vertical de concentrations.

J'ai utilisé les données de nuit (entre le coucher et le lever du soleil) pour estimer les flux de GES à Gif-sur-Yvette avec cette méthode. La hauteur de couche limite est issue des analyses ECMWF (les analyses, originalement disponibles toutes les 3 heures, ont été interpolées toutes les heures).

3.3. Résultats: flux de GES influençant Gif-sur-Yvette

J'ai calculé les flux de CO_2, CH_4, N_2O et SF_6 à Gif-sur-Yvette avec la méthode radon (données de nuit et d'après-midi) et la méthode de la couche limite (données de nuit) entre 2002 et 2006. La figure III.13 montre les résultats du calcul de flux avec ces deux méthodes.

L'incertitude sur la hauteur de couche limite de ECMWF est importante (30% de différence par rapport aux radiosondages, *cf.* chapitre précédent). Cependant, contrairement aux radiosondages, la résolution temporelle du modèle me permet d'avoir plusieurs points au cours de la nuit. Si je calcule le flux de Radon avec la méthode de la couche limite (en considérant que la hauteur de couche limite est 30% trop basse par rapport à la réalité, donc que le flux réel doit être 30% plus fort), je trouve un flux de 46 ± 18 Bq m^{-2} h^{-1} qui est inférieur mais dans la marge d'erreur du flux estimé par Schmidt *et al.* [2003].

J'ai aussi comparé ces résultats aux inventaires d'émission départementalisés du CITEPA [CITEPA, 2005a]. Les inventaires d'émissions sont très différents suivant le département considéré. Les émissions de Paris sont par exemple supérieures aux émissions de l'Essonne d'un ordre de grandeur. La méthode utilisée ne permet pas de connaître l'origine des masses d'air, il est donc difficile de comparer mes résultats à un département ou une région particulière. Cependant, la comparaison peut permettre d'estimer l'étendue de la zone d'influence.

A part pour le SF_6, les niveaux d'émission de la région de Gif-sur-Yvette ont le même ordre de grandeur que ceux de l'Ile-de-France [CITEPA, 2005a]. Les flux calculés avec la méthode radon et les données d'après-midi sont généralement plus faibles que ceux calculés avec les données de nuit et sont comparables aux émissions françaises [CITEPA, 2005b]. Ceci reflète une zone d'influence différente entre le jour et la nuit. Les variations des flux de nuit et d'après-midi ne sont pas corrélées, ce qui confirme que la zone d'influence est différente pour les deux jeux de données. La zone exacte qui influence les concentrations mesurées à Gif-sur-Yvette est inconnue. Il est très difficile d'associer (avec une confiance absolue) les flux

calculés à une zone géographique particulière. Pour améliorer la méthode, on pourrait utiliser un modèle de transport atmosphérique pour déterminer l'origine des masses d'air. Cependant, les flux que nous obtenons avec ces deux méthodes donnent des résultats cohérents. La comparaison des deux méthodes aux inventaires d'émissions est résumée dans les tableaux III.2 et III.3. Les inventaires ne prennent pas en compte les sources et les puits d'origine naturelle ce qui peut expliquer une partie des différences observées.

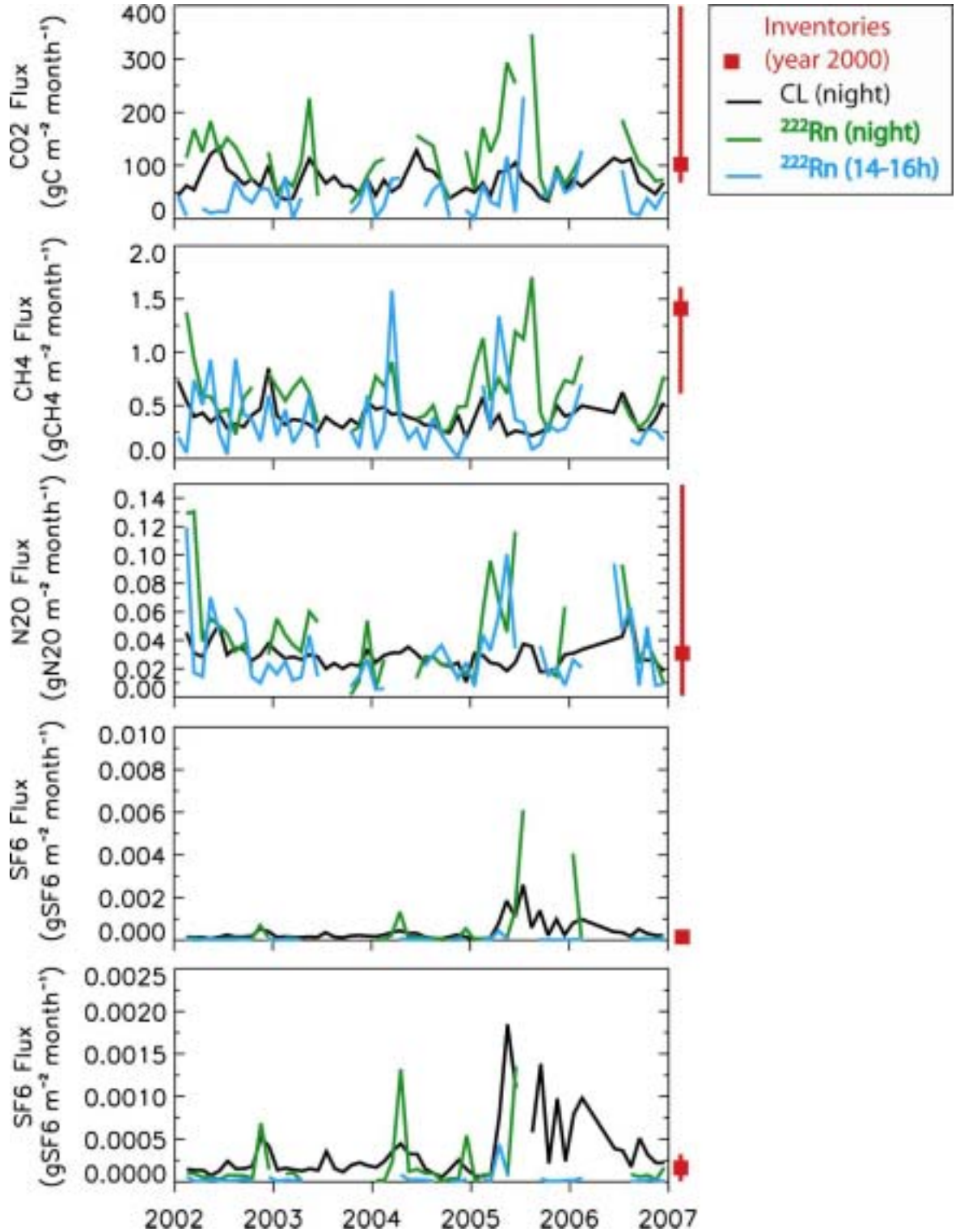


Figure III.13: *Flux mensuels à Gif-sur-Yvette calculés pour la période 2002-2006 avec la méthode de la couche limite et les données de nuit (noir), avec la méthode radon et les données de nuit (vert), avec la méthode radon et les données d'après-midi (bleu). Le 30ème, 50ème et 60ème percentile des émissions pour l'année 2000 des départements d'Ile-de-France à l'exception de Paris sont représentés en rouge (minimum, carré rouge et maximum de l'intervalle à droite de chaque figure).*

	Paris (75)	**Petite couronne (92+93+94)**	**Grande couronne (77+78+91+95)**	**Ile de France**	**Essonne (91)**	**France**
CO_2 * ($10^3 gCm^{-2}an^{-1}$)	17.0	7.3	0.8	1.2	0.9	0.2
CH_4 * ($gCH_4m^{-2}an^{-1}$)	68.1	21.4	10.4	9.9	4.6	5.5
N_2O ($gN_2Om^{-2}an^{-1}$)	4.8	2.3	0.6	0.9	0.3	0.5
SF_6 ($mgSF_6m^{-2}an^{-1}$)	11.7	4.0	0.9	1.0	0.5	0.1

Tableau III.2: Inventaires départementalisés CITEPA pour l'année 2000 [CITEPA, 2005a]. (*): émissions hors puits.

Espèce	Méthode	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**
CO_2 ($10^3 gC\ m^{-2}an^{-1}$)	CBL	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1
	Radon (nuit)	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1
	Radon (pm)	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.2
CH_4 ($gCH_4\ m^{-2}an^{-1}$)	CBL	5 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	5 ± 1
	Radon (nuit)	8 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	10 ± 1	7 ± 1
	Radon (pm)	5 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	5 ± 1	4 ± 1
N_2O ($gN_2O\ m^{-2}an^{-1}$)	CBL	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
	Radon (nuit)	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.3 ± 0.7	0.5 ± 0.1
	Radon (pm)	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.7 ± 0.3	0.4 ± 0.1
SF_6 ($mgSF_6\ m^{-2}an^{-1}$)	CBL	2.5 ± 0.5	2.1 ± 0.2	2.7 ± 0.4	9.9 ± 0.3	5.3 ± 1.1
	Radon (nuit)	1.5 ± 0.7	0.8 ± 0.3	2.7 ± 1.3	4.0 ± 3.0	1.0 ± 0.2
	Radon (pm)	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	2.0 ± 1.2	0.2 ± 0.1

Tableau III.3: Flux annuels calculés à Gif-sur-Yvette avec la méthode de la couche limite nocturne et la méthode radon la nuit et l'après-midi (pm) entre 2002 et 2006.

3.3.1. Flux de CH_4

Sur la période 2002 – 2006, nous trouvons un flux moyen de CH_4 égal à 4.6 ± 0.6 gCH_4 m^{-2} an^{-1} avec la méthode de la couche limite, 7.0 ± 1.1 gCH_4 m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données de nuit, 4.3 ± 0.8 gCH_4 m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données d'après-midi. Selon les inventaires, les sources principales de CH_4 en Ile-de-France sont dûes au traitement des déchets (71%) et l'extraction, la distribution et la transformation d'énergie (14%) [CITEPA, 2005a]. Les sources agricoles qui contribuent en France à 70% des émissions anthropiques de CH_4 ne contribuent, dans la région Ile-de-France, qu'à une partie négligeable (3%) des émissions totales. En utilisant les inventaires départementalisés du CITEPA pour l'année 2000, je trouve respectivement 68.1, 21.4, 10.4, 9.9 et 5.5 gCH_4 m^{-2} an^{-1} pour Paris, la petite couronne, la grande couronne, l'Ile-de-France et la France (tableau III.2). Les incertitudes des inventaires régionaux ne sont pas fournies. Olivier et al. [1999] ont donné une incertitude de l'ordre de 50% pour les inventaires de CH_4. Il est difficile de comparer l'approche atmosphérique aux inventaires d'émission à cause de l'incertitude sur la zone d'influence. Ce problème inhérent à la méthode radon, est particulièrement prononcé à Gif-sur-Yvette: nous sommes influencés par des masses d'air provenant de la mégapole de Paris et de régions rurales comme la région Centre. Des études similaires ont été réalisées dans la région de Heidelberg [Levin *et al.*, 1999; Schmidt *et al.*, 2001a]. Celles-ci ont montré que la zone d'influence de Heidelberg s'étendait dans un rayon de 150 km autour du site. Une inversion nocturne dure en moyenne 8 heures dans nos latitudes, la vitesse moyenne du vent à Gif-sur-Yvette entre 22:00 et 04:00 TU vaut 6 m s^{-1}, la distance parcourue est donc d'environ 120 km. Lorsque l'on utilise les données d'après-midi, l'influence des sources locales est plus faible. Ceci et dû au mélange vertical qui est plus intense l'après-midi et qui dilue les flux dans un volume de mélange plus grand (10 à 15 fois plus grand si on se base sur le rapport des hauteurs de couche limite jour/nuit, figure III.11).

3.3.2. Flux de N_2O

Sur la période 2002 – 2006, nous trouvons un flux moyen de N_2O égal à 0.3 ± 0.1 gN_2O m^{-2} an^{-1} avec la méthode de la couche limite, 0.6 ± 0.4 gN_2O m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données de nuit, 0.4 ± 0.2 gN_2O m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données d'après-midi. En Ile-de-France, les sources principales de N_2O sont l'agriculture (36%) avec l'utilisation

d'engrais azotés, l'industrie (34%) avec par exemple la production d'acide adipique, et les transports (15%) [CITEPA, 2005a].

3.3.3. Flux de SF_6

Sur la période 2002-2004 (avant l'observation de très fortes concentrations), nous trouvons un flux moyen de SF_6 égal à 2.3 ± 0.3 mgSF_6 m^{-2} an^{-1} avec la méthode de la couche limite, 1.3 ± 0.4 mgSF_6 m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données de nuit, 0.2 ± 0.1 mgSF_6 m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données d'après-midi. Les flux de SF_6 dans la région de Gif-sur-Yvette sont très importants à partir de 2004. Les deux sources d'émissions de SF_6 sont l'industrie (70%) et la transformation d'énergie (30%) [CITEPA, 2005a]. Ce composé est couramment utilisé comme isolant électrique (notamment dans les transformateurs électriques, les interrupteurs haute et moyenne tension ou les accélérateurs de particules). Par conséquent, il doit y avoir une source importante de SF_6 à proximité de la station. Les premières observations de concentrations anormalement importantes correspondent au début du chantier de construction du synchrotron Soleil.

Une étude récente [Rivier *et al.*, 2006] a montré que le SF_6 pouvait être utilisé comme un traceur des sources fossiles. Il permet de séparer le CO_2 anthropique du signal total. Cependant, notre étude montre qu'il est difficile d'appliquer cette méthodologie à la station de Gif-sur-Yvette. En effet, la station se trouve trop près d'une source.

3.3.4. Flux de CO_2

Sur la période 2002 – 2006, nous trouvons un flux moyen de CO_2 égal à 0.9 ± 0.1 10^3 gC m^{-2} an^{-1} avec la méthode de la couche limite, 1.3 ± 0.2 10^3 gC m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données de nuit, 0.5 ± 0.1 10^3 gC m^{-2} an^{-1} avec la méthode radon et les données d'après-midi. Les secteurs d'activités impliqués dans les émissions anthropiques en Ile-de-France sont le tertiaire (35%), les transports (33%) et l'énergie (20%) [CITEPA, 2005a]. Les flux de CO_2 calculés en utilisant les données de nuit, sont la somme des flux biosphériques et anthropiques. Cependant, l'assimilation est négligeable pendant la nuit. Les flux sont donc une combinaison des flux de respiration et des flux anthropiques. La séparation de la composante anthropique du signal total peut être réalisée en utilisant les mesures de $^{14}CO_2$. Des études ont montré que cette méthodologie fonctionnait pour des sites comme Heidelberg ou Schauinsland [Levin *et al.*, 2003; Gamnitzer *et al.*, 2006]. Dans cette étude, Gamnitzer *et al.*

ont montré que la contribution des sources anthropiques à Heidelberg était fonction de la saison et variait de 30 à 70%. La contribution des sources biosphériques représente 30%, et ce même en hiver. Mais à Gif-sur-Yvette, les mesures de $^{14}CO_2$ ne sont pas possibles à cause d'une contamination locale (CEA/Saclay) [Schmidt, com. pers.]. Comme je l'ai déjà dit précédemment, l'utilisation du SF_6 comme proxy pour séparer les émissions fossiles est également impossible à Gif-sur-Yvette. Le CO peut aussi être utilisé comme traceur anthropique [Gamnitzer *et al.*, 2006]. Pour pouvoir utiliser cet outil, une étude plus poussée du rapport CO/CO_2 doit être entreprise. Ceci n'a pas été possible dans le cadre ce ma thèse. De plus, l'incertitude de la zone d'influence de la station rend difficile l'estimation de ce rapport.

Conclusion

J'ai présenté les cinq années de mesures in-situ des GES à Gif-sur-Yvette. J'ai analysé les cycles saisonniers et diurnes moyens, les tendances et j'ai comparé ces résultats à la station marine Mace Head. Les taux de croissance des concentrations de GES à Gif-sur-Yvette sont comparables à ceux de Mace Head. Par contre, les cycles saisonniers et diurnes sont plus prononcés à Gif-sur-Yvette.

J'ai utilisé ces mesures pour calculer les émissions de GES avec deux méthodes (méthode radon et méthode du bilan de la couche limite). J'ai comparé les résultats aux inventaires d'émission. Etant donné l'incertitude sur la zone d'influence de Gif-sur-Yvette, il est difficile de comparer la valeur absolue des flux aux inventaires. Cependant, l'analyse des tendances est importante si on veut vérifier les politiques de réduction des émissions. Durant les 5 ans, on n'observe pas de variation interannuelle au niveau des flux de CO_2, CH_4 et N_2O avec les deux méthodes. Ceci est en accord avec les inventaires nationaux [CITEPA, 2005b]. Le SF_6 est un cas à part, car les mesures sont contaminées localement par des sources ponctuelles. Cependant, le principal problème lié à ces deux méthodes est que la zone d'influence n'est pas connue précisément.

Si on calcule le flux de radon avec la méthode de la couche limite, on trouve un flux moyen pour la période 2002-2006 de 46 ± 18 Bq m^{-2} h^{-1} qui est inférieur, bien que dans la marge d'erreur, au flux estimé par Schmidt *et al.* [2003] (*i.e.* 61.2 Bq m^{-2} h^{-1}). Ceci met en évidence que les deux méthodes sont comparables. Cependant, les incertitudes liées à la méthode radon

sont de l'ordre de 30% [Biraud, 2000]. Pour les diminuer, il faut déterminer précisément la zone d'influence de la station et le flux de Radon associé. Par conséquent, je recommande de:

- mettre au point une sélection de données à Gif-sur-Yvette (basée par exemple sur la vitesse et la direction du vent et sur la durée de chaque évènement),
- utiliser un modèle transport méso-échelle afin de déterminer précisément la zone d'influence des masses d'air arrivant à Gif-sur-Yvette,
- utiliser un flux de Radon réaliste (résolution mensuelle au minimum), par exemple en utilisant les cartes à haute résolution (hebdomadaires, à 25km) de Szegvary *et al.* [2007].

CHAPITRE IV: ESTIMATION DES FLUX A L'ECHELLE REGIONALE A PARTIR DES MESURES CONTINUES A MACE HEAD, IRLANDE

1. Introduction

L'observatoire de la composition chimique atmosphérique installé à Mace Head en Irlande a comme premier objectif de caractériser les masses d'air océaniques qui arrivent en Europe, et de déterminer les tendances des aérosols [Reade *et al.*, 2006] et des gaz [Derwent *et al.*, 1998; Simmonds *et al.*, 2004; Carslaw, 2005; Derwent *et al.*, 2006; Simmonds *et al.*, 2006; Derwent *et al.*, 2007; Greally *et al.*, 2007]. Les mesures effectuées à cette station sont très souvent utilisées comme concentrations de fond lorsqu'on souhaite comparer les niveaux enregistrés dans diverses stations européennes [Krivacsy *et al.*, 2001; Levin *et al.*, 2004; Reimann *et al.*, 2004; Steinbacher *et al.*, 2007]. La détermination précise des concentrations de fond à Mace Head nécessite cependant une analyse détaillée des mesures qui ne sont pas toutes exemptes de contamination par les émissions continentales. Les variations des concentrations de gaz et d'aérosols à Mace Head aux échelles diurnes et synoptiques présentent très clairement deux types de signaux: soit des concentrations quasi-constantes caractéristiques des concentrations de fond; soit une variabilité caractéristique des stations continentales. A partir des variabilités à court terme des gaz, et des informations météorologiques locales il est possible de classifier les données de Mace Head en une catégorie dite océanique, et une catégorie dite continentale [Bousquet *et al.*, 1997; Derwent *et al.*, 1998; Salisbury *et al.*, 2002; Slemr *et al.*, 2006]. Dans cette étude j'ai utilisé uniquement les mesures faites sous le vent du continent. Les variabilités des gaz à effet de serre (GES) enregistrées lors du passage de masses d'air advectées depuis l'Europe sont fonction 1/ de l'intensité des flux de surface continentaux sur le passage de la masse d'air, et 2/ à la dilution des quantités de GES émises par le transport atmosphérique. Mon objectif est de proposer une méthodologie pour relier quantitativement l'amplitude des variations diurnes/synoptiques de GES, à l'intensité des flux continentaux, ce qui passe forcément par l'estimation de la dilution atmosphérique propre à chaque masse d'air. En règle générale, on utilise pour cela un modèle de transport atmosphérique. Cette approche a été appliquée aux mesures de Mace Head en utilisant des rétro-trajectoires ou des modèles lagrangiens [Ryall *et al.*, 2001; Manning *et al.*, 2003; Reimann *et al.*, 2005; Stemmler *et al.*, 2007]. J'ai pour ma part utilisé le Radon-222 comme traceur de la circulation atmosphérique. Ce gaz est émis à un taux relativement homogène et constant par les sols. Une fois dans l'atmosphère, il est détruit exclusivement par radioactivité, avec une période de demi-vie parfaitement connue de 3.8 jours. Au cours du trajet de la masse d'air entre la surface continentale et l'observatoire de Mace Head, le Radon-222 subit les mêmes mécanismes de dilution que n'importe quel gaz. La mesure simultanée des variations synoptiques de Radon et

d'un gaz donné permet d'estimer le flux de ce gaz, moyennant l'hypothèse que la source de Radon-222 est connue et co-localisée avec celle du gaz étudié. Cette méthode a déjà été utilisée à partir de mesures effectuées dans des stations de fond [Gaudry *et al.*, 1990], des stations côtières [Biraud *et al.*, 2000; Biraud *et al.*, 2002] et des stations continentales proches des sources de pollution [Schmidt *et al.*, 1996; Schmidt *et al.*, 2001a; Schmidt *et al.*, 2003; Simon *et al.*, 2005; Avino *et al.*, 2006]. Les avantages de cette méthode de calcul des flux régionaux sont qu'elle est indépendante des modèles de transport atmosphérique qui ont leurs propres sources d'erreur, et qu'elle permet un suivi temporel des flux. Le principal inconvénient est la difficulté à déterminer la zone de représentativité des flux estimés, qui est variable pour chaque masse d'air. La méthode Radon a aussi des incertitudes non négligeables qui sont principalement dues à: la variabilité spatio-temporelle mal connue de la source de radon, et l'incertitude de mesure du Radon-222. Très clairement, les perspectives de ce travail pour réduire les incertitudes et améliorer l'analyse des résultats sont de deux ordres: utiliser une distribution spatio-temporelle des flux de Radon plus réaliste telle que celle en cours de développement pour l'Europe par Szegvary et al. [2007]; et utiliser un modèle de transport lagrangien afin de calculer la représentativité régionale de chaque masse d'air analysée.

Dans ce travail j'ai appliquée la méthode Radon aux masses d'air d'origine continentale observées à la station de Mace Head entre 1996 et 2005. J'ai mis en place une sélection systématique des moyennes horaires de radon et de gaz traces, afin de constituer deux classes de données continentales: les mesures influencées principalement par les flux en Irlande et au Royaume-Uni; et les mesures davantage influencées par les émissions plus lointaines d'Europe de l'Ouest (Allemagne, France, Benelux et Royaume-Uni). Cette sélection des données est basée sur les mesures locales de direction et vitesse du vent, et sur les teneurs atmosphérique de Radon-222 et de Plomb-212 (aérosols descendant du Radon-220 qui a une demi-vie de 10.6 hr ce qui en fait un traceur des influences continentales très récentes). Les critères stricts de sélection que j'ai établi me conduisent à ne retenir qu'environ 7% des mesures dans chacune des deux régions considérées (Irlande/Royaume-Uni, et Europe de l'Ouest). Les rétro-trajectoires correspondant à ces périodes confirment la pertinence des sélections basées exclusivement sur des mesures locales. Il est important de noter que les périodes sélectionnées ne sont pas réparties également dans l'année ou la journée. La sélection européenne retient majoritairement des données en hiver, alors que celle d'Irlande/Royaume-Uni privilégie les données nocturnes du fait de la brise de mer. Cette répartition des périodes

sélectionnées est importante, puisque cela signifie que nous avons une meilleure représentation des flux correspondant à ces périodes.

L'article présenté dans ce chapitre décrit en détail deux épisodes typiques des périodes sélectionnées dans les deux secteurs, ainsi que la méthode de calcul des flux que j'ai appliqué aux mesures de CO_2, CH_4, N_2O et CO. J'ai systématiquement comparé les résultats obtenus pour la période 1995-2006 aux inventaires de flux disponibles en Europe (UNFCCC, EMEP, EDGAR), ainsi qu'aux résultats de quelques récentes études basées sur la modélisation inverse appliquée au réseau de mesure européen [Manning *et al.*, 2003; Bergamaschi *et al.*, 2005; Bousquet *et al.*, 2006]. Les principales conclusions de l'article sont résumées ci-dessous:

- Les flux moyens de CH_4 déduits de la méthode Radon sont supérieurs de 33% et 24% aux valeurs UNFCCC pour la même période. Dans la mesure ou les inventaires ne prennent pas en compte les sources naturelles, cette différence entre les deux méthodes peut donc être attribuées aux émissions naturelles de CH_4 (émissions par les zones humides, feux de végétation, forêts, océans, etc...). Il n'existe que très peu d'estimation de ces émissions à l'échelle nationale ou européenne, mis à part celle de CORINAIR qui est en accord avec mes résultats (28% de sources naturelles en Europe).
- Les flux européens de CH_4 estimés pour les 3 dernières années indiquent une baisse de l'ordre de 30% par rapport aux années précédentes. L'inventaire UNFCCC estime une diminution comparable des émissions anthropogéniques, sauf qu'elle est plus régulière dans le temps. L'amplitude et la phase de la variabilité interannuelle des émissions européenne est en bon accord avec celle de la méthode inverse développée par Bousquet et al. [2006] qui se base sur l'ensemble du réseau de mesure du CH_4. Par contre les flux calculés par la méthode Radon pour l'Irlande/Royaume-Uni n'indique pas de tendance nette à la baisse contrairement à l'inventaire UNFCCC.

- Concernant le N_2O, la méthode Radon confirme la baisse des émissions estimée par UNFCCC pour les dix dernières années (-21% pour l'Europe et -29% pour l'Irlande/Royaume-Uni), ce qui permet d'attribuer cette baisse à des émissions anthropogéniques prises en compte par l'inventaire. La source moyenne de N_2O est supérieure à celle de l'UNFCCC de 7% et 30% respectivement pour l'Europe et l'Irlande/Royaume-Uni.
- Aucune tendance nette n'est détectée pour le CO_2 au cours des dix dernières années, ni par la méthode Radon, ni par les inventaires. J'ai utilisé les mesures de CO pour déduire la contribution des émissions anthropogéniques de CO_2 en Europe, en considérant les rapports d'émissions nationaux donnés par les inventaires. Je trouve alors un très bon accord entre le CO_2 anthropogénique déduit de la méthode Radon avec l'inventaire UNFCCC. En moyenne les flux biosphériques vus par la méthode Radon doublent l'émission de CO_2, et est cohérente avec la respiration totale estimée par le modèle biogéochimique ORCHIDEE. Le fait que nous ne voyons pas le flux d'absorption de carbone lié à la photosynthèse peut avoir plusieurs raisons. D'une part la grande majorité des épisodes européens sélectionnés par la méthode Radon le sont en hiver, période à laquelle la photosynthèse est faible. D'autre part la corrélation entre les flux de CO_2 et la diffusion fait que le signal d'absorption du carbone (jour et printemps/été) est beaucoup plus dilué dans l'atmosphère que celui de la respiration (nuit, automne/hiver).

2. Article

Ten years of CO_2, CH_4, N_2O and CO regional fluxes inferred from atmospheric measurements at Mace Head, Ireland

Cyril Messager [1¥], Martina Schmidt [1], Michel Ramonet [1], Philippe Bousquet [1], Peter Simmonds [2], Alistair Manning [3], Victor Kazan [1], Gerry Spain [4], S. J. Jennings [4] and Philippe Ciais [1].

[1]: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 1572 CEA/CNRS/UVSQ, 91191 Gif sur Yvette, France

[2]: International Science Consultants, Ringwood, Hants, England, United Kingdom

[3]: Government Meteorological Research, Met Office, Bracknell, UK

[4]: Department of Experimental Physics, National University of Ireland, Galway, Ireland

Introduction

Global networks to monitor the atmospheric mixing ratio of greenhouse gases (GHG) have been established by the National Oceanic and Atmospheric Administration Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory NOAA CMDL [Conway *et al.*, 1988; Dlugokencky *et al.*, 1994; Butler *et al.*, 1998], the Atmospheric Lifetime Experiment–Global Atmospheric Gases Experiment (ALE-GAGE) [Prinn *et al.*, 1990], and others. Traditionally these networks, with stations situated remotely from sources, focus on tracking long-term trends and inter-hemispheric gradients on the global scale. On the basis of these measurements, global and zonal budgets of greenhouse gases have been calculated. Nowadays the global budgets of most of these gases are relatively well quantified and their major sources and sinks identified. However, on the regional scale large uncertainties on greenhouse gases emissions still remain. At this scale, the information available for the GHG emissions is generally limited to the statistical inventories [EDGAR, 2007; EMEP, 2007; UNFCCC, 2007]. There are several limitations in the inventories: natural sources or unidentified process are not taken into account, uncertainties are not well known, and the update of the data is generally sparse. Independent verifications of the national emissions derived from inventories are crucial.

On local scales, trace gas fluxes are generally measured directly at the source. These local measurements of source strengths are able to resolve large temporal variations of emission

strengths, often accompanied by high spatial variability. However, the inhomogeneity and large temporal variation of many often poorly understood local emissions make an up scaling, and thus regional budgeting, very doubtful.

Regional studies that fill the gap between the global and local scales are therefore needed to improve our estimates of emission inventories on the national level. During the last years the networks of atmospheric measurements at continental sites has become denser in Europe and also in US (CARBOEUROPE-IP, American Carbon Plan). Some investigations were undertaken to budget greenhouse gas emissions using atmospheric observations at continental sites, where information about the sources was extracted from concentration changes on timescales of hours and days [Bakwin *et al.*, 1997; Derwent *et al.*, 1998; Levin *et al.*, 1999; Biraud *et al.*, 2000; Manning *et al.*, 2003; Schmidt *et al.*, 2003]. All this studies were using quasi continuous measurements of greenhouse gases. Weekly flask sampling is not sufficient to catch the variability of the atmospheric mixing ratio at a continental site. Bergamaschi *et al.* [2005] were able to quantify in Europe CH_4 emission on national base by applying inverse technique to quasi continuous CH_4 measurement at several western European sites.

In two previous studies, using data from Mace Head station, we estimated western European and Irish greenhouse gas emission fluxes for the years 1996 and 1997 [Biraud *et al.*, 2000; Biraud *et al.*, 2002]. In this study we make use of ten years of atmospheric *in-situ* greenhouse gas and ^{222}Rn monitoring. The data selection applied at previous studies to identify “synoptic events” coming from Western Europe or Ireland have been improved and tested with a longer dataset. The correlation of the synoptic changes of CH_4, N_2O, CO and CO_2 with ^{222}Rn during an event is used to estimate fluxes with the Radon Tracer Method [Levin *et al.*, 1999; Schmidt *et al.*, 2001a; Biraud *et al.*, 2002]. These fluxes have been analysed for seasonal cycles and trends and compared to bottom-up emission estimates like Edgar and UNFCCC.

The Mace Head observations and measurement techniques

Mace Head atmospheric research station (Carna, County Galway) is located on the west coast of Ireland (53°20'N, 9°54'W). This Station is one of the most important sites for atmospheric research in the northern hemisphere. Strategically located with open exposure to the North Atlantic Ocean, Mace Head occupies an ideal position for studying changes in the global atmosphere. Its location facilitates the investigation of trace constituents in marine and continental air masses. The station is dominated by maritime air masses, about 30% of the

total time series, but sometimes there are some remote continental air masses coming from Europe, which represents 10% of the total data.

The site is a part of a number of international research networks and is operated by the Department of Physics of the National University of Ireland, Galway (NUI-Galway).

Since 1992 a collaborative CO_2 measurement program has been underway between LSCE and the University of Bristol [Bousquet *et al.*, 1997]. The work has been extended in 1995 to include ^{222}Rn [Biraud *et al.*, 2000]. Atmospheric CO_2 concentration has been continuously measured using non-dispersive infrared analysers (NDIR). A Siemens Ultramat 5F was used from July 1992 to August 2002 and since August 2002 CO_2 is measured by a Li-Cor 6252. The instruments data flow is 1 Hz and an hourly mean is automatically computed. The instruments are calibrated against the Scripps Institution of Oceanography (SIO) X93 mol fraction scale and the precision of the CO_2 concentration is estimated to be better than 0.1 ppm [Bousquet *et al.*, 1997]. ^{222}Rn and ^{212}Pb, two natural radioactive compounds, are also measured at Mace Head by an active deposit method, with a time step of 2 hours. The absolute error is estimated to be in the order of 20% [Polian et al., 1986; Biraud et al., 2000].

Bristol University have been measuring the composition of the global atmosphere continuously as part of the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (ALE/GAGE/AGAGE) using a gas chromatograph with multi-detectors [Simmonds et al., 1996; Cunnold et al., 1997]. They are measuring CH_4 and N_2O since January 1987, and since March 1994, CO. Species CH_4, N_2O and CO are measured every 40 minutes. All ALE/GAGE/AGAGE data are now recalibrated to the SIO-2005 scale. More information about instrumentation and calibration for ALE, GAGE and AGAGE is given by Prinn et al. [2000]. Figure 1 presents the CO_2, CO, CH_4, N_2O and ^{222}Rn in-situ measurements at Mace Head between 1992 and 2005. In this long term records we can see trends in baselines, as well as seasonal cycles. For example with CO_2 time series, we notice a regular baseline increase (at a growth rate of about 2 ppm per year) with a strong seasonal cycle (minimum in summer and maximum in winter). But, superimposed to this we have peaks corresponding to pollution events coming at Mace Head from remote location.

Data selection

We aim to classify the air masses in three categories: marine, European and local (Ireland+UK). Different methods have already been proposed in previous studies in order to

classified the Mace Head hourly data [Bousquet *et al.*, 1997; Ryall *et al.*, 1998; Biraud *et al.*, 2000]. The primary objective of the data selection at Mace Head was to isolate the air masses originated from the north Atlantic (so called clean air) using winds and hourly CO_2 concentration stability [Bousquet *et al.*, 1997]. As a second objective data selection protocols have also been developed in order to isolate the air masses originating from Europe [Biraud *et al.*, 2000], and then from local region i.e. Ireland [Biraud *et al.*, 2002].

The method we have been using in this study to distinguish between oceanic, European and local events is based on the use of local wind speed and direction, concentration of CO_2 stability, ^{222}Rn and ^{212}Pb. Threshold values for these different situations are given in table 1.

1/ To select oceanic air masses, we used Bousquet et al. [1997] selection criteria: wind velocity within the sector 210-290° must be greater than 4 m s^{-1}, from 200-210° and 290-300° this velocity must be greater than 8 m s^{-1}, hourly CO_2 standard deviation must be less than 0.4 ppm, and event duration must be at least 4 hours.

2/ To select data influenced by western Europe, we retain period where ^{222}Rn (a continental tracer) is greater than 1000 mBq m^{-3}, ^{212}Pb (a regional tracer) is less or equal 40 mBq m^{-3} and where the mean wind speed during the event is greater than 5 m s^{-1}, and event duration must be at least 4 hours.

3/ To retrieve local (Ireland+UK) data, we retain period where ^{222}Rn is greater than 400 mBq m^{-3}, ^{212}Pb is greater than 10 mBq m^{-3} and where the mean wind speed during the event is lower than 5 m s^{-1}, and event duration must be at least 4 hours.

In our selection algorithm, we select oceanic data before the continental regions. The parameters we have defined are exclusives and a given event cannot be selected both as European and local for example.

Once all hours have been characterized according to table 1, we screen out the time series to define the oceanic, European or Ireland+UK so called events.

^{222}Rn and ^{212}Pb are continuously emitted by soils and acts as continental tracers (the ^{222}Rn oceanic sources are known to be 100 to 1000 times less than continental sources [Heimann *et al.*, 1990]). The ^{222}Rn is used as a medium range continental tracer at synoptic time scales (radioactive decay of 3.8 days) while ^{212}Pb provides a fingerprint of the regional air masses of recent origin (radioactive decay of 10.6 hours). Using these two tracers, it is possible to separate local from remote continental events. High ^{222}Rn and high ^{212}Pb levels is related to local air masses, while high ^{222}Rn associated to low ^{212}Pb is representative of European air

masses [Lambert et al., 1982; Polian et al., 1986; Biraud et al., 2000; Biraud et al., 2002]. One has to determine threshold values for the two tracers.

A study of the oceanic data set for the whole period 1996-2005, indicates a mean background value of 200 mBq m^{-3} for ^{222}Rn and 5 mBq m-3 for ^{212}Pb. A statistical analysis of the ^{222}Rn and ^{212}Pb time series over the period 1996-2005 shows that 90% of the hourly values selected as oceanic lies below 400 mBq m^{-3} and 10 mBq m^{-3} respectively (figure 2). We have chosen these two values as threshold to isolate the Irish time series. We also add to this criterion a wind velocity maximum of 5 m s^{-1} to be sure to remove long range continental air masses from our Ireland+UK selection. The parameters chosen to select European air masses were taken from Biraud et al. [2000].

Local wind velocity records have some gaps due to instrumental failures. It is not possible to select data if we have not all the parameters available. In order to increase the data selection performance, ECMWF (European Center for Meteorological World Forecast) data have been used in the selection algorithm, since the agreement between ECMWF reanalysis and meteorological sensors located at the station gives a good correlation for wind velocity. The slope value for ECMWF vs. local wind velocity between 2000 and 2005 is 0.97, the correlation coefficient value is 0.86, and the overall error on mean wind velocity is estimated to be less than 2 m s-1.

Using these criteria we find on average that, 30% of the air masses arrive at the station via the north Atlantic marine sector, 6% of the measured air masses (i.e. when we have both ^{222}Rn and ^{212}Pb measurements) as Ireland+UK air masses and 7% as European originated air masses (table 2). The averaged "event" duration is respectively 25 and 28 hours for Ireland+UK and Europe (it ranges between 4 and 120 hours).

Figure 3 shows the averaged seasonal and diurnal distributions of the selected events for the two continental sectors. It appears that European events are predominantly selected during winter time, while Ireland+UK events during summer time. This is due to the meteorological conditions and atmospheric circulation. We can distinguish two types of continental origins: the first one, with local origin, corresponds to an anticyclonic situation over Ireland due to a high pressure system over the United Kingdom or over France; and the second one, with European origin, has an easterly circulation caused by a depression situated over Ireland or the United Kingdom [Biraud, 2000]. It is also clear, in figure 3, that Ireland+UK air masses are selected mostly during night time. This is due to the night time accumulation in the

nocturnal boundary layer of soil emitted ^{222}Rn and regional land-see breeze phenomenon: unequal heating of air over land and water results in breezes near shorelines. While the land is warm during the day, air above it rises, and a cool breeze blows in from the sea (air advected to the station is then influenced by ocean). As the land cools off at night, air pressure over it increases, and a cool land breeze blows out to the sea (air coming to the station has a recent continental origin).

It is difficult to find an alternative methodology to validate our selection protocol based upon tracers and meteorology. The back trajectories estimated by the HYSPLIT-4 model, were used to bring an independent indication of the air origin. HYSPLIT-4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model (Version 4) is a complete system for computing simple trajectories. This transport model uses the NCEP previously gridded meteorological data and can be run backward [Draxler *et al.*, 2003; Rolph, 2003]. The figures 4 shows respectively the origin of the as above selected air parcels over the period 1996-2005 for Europe and Ireland+UK with a 12 hours time step deduced from the back trajectories. From these outputs, we can see that according to HYSPLIT-4 calculations, our European selected periods are principally influenced by France, Germany, Belgium, Netherlands, Luxembourg and United Kingdom, while our Ireland+UK selected dataset is mainly influenced by Ireland and United Kingdom (All the selected Ireland+UK events spend at least 12 to 24 hours over Ireland). It seems that, according to the model outputs, our selection method is ineffective to separate United Kingdom from both selections.

We also select data using transport model results. In a recent study, Manning et al. [2003] attributed the Mace Head observations to areas of emission using an inverse modelling technique. The Numerical Atmospheric Dispersion Modeling Environment (NAME) dispersion model has been used to determine the fraction of air arriving at Mace Head, from different European regions [Manning et al., 2003]. With this methodology, they selected 11% of the total air masses reaching the Mace Head station as European air masses and 16% as local air masses. We have compared their selection technique with our *in situ* criteria and found a good agreement between them: at least 60% of overlap for Europe and 50% for Ireland+UK (it means more than 50% of the Radon based Ireland+UK selected events agree with the NAME model selection method). The NAME model selection is more effective than ours because they are able to compute the air masse origin for each hour with their transport model while we are dependent on data availability.

In the following, we use both methods to calculate the European and Ireland+UK trace gas emissions. We made also a combination of these two selection techniques (we took the selections intersection) in order to have a robust error range on the inferred fluxes.

Typical Irish & European events: case study

An event influenced by remote emissions (*i.e.* European)

Figure 5 shows a three and a half day European typical wintertime event occurring during the period 21-24 December 2000. During the whole event, the wind velocity is continuously greater than 7 m s-1, the wind direction moves from 125 to 90° (from the south east). This particular meteorological situation is due to a low pressure system over the Atlantic Ocean combined to a high pressure system located over Scandinavia. It leads to a European westerly circulation and winds arriving at Mace Head station are coming from Western Europe (in this case from France and Spain). From the 20th to the 21st, ^{222}Rn concentration increases rapidly from a marine baseline level to an activity higher than 4000 mBq m-3, about 15 times the oceanic background. Radon activity then stays between 2000 and 4000 mBq m-3 level until the 24th December 10:00 UTC, the end of this event. Such high ^{222}Rn concentrations can be considered as the signature of continental air. At the same time, ^{212}Pb is maintained at a relatively low level (below 15 mBq m^{-3}), which reflects no recent continental sources (see data selection section for more details). Within this period, we also observe an increase of both CO_2, CO, CH_4 and N_2O concentrations. CO_2 is increasing slowly from 380 ppm up to 390 ppm with a small diurnal cycle (higher concentrations during the night). The 24th, ^{222}Rn and ^{212}Pb both dropped close to their marine baseline level. This event tail is still not classified as oceanic one because the wind direction is not in the sector.

An event influenced by Ireland+UK emissions (*i.e.* local)

Figure 6 shows an example of CO_2, ^{222}Rn, ^{212}Pb, CH_4, CO, N_2O mixing ratios variations together with wind velocity and wind direction at Mace Head from 19 May - 24 May 2001. On May 19 the station was influenced by strong westerly wind resulting in low values of all trace gases and a CO_2 standard deviation lower than 0.07 ppm. From May 21, we can observe strong diurnal cycles in most of the analysed compounds. In the night of 21-22 May an Irish event is selected (background filled in grey), full filling the selection criteria of low wind speed and high radionuclids concentrations. The situation is similar for the two following

nights. Three consecutive Irish events occurred during the period 22-25 may 2001. Each day, between 00:00 and 12:00 UTC, we can see night time peaks in ^{222}Rn, ^{212}Pb, CO_2, CH_4 and N_2O tracers which are due to the daily planetary boundary layer height oscillation. In addition, this phenomenon can be enhanced by the local land-see breeze circulation. As a consequence, during this period, ^{212}Pb concentration changed repeatedly from low level (close to 0 mBq m^{-3}, i.e. the oceanic background) to extremely high level (up to 100 mBq m-3 the 22nd may which is typical of a recent continental origin air mass). Such ^{212}Pb 'pulses' are also related to the low wind speed situation at this time (less than 5 m s^{-1}) combined to the local circulation. This situation is typical of blocking over Ireland due to a high pressure system located over the United Kingdom and Ireland.

Fluxes estimation method

We infer the emissions of CO_2, CH_4, CO, N_2O using ^{222}Rn as a reference species. This method has been used many time before [Biraud *et al.*, 2000; Schmidt *et al.*, 2001b; Biraud *et al.*, 2002; Schmidt *et al.*, 2003] and is briefly summarized here after.

A compound x, has an emission rate which can be estimated using a simple one-dimensional approach: assuming that each trace gas is released to the atmosphere at a constant rate $\overline{J_x}$ in a well-mixed layer of height $\overline{H}$ (assumed to be constant in time, note that it is also assumed that there is no mixing of air from the free troposphere into this ground level) leads to

$$\overline{J_x} = \overline{J_{Rn}} \frac{\Delta C_x}{\Delta C_{Rn}} e^{-\lambda_{Rn}\tau}$$

where $\overline{J_{Rn}}$ is the mean ^{222}Rn emission rate of the region of influence (assumed to be constant and uniform for the duration of one event), $\frac{\Delta C_x}{\Delta C_{Rn}}$ is the slope of the linear regression of hourly observations between x and ^{222}Rn, $e^{-\lambda_{Rn}\tau}$ is a correction factor for the ^{222}Rn radioactive decay. In the case of a radioactive species such as ^{222}Rn, radioactive decay has to be considered when the air is not in contact with the land surface sources. We used the ^{222}Rn radioactive constant value λ_{Rn} of 0.182 day^{-1} [Biraud, 2000]. For each European event, a transit time τ is computed using the Hysplit4 back trajectory outputs and a gridded European country map at 0.5°x0.5° resolution. The transit time is defined as the number of hours when

the air mass is not in recent contact with the land surface (i.e. over the ocean). At the averaged event time, the corresponding 120 hours back trajectory is followed backward in time and each hourly latitude and longitude are tested in order to find if the point was over the ocean. The transit time corresponds to the sum of every hour spend over the ocean along the back trajectory. During the period 1996-2005, the averaged Europe to Ireland air masses transit time is 28 hours. This value is used in the case of missing back trajectory data, it leads to a mean correction factor which reduces the flux by 20%. For Ireland+UK events, the radioactive decay correction factor is neglected. Schmidt et al. [2003] showed, that during a typical night time inversion, the changes in Radon activity as a result of radioactive decay, offset by fresh emission from soil is only 3-4 %.

For each event including more than 3 data points we calculate a linear regressions slope between ^{222}Rn and the considered trace gas by minimizing the chi-square error statistic. Then we reject the events with a Pearson correlation coefficient less than 0.5.

^{222}Rn flux is not constant in time because soil humidity leads to decrease exhalation rate [Eckhardt, 1990]. However, due to the few measurements available, it is difficult to estimate the temporal variability of the fluxes. We have estimated a seasonal cycle for the European ^{222}Rn flux using a yearly mean exhalation rate of 57 $Bq.m^{-2}.h^{-1}$ [Eckhardt, 1990] and a seasonal variation of 20% higher in summer and 20% lower in winter [Biraud *et al.*, 2002; Schmidt *et al.*, 2003]. For Irish ^{222}Rn flux we used a yearly mean exhalation rate of 54 $Bq.m^{-2}.h^{-1}$ with a seasonal variation of 65% higher in summer and 43% lower in winter, based on the in situ measurements performed by Biraud *et al.* [in prep.]. We don't take into account the spatial or daily variability. The uncertainty of the ^{222}Rn exhalation rate is estimated to be on the order of 20% [Eckhardt, 1990]. Adding the measurement errors on ^{222}Rn concentrations implies an overall uncertainty of the inferred fluxes on the order of 30% [Biraud et al., 2000].

Results and discussion

We have calculated emissions of CH_4, N_2O, CO and CO_2 with radon method for all the events selected as European and Ireland+UK (figure 7, table 4 to table 11). Three 'data selection' protocols have been used: the radon based selection, the NAME model selection [Manning *et al.*, 2003], and a combination of these two by retaining only the events selected both by the first two methods. We have compared the results obtained from these two selection methods based on atmospheric measurements to emission inventories. We have compiled the UNFCCC national inventories for CO_2, CH_4 and N_2O

(http://unfccc.int/ghg_emissions_data/items/3800.php), and the EMEP expert emission data [UNECE, 2003] for CO (sector SNAP national; http://webdab.emep.int). In order to compare with our Radon derived estimates at the European scale we have merged the national emission data from France, Germany, Netherlands, Belgium, Luxembourg and United Kingdom. Ireland and UK emissions are used for the comparison with our estimates for this region.

The major difficulty of the radon method is the determination of the surface footprint associated to each event. In order to estimate the contribution of the European countries to the selected events at Mace Head, we have made a back trajectories study. For each hourly data selected as 'European', we have calculated the residence time over each 1°x1° degree pixel over Western Europe. From this study, we found that on average the major contributors to the trace gases peaks selected at Mace Head are France, Germany, Netherlands and United Kingdom. However, each country contribution varies from year to year and for example, the contribution of Germany and Netherlands is four times higher between 1999 and 2002 than during the other years. More over, the 'Europe' data selection is more efficient between 2001 and 2003: the percentage of selected European events is at least two times higher than for other years (Table 2). We can also see stronger peaks in the CH_4 and CO time series (Figure 1).

CH_4

From the radon based selection we found a mean CH_4 flux of 11.9 ± 2.0 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1} and 16.5 ± 2.3 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1} respectively for Western Europe and Ireland/UK over the period 1996 - 2004. The typical flux variability within one year, calculated from individual synoptic events, is 5 and 9 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1} respectively for Europe and Ireland/UK. This variability relates to the specific footprint of each event, and also to the period of the year and the day at which the air mass is enriched by surface emissions. For the same period, the CH_4 mean flux estimated from UNFCCC inventories are 8.3 ± 1.0 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1} and 12.5 ± 2.0 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1} respectively for Western Europe and Ireland+UK. The EDGAR inventory also provides an estimate for the year 2000, in good agreement with the UNFCCC data, with an uncertainty of 50% [Olivier *et al.*, 1999]. Using the CH_4 atmospheric measurements at Mace Head, combined with the NAME dispersion model, Manning et al. [2003] have estimated European emission maps. If we extract in this study the same countries we have used for our radon based estimates, the NAME mean emissions are 10.4 ± 0.7 10^3 kg

CH_4 km^{-2} yr^{-1} and 11.5 ± 0.6 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1} respectively for Europe and Ireland/UK for the period 1995-2000 (figures 8 and 9).

Our estimates, based exclusively on atmospheric measurements at Mace Head, are greater than UNFCCC estimates by about 33% and 24% on average for Europe and UK/Ireland. The Manning et al. [2003] results lie between both estimates (figures 8 and 9). It should be noted that unlike the atmospheric estimates, the inventories are not providing full accounting emissions. Both UNFCCC and EDGAR inventories are taking into account anthropogenic sources. For methane which has important natural sources (e.g. wetlands, oceans, forests, fire, etc...) this can make a significative difference. At the global scale recent estimates of the natural CH_4 emissions range from 28% [Chen *et al.*, 2006] to 42% [Mikaloff Fletcher *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2004] of total emissions, with the major contribution originating from wetlands. A study by Keppler et al. [2006] suggests that, under aerobic conditions, plants are an important source of methane. First estimate of this source was 10 to 30% of the total emission, but more recent studies have revised this estimation downwards [Kirschbaum *et al.*, 2006; Dueck *et al.*, 2007]. This controversy illustrates the level of uncertainty for the estimation of CH_4 natural emissions. At the European level or at national scale there is few information about the relative contribution of natural sources. The CORINAIR inventory indicated 28% of natural sources in 1990 for Europe EU-15 [Grösslinger *et al.*, 1996] which is comparable to the discrepancy observed between our estimates and the inventories.

Another striking difference between our results and the UNFCCC time series is the interannual variability. The radon based fluxes differ from UNFCCC by 25 to 80% depending on the year. Over the nine years period the UNFCCC estimates indicate a regular decrease of CH_4 emissions. From 1996 to 2004 the decrease in Western Europe is about 30%. This decrease is attributed to CH_4 emissions from fugitive emissions (-41%) mainly due to the decline of coal mining, followed by the waste (-49%) mainly due to reducing the amount of untreated biodegradable waste in landfills and installing landfill gas recovery [EEA, 2005]. The three last years of our European derived emissions (2002-2004) indicate a decrease of about 30% compared to the period 1996-2001, which is comparable to the overall trend of the UNFCCC inventory over the same period. No significant trend is found by our method for UK/Ireland emissions, whereas UNFCCC indicates a 35% decrease of the anthropogenic sources. On the other hand, our results show a significant interannual variability which is not visible in the UNFCCC inventory. The main reason for this discrepancy is probably due to the role of the natural sources whose intensities are strongly linked to the climate [Bousquet *et*

al., 2006]. We have compared our results to the emissions estimated from the atmospheric inverse model developed by Bousquet et al. [2006]. This publication was looking to CH_4 fluxes split in three latitudinal bands, but the results of the inversion are available at the national scale. We have combined the countries in a similar way than the other methods presented in this study. Both for Europe and UK/Ireland the interannual variability of the methane total emissions have comparable amplitude either using the radon method (±2.0 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1}) or the inversion (±1.4 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1}) which is based on several atmospheric monitoring sites, including Mace Head. The mean value of the inversion is lower than the radon based estimates. However, according to Bousquet et al. [2006] the year-to-year CH_4 regional flux changes can be more robustly inverted than their mean values. The inverted mean emission is very close to the EDGAR 2000 estimates, which is used as the *a priori* flux. Our high CH_4 emission in 2001 is very close, and significantly higher than the inventories and the results of Bousquet et al. [2006], to the mean emission of Bergamashi et al. [2005] using also an inverse model based on atmospheric measurements.

N_2O

N_2O emissions have several similarities with CH_4 ones. First, the agriculture is a major contributor to the anthropogenic emissions exceeding in Europe 30% of the total sources for both gases [Grösslinger *et al.*, 1996]. The natural source of N_2O and CH_4 is estimated to be equivalent to the agriculture source in Europe [Grösslinger *et al.*, 1996]. The level of uncertainty of the inventories are significantly higher for N_2O than for CH_4, and are roughly estimated to 100% [Olivier et al., 1999; Bouwman et al., 2000]. Also the processes responsible for natural emissions are different for both gases: mostly the wetlands for CH_4, and both natural soils and oceans for N_2O. Another common feature for the European emissions of these two gases is the decreasing trend estimated for the last decade: about 23% for N_2O and 30% for CH_4 according to UNFCCC inventories (over the Western European area defined for our radon study). The decrease of anthropogenic N_2O source is explained by the lowering of emissions from the industrial processes (58%) mainly due to specific measures at adipic acid production plants in UK, Germany and France. Also N_2O emissions from agricultural soils reduced by 8% between 1990 and 2002, due to a decline in fertilizer and manure use [EEA, 2005].

Using the same synoptic events and same methodology than for CH_4, we find a mean N_2O flux of 520.2 ± 129.2 kg N_2O km^{-2} yr^{-1} and 644.7 ± 171.9 kg N_2O km^{-2} yr^{-1} respectively for

Europe and Ireland/UK over the period 1996-2004. As shown in figure 8 the European emissions are very comparable to the average estimate of Manning et al. (2003) with the NAME model for the period 1996-2000 (603.6 ± 104.4 kg N_2O km^{-2} yr^{-1}), whereas our flux estimate for Ireland/UK appears greater than their calculation (488.5 ± 79.8 kg N_2O km^{-2} yr^{-1}). The estimation of Schmidt et al. [2001a], based also on an atmospheric measurements, gives a N_2O source of 578 ± 55 kg N_2O km^{-2} yr^{-1} for year 1998 which is within our error bar for Europe (Figure 8). Still, the footprint of the data used by Schmidt et al. [2001a] corresponds to Southwestern Europe. In comparison with the inventories, our mean N_2O emission is very close to UNFCCC mean value for Europe (difference of 41.6 kg N_2O km^{-2} yr^{-1} , i.e. 7.4%), whereas it is greater for Ireland/UK area (+148.6 kg N_2O km^{-2} yr^{-1} , i.e. 30%). Considering that the inventory is providing, like for CH_4, only anthropogenic source it would mean that either the anthropogenic emissions are overestimated, or the natural source is very weak. The EDGAR inventory provides one estimate of anthropogenic N_2O emission for year 2000, which is 50% higher than UNFCCC for the same year. The EDGAR value is very close from the high emission rate we are estimating for year 2000 both for Western Europe and Ireland/UK (Figure 8 and 9). Regarding the trend over the period 1996-2004, our estimates show a decrease of N2O emissions by 21 and 29% respectively for Western Europe and Ireland/UK. These values confirm the trend provided by UNFCCC (23% and 28% for the same regions). This agreement indicate that the natural source which is detected only by the atmospheric method do not have any significant trend for this period.

CO_2

The mean CO_2 flux estimated from the radon method for the period 1996-2004 is 4.1 ± 1.5 10^6 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1} and 6.6 ± 2.9 10^6 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1} respectively for Western Europe and Ireland/UK. This average flux is 1.4 times more for Europe and 2.5 times more for Ireland/UK compared to UNFCCC inventory over the same period. Like for CH_4 and N_2O we have to evaluate if the difference between both estimates could be explained by the natural fluxes which are not taken into account by the inventories. Anthropogenic emissions estimated UNFCCC by countries range from 0.7 (France) to 4.3 (Netherlands) 10^6 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1}. Depending on the origin of the air mass, the CO_2 concentration monitored at Mace Head may be influenced by the one or the other country which display a high variability in the emission rates. Consequently, an improvement of our method in the future should be to use a lagrangian or back-trajectory model to provide information about the recent history of each

synoptic event sampled at Mace Head. In this study we are averaging all the selected European events without any consideration about their individual footprint. The net biospheric CO_2 fluxes result from a combination of sources and sinks which are strongly varying in both space and time. Total CO_2 emissions from soil and plant respiration estimated by ORCHIDEE model for Western Europe range from 2.9 to 3.4 10^6 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1} (on a 0.25°x0.25° horizontal grid), for an average value of 3.2 10^6 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1} [Vetter et al., 2007]. The CO_2 uptake by plants is of the same order of magnitude, but it occurs only in daytime, and predominantly during Spring/Summer season. It should be noted that our data selection for European events emphasizes strongly the Autumn/Winter period, and for Ireland/UK events we select predominantly nighttime data, due to the local land-sea breeze effect (Figure 3). Consequently, in both case we expect to have a better representation of the biospheric source, compare to the carbon uptake. Another process is making more difficult the detection of the biospheric CO_2 uptake, compare to the respiration. The diurnal and seasonal rectifier effect [Denning *et al.*, 1995] correspond to the covariance of the PBL vertical dynamic and the CO_2 biospheric flux. Due to this effect the imprint left in the atmosphere by the uptake is much smaller than the ones due to respiration (less vertical dilution during the night or winter). Consequently the correlation between Radon and CO_2 is not as good in summer and daytime [Hirsch, 2006]. We have also to consider that combined influence of sources and sinks for a given air mass flowing over the continent, may degrade the correlation between CO_2 and Radon. One can expect to find better correlation for an air mass which is only influenced by positive flux. For all these reasons we estimate that the flux calculated from the radon method is representative of the sum of anthropogenic and biospheric sources. Consequently, we have compared in Figure 11 the European CO_2 estimated to the sum of UNFCCC and the total respiration flux estimated by the biospheric model ORCHIDE [Vetter et al., 2007]. The comparison shows that on average the total inventory emission is only 9 % higher than the Radon based mean flux (4.5 versus 4.1 10^6 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1}). It is consistent with the Radon method being representative mostly of the CO_2 sources both from human activities and from the ecosystem. Our estimate displays a much stronger interannual variability than the one from inventories. This difference could results from the change of the footprint covered by the synoptic events sampled at Mace Head.

CO

We found a mean CO flux of 12.8 ± 4.2 10^3 kg CO km^{-2} yr^{-1} and 11.9 ± 1.9 10^3 kg CO km^{-2} yr^{-1} respectively for Europe and Ireland+UK over the period 1996-2004. Compared to CH_4, N_2O or CO_2 the contribution of natural sources to the total emission in Europe is much smaller for CO [Olivier *et al.*, 2003; Pfister *et al.*, 2004]. Consequently we are expecting a closer agreement between the inventories and the radon based estimates. Our results are lower than EMEP inventories by 14% and 21% respectively for Europe and Ireland+UK. EMEP and Edgar CO emissions estimates agree well for both Europe and Ireland+UK in year 2000. The Edgar uncertainty is estimated to 50%. The EMEP dataset shows a significant decrease of the emissions of 35 % in Europe and 51% in Ireland+UK over the last ten years. Our radon based fluxes display a much stronger interannual variability than the EMEP inventory, which make the estimation of the 10 years trend more uncertain. However, our fluxes also show a negative trend of about 40 % for Europe and 5 % for Ireland+UK.

Fossil & Natural CO_2

The major sources of CO are very closely linked to those of fossil fuel CO_2, which makes CO a good candidate as a quantitative tracer for fossil fuel CO_2 emissions. Assuming that total CO_2 flux is the sum of anthropogenic and biospheric flux and that anthropogenic CO_2 flux is equal to the CO flux divided by the CO/CO_2 ratio, it is possible to estimate the natural CO_2 from the total CO_2:

$$F_{BIO}(CO_2) = F_{TOTAL}(CO_2) - \frac{F_{TOTAL}(CO)}{R_{CO/CO_2}}$$

The result is strongly dependent of the ratio CO/CO_2 ratio of emissions. The CO/CO_2 emission ratio of different fossil fuel sources, such as domestic heating or emissions from traffic, is not constant. The ratio is also significantly variable from one European country to the other. Using a mean CO/CO_2 ratio for the European countries which are included in the Mace head footprint, we obtain a very good agreement between the UNFCCC anthropogenic CO_2 emission and the fossil fuel CO_2 emissions derived from the total CO_2 and CO radon based fluxes (Figure 11). The averaged difference between the two methods is 10%.

Conclusions

We have analyzed the last 10 years of measurements of atmospheric trace gases at the Mace Head observatory. The time series monitored continuously at this station, located in the western coast of Ireland, show very contrasted synoptic signals: either very stable concentrations when the air mass is originating from the North Atlantic, or variabilities more representative of a continental site when the air mass is coming from the land. We have selected the later periods using local wind data, Radon-222 and Lead-212 measurements to isolate the synoptic scale events mostly influenced by surface emissions from Ireland+UK or from Western Europe. Using back trajectories we have defined than the footprint of the so called European events was on average extended over France, Germany, Belgium, Netherlands, Luxembourg and United Kingdom. Each category represent about 7% of the whole dataset due to the strict criteria we have defined. The selected hours are not evenly distributed within the year or the day: Ireland/UK data occur mostly during the night due to the land sea breeze effect; wheras European data are predominatly occuring in wintertime.

The trace gas concentrations observed at Mace Head generally display diurnal or synoptic scale increase during the continental events. The amplitude of those variations are related to 1/ the magnitude of the surface emissions encountered on the path of the sampled air mass; and 2/ to the intensity of the atmospheric dilution. In order to quantify the regional emissions, the second term is generally estimated using an atmospheric transport model. In this study we have used the ^{222}Rn measurements as a tracer of the atmospheric circulation at synoptic scale. ^{222}Rn is emitted from the soils at a relatively homogeneous rate, both in time and space, and is removed from the atmosphere only by well known radioactive decay. Thanks to these characteristics, correlated variations of ^{222}Rn with another trace gases can been used to retrieve the unknown surface emissions of these compounds. We have performed the flux calculation for CO_2, CH_4 N_2O, and CO, for each selected continental event from 1996 to 2005. Only the events with at least 4 consecutive hours and a Pearson correlation coefficient higher than 0.5 have been retained. All our results have been compared to the available statisctics inventories (UNFCCC, EMEP and EDGAR).

The ten years CH_4 emissions derived from the radon method lie over the UNFCCC inventory by 33% and 24% for Europe and Ireland+UK, indicating that this offset correspond to the natural sources not taken into account by the inventory. This estimate of the contribution of natural sources in Europe is in agreement with the CORINAIR results (28%). The regular

decrease of the anthropogenic CH_4 emissions in Europe (-30%) estimated by UNFCCC over the 10 years period seems to be confirmed by the atmospheric measurements from which we are inferring a similar trend for the last years. This is not the case for the Ireland+UK region for which no trend is found by our approach. However, any trend over the 10 years period appears more difficult to detect from the radon method due to the stronger year to year variability. For N_2O our results is very close from UNFCCC for Western Europe (+7%) and 30% higher for Ireland+UK. The decreasing trend of N_2O emissions derived from the radon method (21% and 29% respectively for Western Europe and Ireland/UK) confirm the UNFCCC estimates (23% and 28% for the same regions), indicating that the processes responsible for this trend are part of the anthropogenic ones. No significant trend is detected for CO_2 by both methods. As expected the radon based emissions are higher than the UNFCCC inventory which counts only for anthropogenic sources. We have combined the CO_2 and CO fluxes derived from the radon method, to the CO_2/CO mean ratio of emissions given for Europe by inventories to estimate the relative contributions of anthropogenic and biospheric sources. The anthropogenic CO_2 emissions we are calculating agree very well with UNFCCC inventories. As an improvement of the radon method we are planning to combine our results with a lagrangian atmospheric model to better characterize the regional footprint of each individual synoptic events in order to have a more precise comparison with inventories.

REFERENCES

Bakwin, P. S., D. F. Hurst, P. P. Tans and E. J. W. (1997). "Anthropogenic sources of halocarbons, sulfur hexafluoride, carbon monoxide and methane in the southeastern United States." Journal of Geophysical Research **102**: 15915-15925.

Bergamaschi, P., M. Krol, F. Dentener, A. Vermeulen, F. Meinhardt, R. Graul, M. Ramonet, W. Peters and E. J. Dlugokencky (2005). "Inverse modelling of national and European CH4 emissions using the atmospheric zoom model TM5." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2431-2460.

Biraud, S. (2000). Vers la régionalisation des puits et spources des composés à effet de serre: analyse de la variabilité synoptique à l'observatoire de Mace Head, Irlande. Paris, University Paris VII. **PhD:** 241.

Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain and S. J. Jennings (2000). "European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and Radon-222 at Mace Head, Ireland." JGR **105**(D1): 1351-1366.

Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain and S. J. Jennings (2002). "Quantification of Carbon Dioxide, Methane, Nitrous Oxide, and Chloroform emissions over Ireland from atmospheric observations at Mace Head." Tellus **54**(1): 41-60.

Biraud, S., G. Ielsch, M. Ramonet, S. Jutzi, M. Cuntz, P. Ciais, I. Levin and S. G. Jennings (in prep.). "Direct Measurements of the 222-Radon exhalation rate from soils in Ireland."

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 and J. White (2006). "Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability." Nature **443**(7110): 439-443.

Bousquet, P., A. Gaudry, P. Ciais, V. Kazan, P. Monfray, P. G. Simmonds, S. G. Jennings and T. C. O'Connor (1997). "Atmospheric concentration variations recorded at Mace-Head, Ireland, from 1992 to 1994." Physics and Chemistry of the Earth **21**(n°5-6): 477-481.

Bouwman, A. F., J. A. Taylor and C. Kroeze (2000). "Testing hypotheses on emissions of notrous oxide using atmospheric models." Chemosphere - Global Change Science **2**: 475-492.

Butler, J. H., S. A. Montzka, A. D. Clarke, J. M. Lobert and J. W. Elkins (1998). "Growth and distribution of halons in the atmosphere." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103**(D1): 1503-1511.

Chen, Y. H. and R. G. Prinn (2006). "Estimation of atmospheric methane emissions between 1996 and 2001 using a three-dimensional global chemical transport model." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**(D10): -.

Conway, T. J., P. P. Tans, L. S. Waterman, K. W. Thoning, K. A. Masarie and R. H. Gammon (1988). "Atmospheric carbon dioxyde measurements in the remote global troposphere, 1981-1984." Tellus **40**(B): 81-115.

Cunnold, D. M., R. F. Weiss, R. G. Prinn, D. Hartley, P. G. Simmonds, P. J. Fraser, B. Miller, F. N. Alyea and L. Porter (1997). "GAGE/AGAGE measurements indicating reductions in global emissions of CCl3F and CCl2F2 in 1992-1994." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **102**(D1): 1259-1269.

Denning, A. S., I. Y. Fung and D. A. Randall (1995). "Latitudinal gradient of atmospheric CO2 due to seasonal exchange with land biota." Nature **376**: 240-243.

Derwent, R. G., P. G. Simmonds, S. O'Doherty, P. Ciais and D. B. Ryall (1998). "European source strengths and northern hemisphere baseline concentrations of radiatively active trace gases at Mace Head, Ireland." Atmospheric Environment **32**(21): 3703-3715.

Dlugokencky, E. J., L. P. Steele, P. M. Lang and K. A. Masarie (1994). "The growth rate and distribution of atmospheric methane." JGR **99**(D8): 17021-17043.

Draxler, R. R. and G. D. Rolph. (2003). "HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html)." from http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html.

Dueck, T. A., R. de Visser, H. Poorter, S. Persijn, A. Gorissen, W. de Visser, A. Schapendonk, J. Verhagen, J. Snel, F. J. M. Harren, A. K. Y. Ngai, F. Verstappen, H. Bouwmeester, L. A. C. J. Voesenek and A. van der Werf (2007). "No evidence for substantial aerobic methane emission by terrestrial plants: a 13C-labelling approach." New Phytologist.

Eckhardt, K. (1990). Messung des Radonflusses und seiner Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit. Diplomarbeit. Heidelberg, Institut für umweltphysik - Universität Heidelberg.

EDGAR. (2007). "http://www.mnp.nl/edgar/."

EEA (2005). Greenhouse gas emissions and removals (CSI 010). Assessment DRAFT, 2005. Copenhagen, Denmark, European Environment Agency.

EMEP. (2007). "http://webdab.emep.int/."

Grösslinger, E., K. Radunsky and M. Ritter (1996). CORINAIR 1990 SUMMARY REPORT 1 - Topic report 7/96. European Topic Centre on Air Emissions. Copenhagen, Denmark, European Environment Agency.

Heimann, M., P. Monfray and G. Polian (1990). "Modeling the long-range transport of 222Rn to subantarctic and antarctic areas." Tellus **42B**: 83-99.

Hirsch, A. I. (2006). "On using radon-222 and CO2 to calculate regional-scale CO2 fluxes." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **6**: 10929-10958.

Keppler, F., J. T. G. Hamilton, M. Brass and T. Rockmann (2006). "Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions." Nature **439**(7073): 187-191.

Kirschbaum, M. U. F., D. Bruhn, D. M. Etheridge, J. R. Evans, G. D. Farquhar, R. M. Gifford, K. I. Paul and A. J. Winters (2006). "A comment on the quantitative significance of aerobic methane release by plants." Functional Plant Biology **33**(6): 521-530.

Lambert, G., G. Polian, J. Sanak, B. Ardouin, A. Buisson, A. Jegou and J. C. Le Roulley (1982). "Cycle du radon et de ses descendants: application à l'étude des échanges troposphère-stratosphère." Ann. Geophys. **38**: 497-531.

Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt and D. E. Worthy (1999). "Verification of German Methane emissions inventories and their recent changes based on atmospheric observations." JGR **104**(D3): 3447-3456.

Manning, A. J., D. B. Ryall, R. G. Derwent, P. G. Simmonds and S. O'Doherty (2003). "Estimating European emissions of ozone-depleting and greenhouse gases using observations and a modeling back-attribution technique." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D14): -.

Mikaloff Fletcher, S. E., P. P. Tans, L. M. Bruhwiler, J. B. Miller and M. Heimann (2004). "CH4 sources estimated from atmospheric observations of CH4 and its C-13/C-12 isotopic ratios: 1. Inverse modeling of source processes." Global Biogeochemical Cycles **18**(4): -.

Olivier, J. G. J., A. F. Bouwman, J. J. M. Berdowski, C. Veldt, J. P. J. Bloos, A. J. H. Visschedijk, C. W. M. van der Maas and P. Y. J. Zandveld (1999). "Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1ox1o." Environmental Science and Policy **2**: 241-263.

Olivier, J. G. J., J. Peters, C. Granier, G. Pétron, J. F. Müller and S. Wallens (2003). Present and future surface emissions of atmospheric compounds. POET rep. 2. Eur. Union, Brussels, EU proj. EVK2-1999-0001111.

Pfister, G., G. Pétron, L. K. Emmons, J. C. Gille, D. P. Edwards, J. F. Lamarque, J.-L. Attie, C. Granier and P. C. Novelli (2004). "Evaluation of CO simulations and the analysis of the CO budget for Europe." Journal of Geophysical Research **109**(D19304).

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

Prinn, R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser and R. Rosen (1990). "Atmospheric Emissions and Trends of Nitrous-Oxide Deduced from 10 Years of Ale-Gauge Data." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **95**(D11): 18369-18385.

Prinn, R., R. Weiss, P. Fraser, P. Simmonds, D. Cunnold, F. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B. Miller, J. Huang, R. Wang, D. Hartley, C. Harth, L. Steele, G. Sturrock, P. Midgley and A. McCulloch (2000). "A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE." Journal of Geophysical Research **105**(D14): 17751-17792.

Rolph, G. D. (2003). "Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html)." from http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html.

Ryall, D. B., R. H. Maryon, R. G. Derwent and P. G. Simmonds (1998). "Modelling long-range transport of CFCs to Mace Head, Ireland." Q. J. Meterol. Soc. **124**: 417-446.

Schmidt, M., H. Glatzel-Mattheier, H. Sartorius, D. Worthy and I. Levin (2001a). "Western European N2O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations." J. of Geophys. Res. **106**(D6): 5507-5516.

Schmidt, M., R. Graul, H. Sartorius and I. Levin (2003). "The Schauinsland CO2 record: 30 years of continental observations and their implications for the variability of the European CO2 budget." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D19): 4619.

Schmidt, M., R. Neubert, C. Facklam, R. Heinz, R. Weller and I. Levin (2001b). Variability of CO2 and its stable isotope ratios at Shauinsland (Germany) and Neumayer (Antarctica). 6th international CO2 conference, Sendaï, Japan.

Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. Mc Culloch, S. O'Doherty and A. Gaudry (1996). "Long-term trends in concentrations of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994." Atmospheric Environment **30**(23): 4041-4063.

UNECE (2003). Present State of Emission Data. United Nations Economic Commission for Europe, Economic and Social Council. Geneva, Switzerland**:** EB.AIR/GE.1/2004/10.

UNFCCC. (2007). "http://unfccc.int/ghg_emissions_data/items/3800.php."

Vetter, M., G. Churkina, M. Jung, M. Reichstein, S. Zaehle, A. Bondeau, Y. Chen, P. Ciais, F. Feser, A. Freibauer, R. Geyer, C. Jones, D. Papale, J. Tenhunen, E. Tomelleri, K. Trusilova, N. Viovy and M. Heimann (2007). "Analyzing the causes and spatial pattern of the European 2003 carbon flux anomaly in Europe using seven models." Biogeosciences Discussions **4**: 1201–1240.

Wang, J. S., J. A. Logan, M. B. McElroy, B. N. Duncan, I. A. Megretskaia and R. M. Yantosca (2004). "A 3-D model analysis of the slowdown and interannual variability in the methane growth rate from 1988 to 1997." Global Biogeochemical Cycles **18**(3): -.

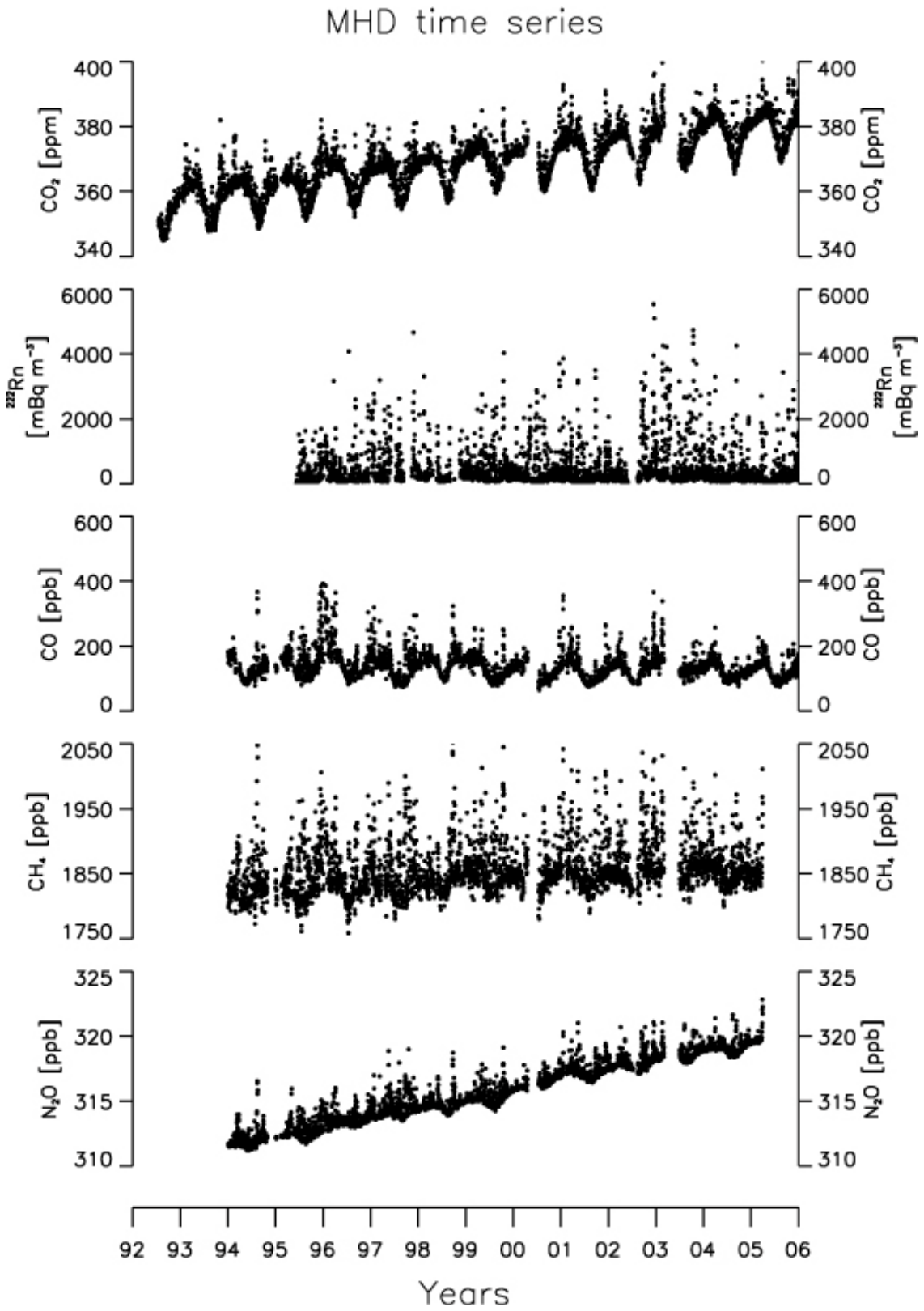


Figure 1 *Daily CO_2, Radon-222 (LSCE) and CO, CH_4, N_2O (NUI) concentrations recorded at Mace Head between 1992 and 2005 inclusive.*

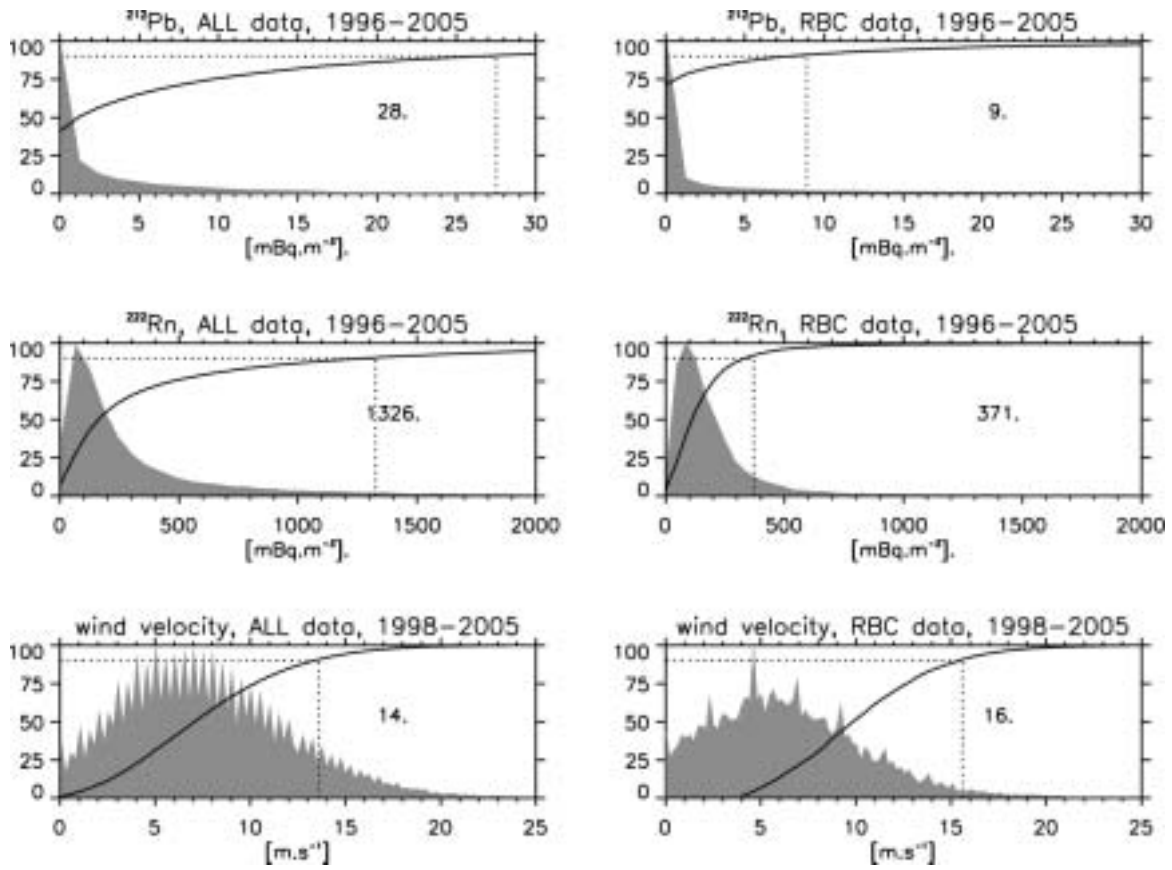


Figure 2 *Radon-222, Lead-212 and wind velocity distribution for all data (left panel) and for restricted baseline conditions (RBC)* i.e. *oceanic data selection (right panel) over the period 1996-2005 for Radon-222 and Lead-212. The wind velocity is over the period 1998-2005. The filled grey histogram is the normalized to 100 specie distribution and the soid line is the summed histogram. The dotted line outlines the corresponding parameter value of the 90th percentile.*

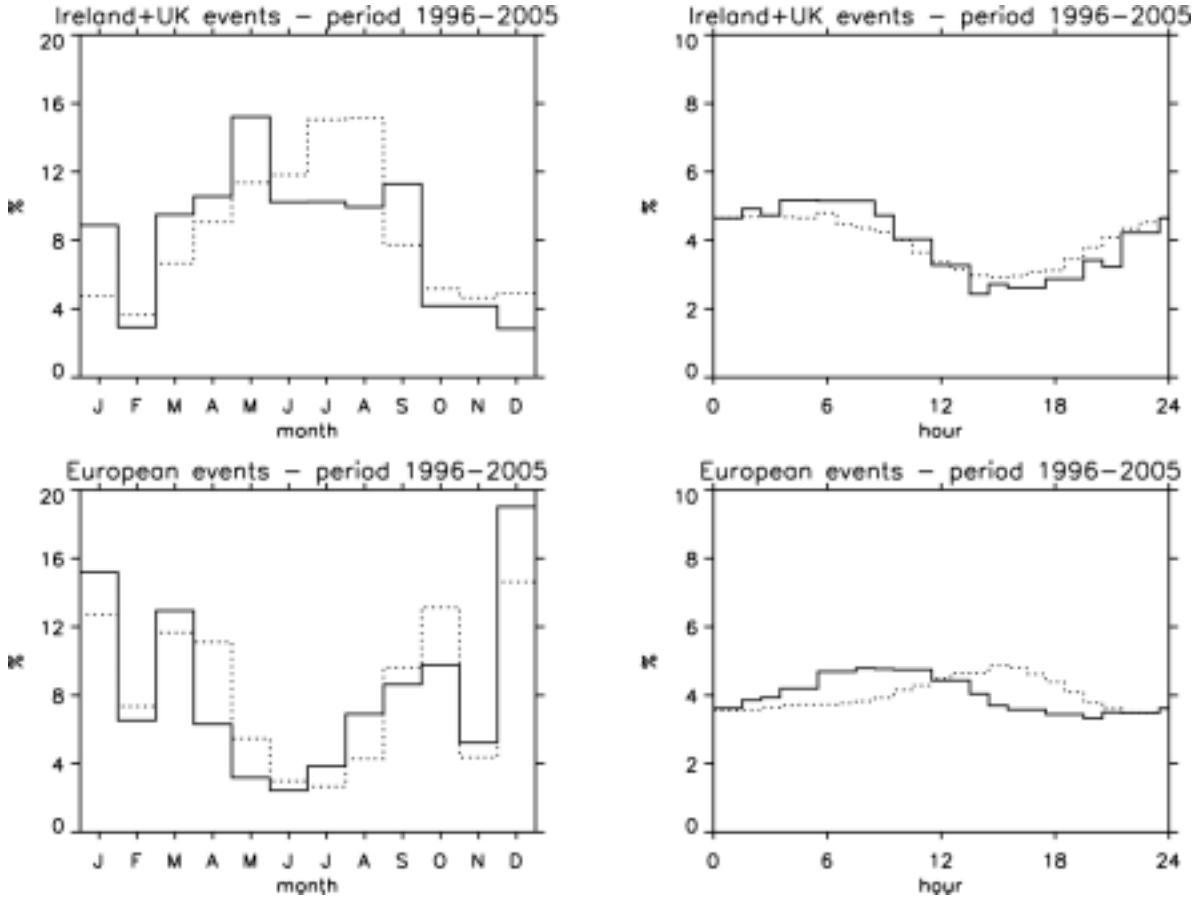


Figure 3. *Seasonal and diurnal distribution of radon based (solid line) and NAME model (dotted lines) selected events over the period 1996 – 2005 (unit is percentage of available data).*

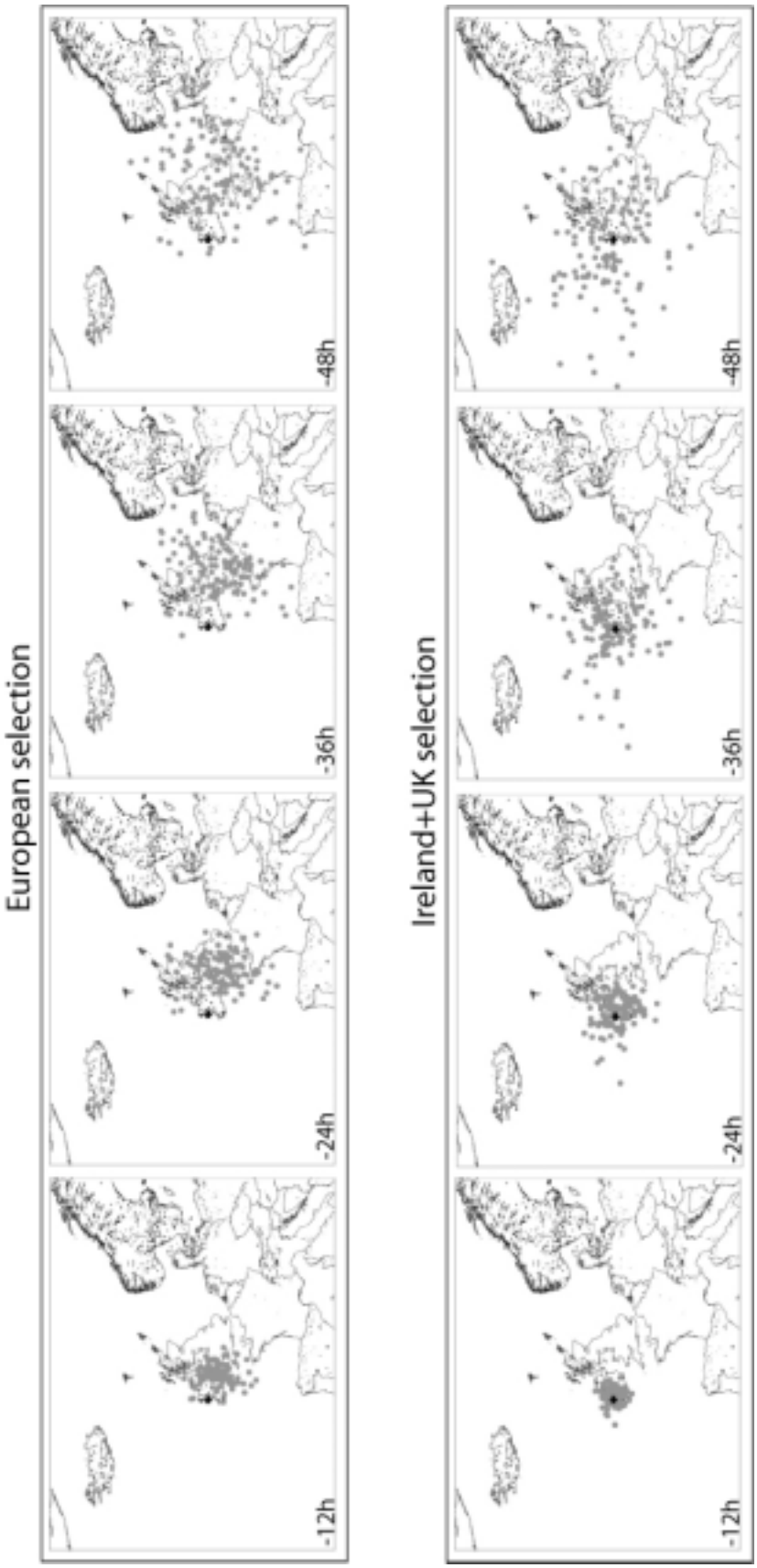


Figure 4. *Center of mass of air masses associated to the European and Ireland+UK selected events according to the Hysplit4 model. The plots show respectively air parcel position at 12, 24, 36 and 48 hours backward in time for all selected events over the period 1996-2005.*

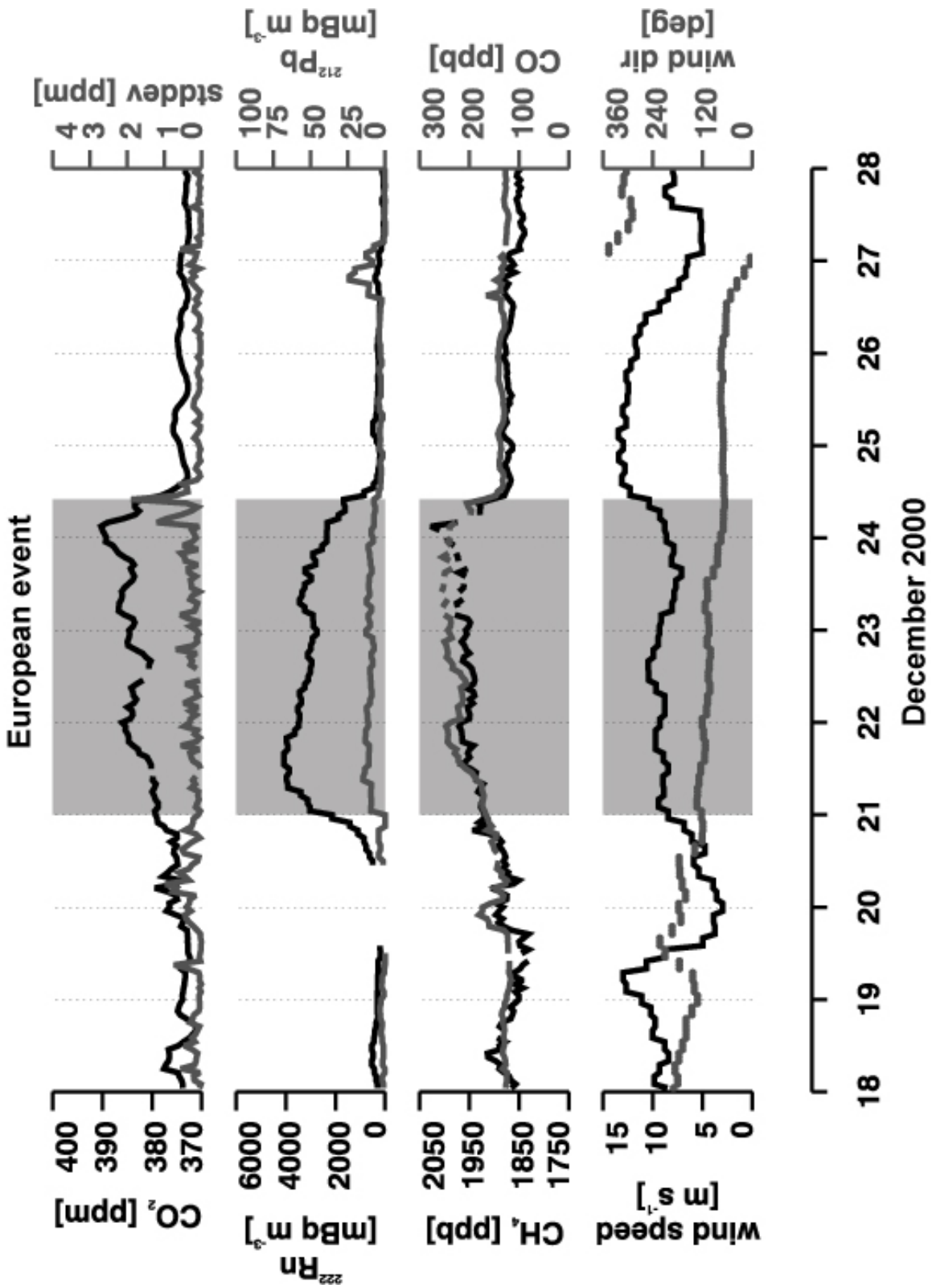


Figure 5. *Example of hourly atmospheric concentrations record of CO_2, ^{222}Rn, ^{212}Pb, CH_4, CO together with wind velocity and wind direction (0° corresponds to north) at Mace Head between 21 December 2000 and 24 December 2000 for a European 'event'. Time period that have been selected as European have background filled in grey. The vertical dotted lines represents 00:00 UTC each day.*

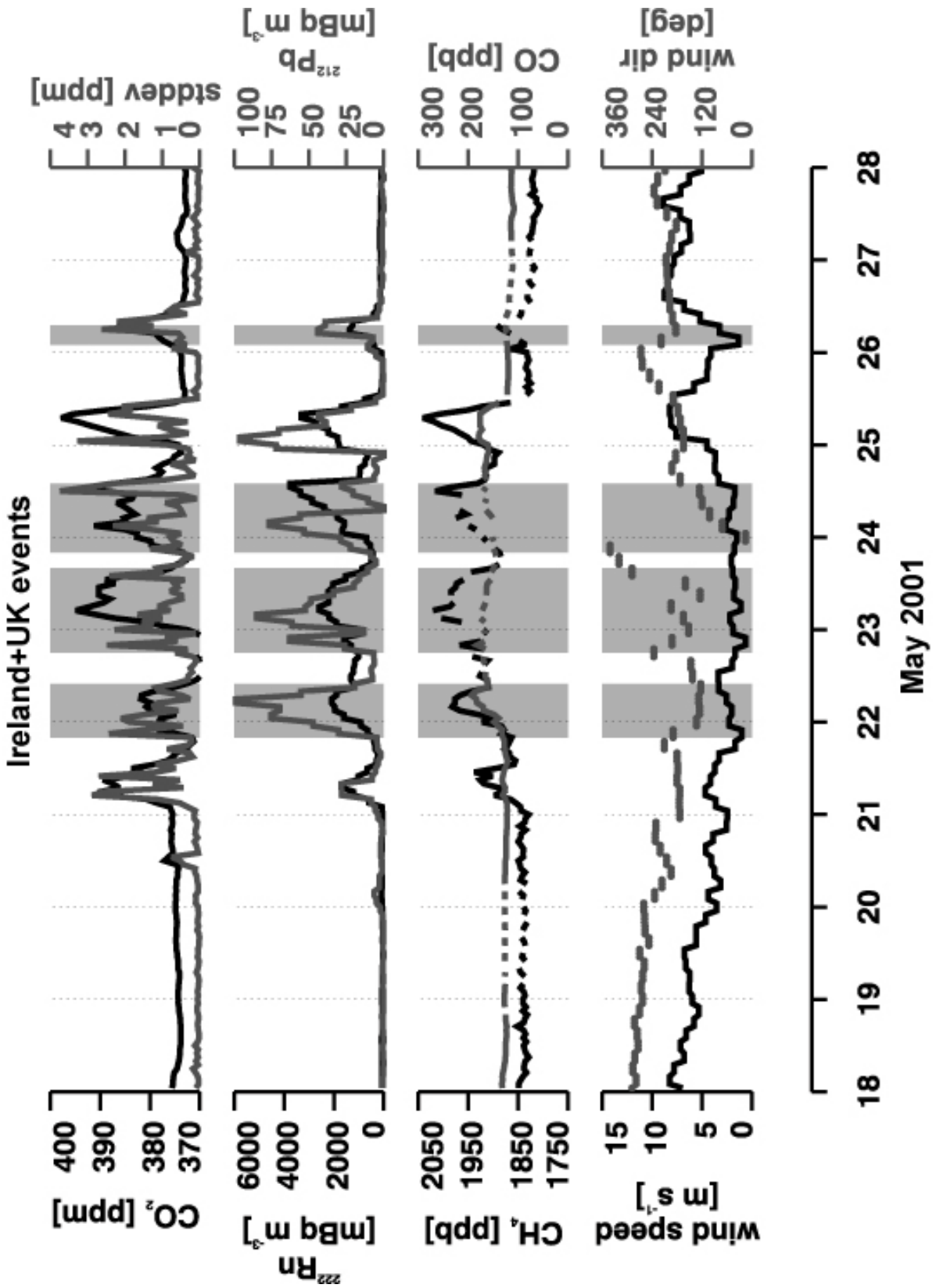


Figure 6. *Example of atmospheric concentrations record of CO_2, ^{222}Rn, ^{212}Pb, CH_4, CO, together with wind velocity and wind direction (0° represents the north) at Mace Head between 21 may 2001 and 26 may 2001 for Irish 'events'. Time period that have been selected as Ireland+UK have background filled in grey. The vertical dotted lines represents 00:00 UTC each day.*

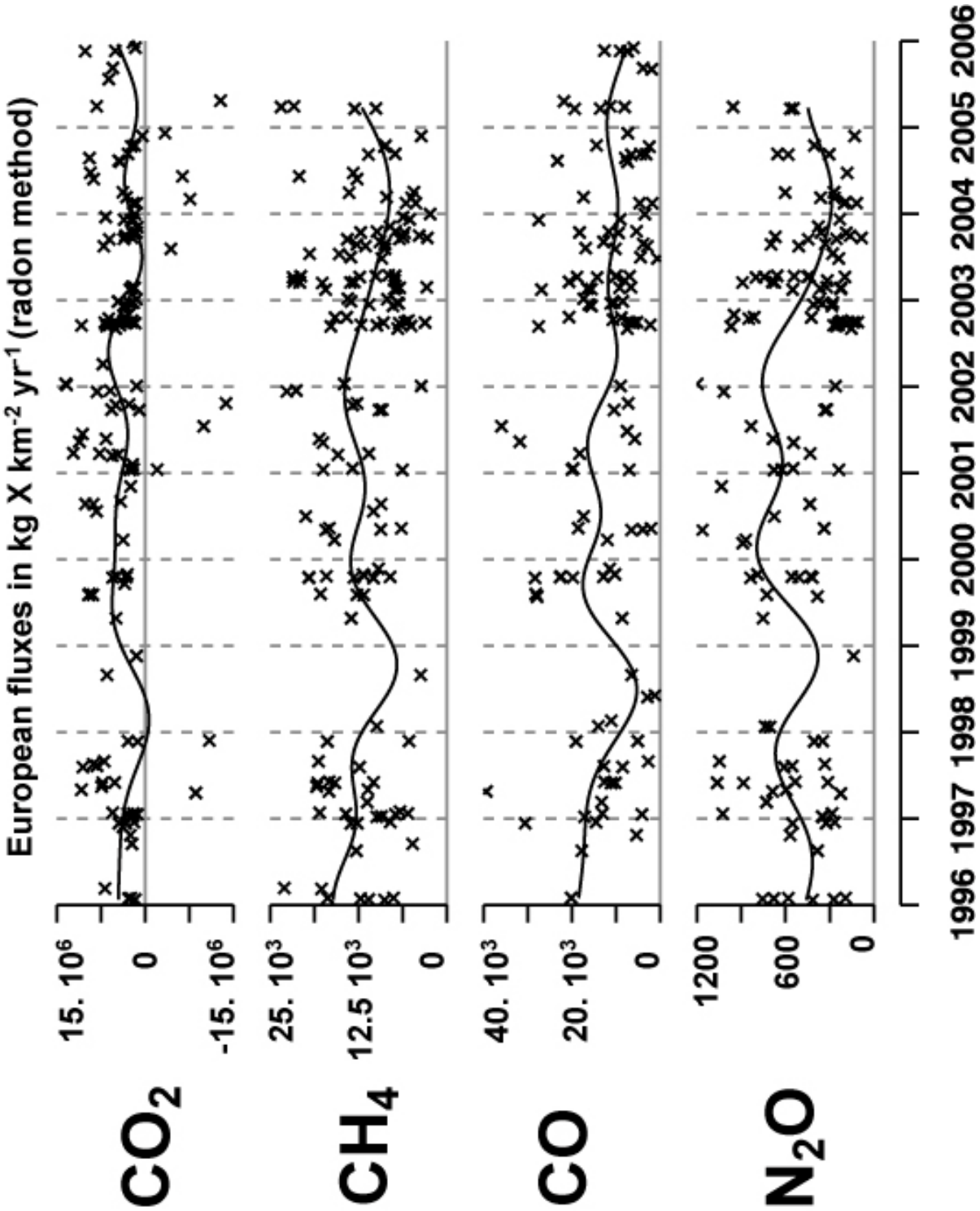


Figure 7. *European fluxes computed with the radon based selection method between 1996 and 2005 for CO_2, CH_4, CO, N_2O and MCF. The crosses represent the individual event fluxes and the black line show the smoothed trends of fluxes. Note that only events with a good correlation cefficient (i.e. greater than 0.5) are plotted.*

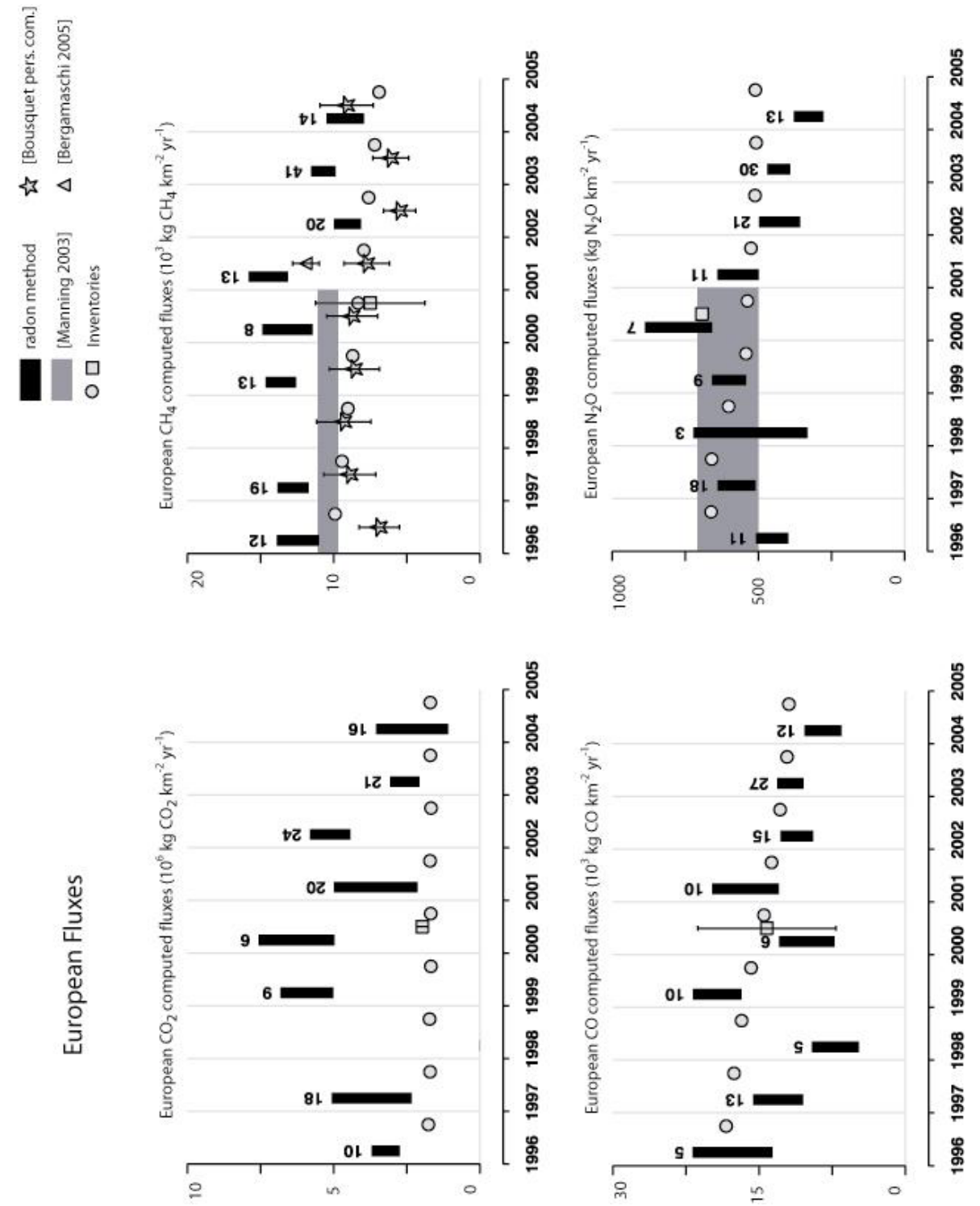


Figure 8. *Fluxes for European region computed using the radon tracer method between 1996 and 2004 inclusive. Radon based results are plotted in black and the NAME transport model results in grey [Manning 2003]. The heights of the bars give an idea of the associated uncertainties, the top and bottom of the bars are respectively equal to the yearly average flux plus and minus standard deviation divided by the square root of number of events (the number of events are shown by the number on top of each bar). For CO_2, CH_4 and N_2O the dots represent the UNFCCC emissions. For CO, they are the EMEP emissions. The squares are EDGAR3.2 inventories. Note that for N_2O the EDGAR3.2 uncertainty (100%) is too large to be shown. For CH_4, we also plotted [Bergamaschi 2005] (triangle) and [Bousquet pers. com.] (stars).*

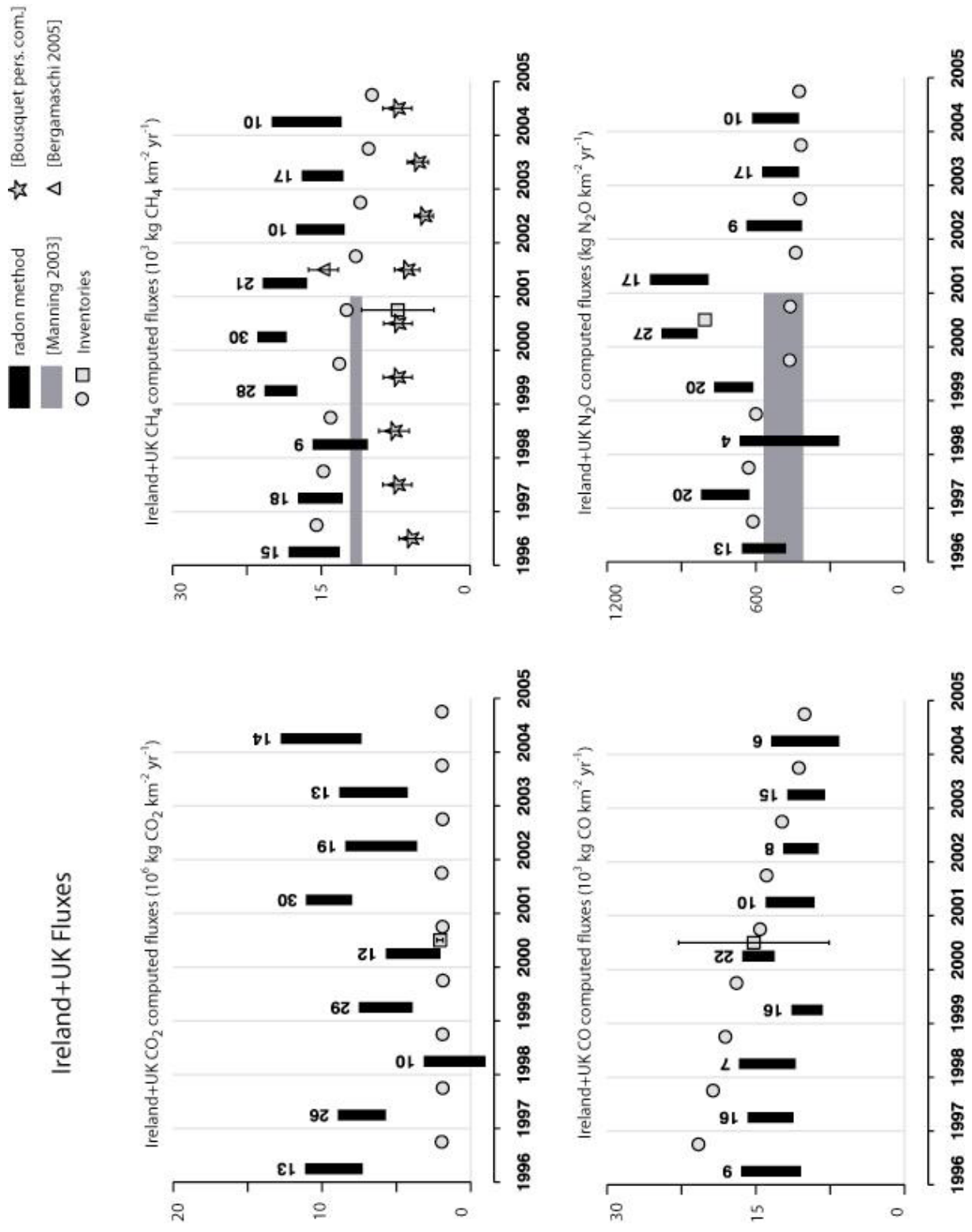


Figure 9. *Idem figure 8 for Ireland+UK fluxes.*

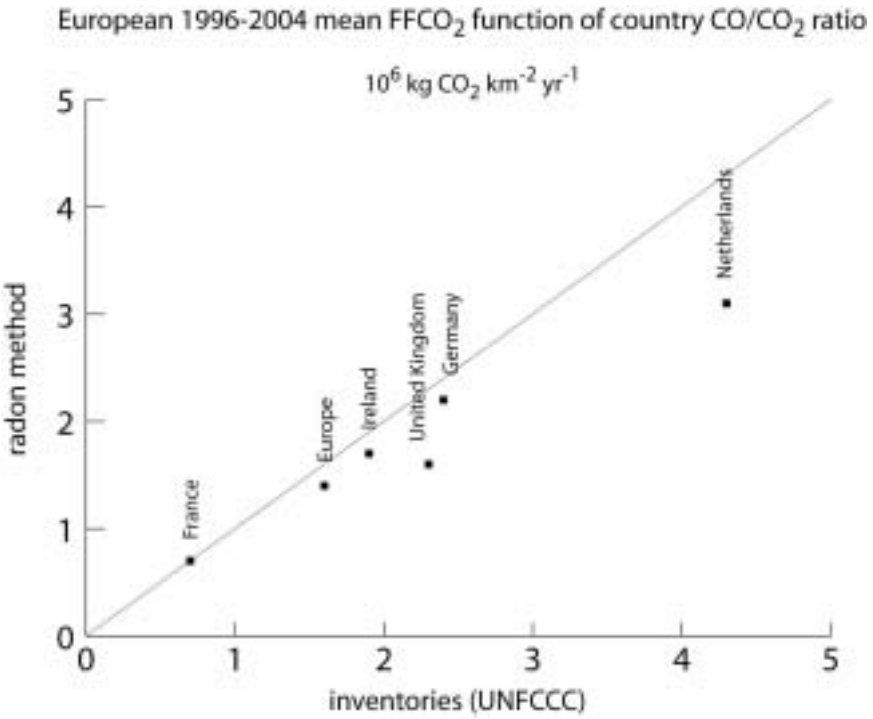


Figure 10. *Comparison inventories/radon method for Fossil Fuel CO_2.*

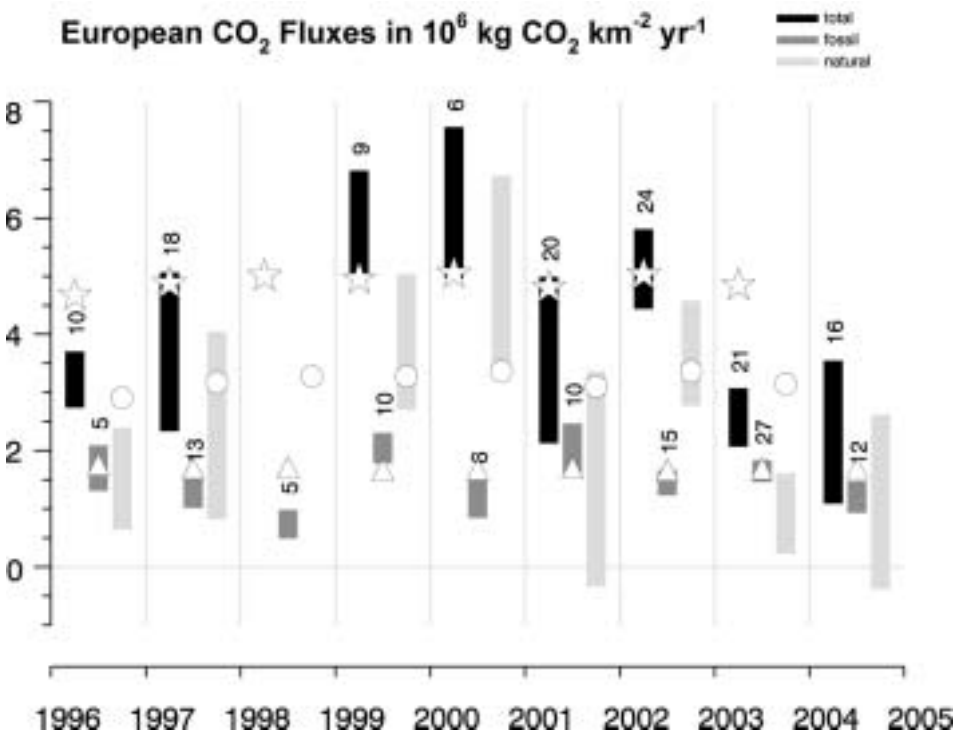


Figure 11. *European CO_2 fluxes by emission sources between 1996 and 2005. Total CO_2 (black) is our radon based emission estimates, fossil fuel CO_2 (dark grey) is deduced from CO/CO_2 ratio, and natural CO_2 (lite grey) is the difference between total and fossil. The triangles represent the UNFCCC emissions, dots are total respiration fluxes from ORCHIDEE model [Vetter* et al.*, 2007], and stars are the sum of the inventories and respiration.*

parameter	initials	^{222}Rn (mBq m^{-3})	^{220}Rn (mBq m^{-3})	wind direction (°)	wind velocity (m s^{-1})	CO_2 hourly SD (ppm)	event duration (hour)
Ocean	RBC	-	-	210-290	> 4	< 0.4	> 4
				200-210 290-300	> 8	< 0.4	> 8
Ireland+UK	IRL	> 400	> 10	-	< 5	-	> 4
Europe	EUR	> 1000	< 40	-	> 5	-	> 4

Table 1. Selection parameters

	Ireland+UK		Europe	
year	number of events	% of available data	number of events	% of available data
1996	28	7	24	8
1997	39	11	32	9
1998	22	5	11	3
1999	48	9	19	3
2000	49	8	17	3
2001	38	7	31	5
2002	26	4	36	12
2003	45	5	63	14
2004	21	2	31	5
2005	23	3	21	5
average		6		7

Table 2. Radon selection method statistics

	Local		Europe	
year	number of events	% of total data	number of events	% of total data
1996	81	19	46	19
1997	90	23	48	15
1998	66	16	28	9
1999	65	16	26	7
2000	67	19	22	6
2001	77	19	38	12
2002	55	14	32	13
2003	52	12	47	17
2004	59	12	34	8
2005	55	14	33	8
average		16		11

Table 3. NAME model selection statistics

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (UNFCCC)
1996	2738 - 3705	4634 - 6021	3307 - 5015	1668
1997	2334 - 5064	3659 - 6569	4555 - 6669	1612
1998		557 - 2796		1629
1999	5009 - 6814	5513 - 7139		1585
2000	4974 - 7564	3610 - 5718		1591
2001	2130 - 4984	3786 - 5504	3255 - 7720	1614
2002	4440 - 5807	4103 - 5597	4251 - 5989	1582
2003	2067 - 3072	3271 - 4547	1926 - 2640	1604
2004	1089 - 3547	2993 - 4644	4053 - 7217	1606
2005	763 - 5773	3570 - 5988	3644 - 7051	
average	2838 - 5148	3570 - 5452	3570 - 6043	

Table 4. CO_2 fluxes for Europe region computed using two data selection . Units are 10^3 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (UNFCCC)
1996	11 – 14	14 – 18	11 – 14	10
1997	12 – 14	10 – 12	10 – 12	9
1998		7 – 14		9
1999	13 – 15	16 – 19		9
2000	11 – 15	17 – 20	12 – 18	8
2001	13 – 16	16 – 19	13 – 16	8
2002	8 – 10	12 – 16	8 – 11	8
2003	10 – 12	10 – 12	9 – 11	8
2004	8 – 10	9 – 11	7 – 10	7
2005	14 – 20			7
average	11 – 14	12 – 16	10 - 13	

Table 5. CH_4 fluxes for Europe region computed using two data selection. Units are 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (EMEP)
1996	14 – 22	18 – 26	21 – 43	18
1997	10 – 16	13 – 17	15 – 24	18
1998	5 – 10	10 – 18	4 – 12	17
1999	17 – 22	14 – 20		16
2000	7 – 13	16 – 22	7 – 18	14
2001	13 – 20	24 – 29	21 – 28	14
2002	9 – 13	13 – 17	9 – 14	13
2003	10 – 13	10 – 13	9 – 11	12
2004	7 – 10	9 – 12	6 – 11	12
2005	9 – 12	11 – 17	8 – 11	
average	10 - 15	14 - 19	11 - 19	

Table 6. CO fluxes for Europe region computed using two data selection. Units are 10^3 kg CO km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (UNFCCC)
1996	398 – 509	954 – 1300	449 – 599	662
1997	508 – 640	702 – 1205	603 – 830	660
1998	332 – 722	352 – 1137		602
1999	541 – 659	1081 – 2037		542
2000	657 – 888	753 – 1016		537
2001	498 – 639	745 – 890	580 – 853	525
2002	357 – 497	790 – 1127	392 – 565	511
2003	391 – 470	396 – 508	354 – 426	508
2004	278 – 379	398 – 682	289 – 492	510
2005	556 – 823	465 – 495		
average	452 – 623	663 – 1040	444 – 628	

Table 7. N_2O fluxes for Europe region computed using two data selection. Units are kg N_2O km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (UNFCCC)
1996	7268 – 11126	10663 – 17187	5958 – 10764	1944
1997	5696 – 8941	4424 – 8123	7298 – 10635	1878
1998	-992 – 3145	6516 – 15460	-4268 – 3593	1889
1999	3906 – 7522	5411 – 9752	-7261 – 8716	1865
2000	2028 – 5710	4208 – 9432	132 – 5237	1890
2001	7977 – 11077	10887 – 16713	8422 – 11916	1946
2002	3591 – 8430	10191 – 15423	1731 – 11506	1889
2003	4234 – 8841	4863 – 13541	4103 – 7639	1922
2004	7351 – 12778	6881 – 11412	4176 – 11634	1934
2005	5883 – 9416	11584 – 18778	5934 – 11383	
average	4694 – 8699	7563 – 13582	2623 – 9302	

Table 8. Idem table 5 for Ireland+UK region. CO_2 fluxes in 10^3 kg CO_2 km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (UNFCCC)
1996	13 – 18	25 – 31	13 – 26	15
1997	13 – 17	21 – 27	13 – 19	15
1998	10 – 16	25 – 38	15 – 35	14
1999	17 – 21	27 – 34		13
2000	19 – 21	23 – 29	17 – 22	12
2001	16 – 21	28 – 35	19 – 24	12
2002	13 – 18	30 – 41	16 – 38	11
2003	13 – 17	22 – 29	14 – 22	10
2004	13 – 20	18 – 23	12 – 19	10
2005		20 – 31		
average	14 – 19	24 – 32	15 – 26	

Table 9. Idem table 6 for Ireland+UK region. CH_4 fluxes in 10^3 kg CH_4 km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (EMEP)
1996	10 – 16	22 – 27	12 – 20	21
1997	11 – 16	20 – 25	9 – 16	19
1998	11 – 17	15 – 22		18
1999	8 – 11	22 – 29		17
2000	13 – 16	16 – 21	11 – 17	15
2001	9 – 14	15 – 22	10 – 17	14
2002	9 – 12	15 – 21		12
2003	8 – 12	12 – 20	7 – 11	11
2004	7 – 13	8 – 12	5 – 8	10
2005	9 – 18	10 – 16		
average	10 - 15	16 – 22	9 – 15	

Table 10. Idem table 7 for Ireland+UK region. CO fluxes in 10^3 kg CO km^{-2} yr^{-1}.

year	Radon selection	NAME model selection	Combination	Inventories (UNFCCC)
1996	478 – 656	1148 – 1459	607 – 1034	611
1997	625 – 821	1020 – 1319	827 – 1234	629
1998	262 – 665	1134 – 1746		599
1999	610 – 767	1212 – 1618		463
2000	834 – 980	902 – 1112	779 – 1080	461
2001	791 – 1028	1165 – 1497	969 – 1271	439
2002	413 – 637	1091 – 1472	664 – 2158	421
2003	425 – 574	605 – 777	376 – 548	418
2004	425 – 615	849 – 1153	367 – 669	425
2005		256 – 372		
average	540 - 749	1014 – 1350	656 – 1142	

Table 11. Idem table 8 for Ireland+UK region. N_2O fluxes in kg N_2O km^{-2} yr^{-1}.

Conclusion

Un des objectifs de ma thèse était d'instrumenter une tour de télécommunication dans la forêt d'Orléans sur la commune de Trainou, pour le suivi en continu des gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, N_2O, SF_6), de traceurs atmosphériques (CO, Radon-222) et des paramètres météorologiques. Je devais ensuite utiliser les données obtenus sur ce site pour estimer les flux régionaux de gaz à effet de serre. Le développement et la validation de l'instrumentation m'ont pris environ un an. Parallèlement aux développements instrumentaux j'ai participé aux négociations commerciales entre le LSCE et la société TDF, propriétaire du site. Ces négociations ont malheureusement été beaucoup plus longues que prévues, l'accord financier n'a pu être obtenu qu'en juillet 2005 et l'installation n'a commencée qu'un an plus tard. L'instrumentation que j'ai mis au point est maintenant opérationnelle sur le site du Trainou, mais il y a encore trop peu de données pour une analyse approfondie des profils verticaux. J'ai donc mis au point la méthode de calcul des flux régionaux de gaz à effet de serre avec les données disponibles de la station de Mace Head, Irlande, et de Gif-sur-Yvette, dans la banlieue parisienne. La méthodologie développée durant ma thèse pourra être utilisée ultérieurement pour le site de Trainou.

Développement d'un système de mesure

J'ai développé un instrument permettant de mesurer simultanément le CO_2 (ou le CO), le CH_4, le N_2O et le SF_6. Le développement et la mise au point de cet analyseur m'ont pris un an. Les premières mesures d'air effectuées à Gif-sur-Yvette ont commencées en août 2004. Il s'agit d'un chromatographe en phase gazeuse basé sur un instrument commercial que j'ai modifié. L'instrument est entièrement automatisé et il peut être contrôlé à distance. Il est également couplé avec un autre analyseur dédié à la mesure du CO_2. Une grosse partie des modifications a consisté à construire le système d'injection automatique. Celui-ci permet de faire une mesure toutes les 5 minutes des quatre espèces simultanément, ce qui permet un suivi *quasi* continu. J'ai travaillé sur deux configurations du chromatographe: une pour analyser le CO et l'autre pour analyser le CO_2. En effet, un autre analyseur de CO_2 par absorption infra rouge a été installé sur le site. Nous avons donc décidé, dans un premier temps, de faire une comparaison des mesures de CO_2, avant de changer la configuration du chromatographe pour l'analyse du

CO. Le CO_2 (ou CO) et le CH_4 sont mesuré par un détecteur à ionisation de flamme (FID), alors que le N_2O et le SF_6 sont mesurés par un détecteur à capture d'électron (ECD). Les opérations de maintenance sont réduites et nécessitent seulement une intervention tous les 15 jours. L'optimisation des paramètres du GC (ex: débit de gaz vecteur, temps de rinçage des colonnes, paramètres d'intégration) m'a permis d'atteindre des reproductibilités de mesure au niveau des analyseurs les plus performants du réseau de surveillance international des GES. Les reproductibilités calculées sur 24 heures avec un gaz target sont: 0.06 ppm pour le CO_2, 1.4 ppb pour le CO, 0.7 ppb pour le CH_4, 0.2 ppb pour le N_2O et 0.05 ppt pour le SF_6. Sur une période d'un mois, la reproductibilité des mesures diminue un peu, j'obtiens: 0.1 ppm pour le CO_2, 2.0 ppb pour le CO, 1.2 ppb pour le CH_4, 0.3 ppb pour le N_2O et 0.1 ppt pour le SF_6. J'ai également mis en place un protocole de calibration des mesures pour assurer le lien avec les échelles de référence internationales. Les données produites peuvent donc être intégrées au réseau de surveillance WMO-GAW.

Mise en place de la station sur la tour de Trainou

En juillet 2006, j'ai instrumenté la tour TDF de Trainou. Des lignes de prélèvement ont été installées à partir de trois niveaux (50, 100 et 180 m), et permettent d'échantillonner les masses d'air selon la verticale. J'ai aussi installé des capteurs météorologiques au sommet et au pied de la tour pour mesurer: température, pression atmosphérique, humidité relative, vitesse et direction du vent. L'installation en elle même a demandé plusieurs semaines de travail dans des conditions parfois difficiles: une ascension à l'intérieur de la tour se fait en 45 minutes dans un tube d'environ 2m de diamètre, et tout le matériel installé sur la tour doit être traîné tant bien que mal. L'installation électrique de l'algeco a du être revue par un électricien au bout de 2 semaines d'installation. J'ai formé deux personnes de l'équipe RAMCES pour la maintenance régulière de la station de mesure. Cette nouvelle station complète les mesures aéroportées effectuées au-dessus de la forêt d'Orléans depuis 1997. La station est entièrement automatisée et contrôlable à distance. Les mesures en continu ont démarré début 2007.

Estimation des flux de gaz à effet de serre

J'ai utilisé les mesures atmosphériques en continu à Mace Head et Gif-sur-Yvette pour estimer les flux d'émission des principaux gaz à effet de serre à l'échelle régionale. Pour faire le lien

entre les mesures atmosphériques et les flux de surface, il est indispensable de quantifier la dilution par le transport atmosphérique. J'ai utilisé pour cela le Radon-222 comme traceur atmosphérique (méthode Radon), et les estimations de hauteurs de couche limite par le modèle ECMWF (méthode du bilan de la couche limite). Dans les deux cas je me suis attaché à comparer les résultats obtenus avec les inventaires d'émission disponibles.

A Gif-sur-Yvette, la méthode de la couche limite et la méthode Radon, appliquée aux données nocturnes donnent des flux régionaux comparables. Les flux de CO_2, CH_4 et N_2O estimés par la méthode de couche limite sont inférieur en moyenne de 20% à ceux de la méthode Radon nocturne. Il convient cependant de noter que les hauteurs de couche limite simulé à minuit par le modèle ECMWF sont inférieures d'environ 30% à celles déduites des radiosondages de Trappes. En appliquant ce facteur correctif on augmente les flux estimés par la méthode de la couche limite qui sont alors très proches de ceux de la méthode Radon nocturne. La même méthode appliquée aux mesures Radon m'a permis d'estimer le flux moyen de Radon à partir des données de couche limite. La valeur ainsi trouvée (46 ±18 $Bq.m^{-2}.h^{-1}$) est inférieure au flux estimé par Schmidt *et al.* [2003] (61.2 $Bq.m^{-2}.h^{-1}$) même s'il reste dans la barre d'erreur. J'ai comparé les émissions calculées aux inventaires d'émission. Les flux calculés avec la méthode radon et les données de nuit sont du même ordre de grandeur que les émissions moyennes de l'Ile-de-France (à ± 20%). Ceux calculés avec les données d'après-midi sont comparables aux émissions moyennes en France (la différence est de 20 à 50% suivant les espèces). Entre 2002 et 2006, on n'observe pas de tendance interannuelle très marquée au niveau des flux de CO_2, CH_4 et N_2O. Les émissions importantes de SF_6 à partir de 2004 mettent en évidence une contamination locale par des sources ponctuelles, probablement associées à la construction et à la mise au point du synchrotron SOLEIL.

A Mace Head, la méthode radon m'a permis de calculer les émissions de gaz à effet de serre à l'échelle de l'Europe de l'Ouest (France, Allemagne, Benelux, Royaume-Uni) et de l'Irlande/Royaume-Uni. Mes estimations sont en moyenne supérieures aux inventaires d'émission (UNFCCC, EMEP). Les inventaires ne prennent pas en compte les sources naturelles, ce qui explique généralement cette différence. Selon mes estimations, les émissions de méthane et de protoxyde d'azote ont diminuées d'environ 30% entre 1996 et 2004, ce qui se retrouve aussi au niveau des inventaires. Ceci semble indiquer que les processus responsables de cette baisse sont d'origine anthropiques. Les flux de CO_2 estimés à partir de la méthode radon sont supérieurs aux inventaires. Les flux naturels de CO_2 ont la

particularité de varier fortement à l'échelle saisonnière et diurne entre source (respiration des plantes et des sols) et puits (photosynthèse). Il existe une forte corrélation entre les flux naturels de CO_2 et le transport vertical au-dessus des continents. Du fait de cette corrélation, la méthode Radon détecte principalement les sources de CO_2 liées à la respiration dont l'empreinte atmosphérique est concentrée dans une couche limite nocturne ou hivernale de quelques 100^{aines} de mètres. En combinant les flux de CO et de CO_2 calculés avec la méthode Radon et le rapport CO/CO_2 des inventaires, j'ai séparé les contributions anthropiques et biosphériques des flux de CO_2 totaux estimés. Le flux anthropique estimé pour l'Europe de l'Ouest est comparable à 10% près aux inventaires. La variabilité des estimations est supérieure à celle des inventaires. Cette différence peut s'expliquer d'une part par la prise en compte des flux associés à la respiration des plants et des sols, et d'autre part par la variabilité de la zone d'influence de chaque épisode synoptique. Du fait du nombre limité d'épisodes sélectionnés la moyenne du flux n'est pas exactement représentative de l'ensemble des pays d'Europe de l'Ouest.

La définition de la zone d'influence propre à chaque épisode synoptique enregistré dans une station de mesure reste l'une des principale difficulté de la méthode Radon. Cela n'a pas d'influence sur la précision du flux estimé, mais rend plus complexe l'utilisation de ces flux et en particulier la comparaison avec les inventaires. La prise en compte de la variabilité de la représentativité des mesures atmosphériques est l'une des améliorations qui devra être apportée à la méthode Radon. Une autre limitation, qui concerne la précision des flux de gaz estimés, est le fait que le flux de Radon est supposé constant et uniforme. Or, de nombreuses études montrent que la variabilité du flux de Radon est significative [Shery *et al.*, 1989; Eckhardt, 1990; Jutzi, 2001; Conen *et al.*, 2002]. Mais jusqu'à présent aucune paramétrisation convaincante n'avait été proposé pour établir une distribution spatio-temporelle des flux de Radon. En utilisant les mesures d'activité gamma comme proxy, Szegvary *et al.* [2007] ont produits très récemment des cartes européennes à haute résolution d'émissions de Radon. Ces informations devront être intégrées dans la méthode de calcul des flux pour avoir une meilleure précision sur les flux de Radon, et aussi pour comparer la distribution spatiale des flux de radon avec celle des gaz étudiés. La méthode Radon suppose en effet que les deux distributions sont similaires, ce qui n'est pas le cas pour un gaz tel que le SF_6 émis par des sources très ponctuelles.

Perspectives

Pour améliorer les estimations de flux de gaz à effet de serre avec la méthode radon, il faudrait utiliser conjointement un modèle méso-échelle de transport (pour déterminer la zone d'influence) et des cartes d'émission de Radon à haute résolution. On pourrait ainsi déduire un flux de Radon plus réaliste. Il serait également important d'organiser des campagnes de mesure des flux de Radon, par l'utilisation de chambres à flux, afin de valider les cartes d'émission à proximité des observatoires. De plus, il serait intéressant de développer des méthodes utilisant le CO et le $^{14}CO_2$ afin de séparer la contribution anthropique au signal total. Lorsque la mesure du Radon gazeux sera mise en place à Trainou et que nous disposerons d'un jeu de données suffisant, nous pourrons appliquer cette méthodologie au site de Trainou.

Bibliographie

Avino, P. and M. Manigrasso (2006). "Vertical distribution of carbonaceous material in urban atmosphere." Fresenius Environmental Bulletin **15**(8): 866-877.

Baker, D. F., R. M. Law, K. R. Gurney, P. Rayner, P. Peylin, A. S. Denning, P. Bousquet, L. Bruhwiler, Y. H. Chen, P. Ciais, I. Y. Fung, M. Heimann, J. John, T. Maki, S. Maksyutov, K. Masarie, M. Prather, B. Pak, S. Taguchi and Z. Zhu (2006). "TransCom 3 inversion intercomparison: Impact of transport model errors on the interannual variability of regional CO2 fluxes, 1988-2003." Global Biogeochemical Cycles **20**(1): 1262-1277.

Bakwin, P. S., D. F. Hurst, P. P. Tans and E. J. W. (1997). "Anthropogenic sources of halocarbons, sulfur hexafluoride, carbon monoxide and methane in the southeastern United States." Journal of Geophysical Research **102**: 15915-15925.

Bakwin, P. S., P. P. Tans, D. F. Hurst and C. Zhao (1998). "Measurements of carbon dioxide on very tall towers: results of the NOAA/CMDL program." Tellus **50B**: 401-415.

Bakwin, P. S., P. P. Tans, C. Zhao, W. Ussler and E. Quesnell (1995). "Measurements of carbon dioxide on a very tall tower." Tellus **47B**: 535-549.

Bergamaschi, P., M. Krol, F. Dentener, A. Vermeulen, F. Meinhardt, R. Graul, M. Ramonet, W. Peters and E. J. Dlugokencky (2005). "Inverse modelling of national and European CH4 emissions using the atmospheric zoom model TM5." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2431-2460.

Biraud, S. (2000). Vers la régionalisation des puits et spources des composés à effet de serre: analyse de la variabilité synoptique à l'observatoire de Mace Head, Irlande. Paris, University Paris VII. **PhD:** 241.

Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain and S. J. Jennings (2000). "European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and Radon-222 at Mace Head, Ireland." JGR **105**(D1): 1351-1366.

Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain and S. J. Jennings (2002). "Quantification of Carbon Dioxide, Methane, Nitrous Oxide, and Chloroform emissions over Ireland from atmospheric observations at Mace Head." Tellus **54**(1): 41-60.

Biraud, S., G. Ielsch, M. Ramonet, S. Jutzi, M. Cuntz, P. Ciais, I. Levin and S. G. Jennings (in prep.). "Direct Measurements of the 222-Radon exhalation rate from soils in Ireland."

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 and J. White (2006). "Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability." Nature **443**(7110): 439-443.

Bousquet, P., P. Ciais, P. Peylin, M. Ramonet and P. Monfray (1999). "Inverse modelling of annual atmospheric CO2 sources and sinks 1. Method and control inversion." Journal of Geophysical Research **104**(21): 26161-26178.

Bousquet, P., A. Gaudry, P. Ciais, V. Kazan, P. Monfray, P. G. Simmonds, S. G. Jennings and T. C. O'Connor (1997). "Atmospheric concentration variations recorded at Mace-Head, Ireland, from 1992 to 1994." Physics and Chemistry of the Earth **21**(n°5-6): 477-481.

Bouwman, A. F., J. A. Taylor and C. Kroeze (2000). "Testing hypotheses on emissions of notrous oxide using atmospheric models." Chemosphere - Global Change Science **2**: 475-492.

Butler, J. H., S. A. Montzka, A. D. Clarke, J. M. Lobert and J. W. Elkins (1998). "Growth and distribution of halons in the atmosphere." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103**(D1): 1503-1511.

Carslaw, D. C. (2005). "On the changing seasonal cycles and trends of ozone at Mace Head, Ireland." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 3441-3450.

Chen, Y. H. and R. G. Prinn (2006). "Estimation of atmospheric methane emissions between 1996 and 2001 using a three-dimensional global chemical transport model." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**(D10): -.

CITEPA (2005a). Inventaire Departementalisé des Emissions de Polluants Atmosphériques en France en 2000. Paris, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.

CITEPA (2005b). Inventaire des Emissions de Gaz à Effet de Serre en France au titre de la Convention des Nations Unies sur les Changements Climatiques. Paris, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.

Conen, F. and L. B. Robertson (2002). "Latitudinal distribution of radon-222 flux from continents." Tellus **54**(2): 127-133.

Connor, J. (1980). "The Electron-Capture Detector: 1. Theoretical model." Journal of Chromatography **200**: 15-34.

Connor, J. (1981). "The Electron-Capture Detector: 2. Design and Performance." Journal of Chromatography **210**: 193-210.

Conway, T. J., P. P. Tans, L. S. Waterman, K. W. Thoning, K. A. Masarie and R. H. Gammon (1988). "Atmospheric carbon dioxyde measurements in the remote global troposphere, 1981-1984." Tellus **40**(B): 81-115.

Cunnold, D. M., R. F. Weiss, R. G. Prinn, D. Hartley, P. G. Simmonds, P. J. Fraser, B. Miller, F. N. Alyea and L. Porter (1997). "GAGE/AGAGE measurements indicating reductions in global emissions of CCl3F and CCl2F2 in 1992-1994." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **102**(D1): 1259-1269.

Denmead, O. T., M. R. Raupach, F. X. Dunin, H. A. Cleugh and R. Leuning (1996). "Boundary layer budgets for regional estimates of scalar fluxes." Global Change Biology(2): 255-264.

Denning, A. S., I. Y. Fung and D. A. Randall (1995). "Latitudinal gradient of atmospheric CO2 due to seasonal exchange with land biota." Nature **376**: 240-243.

Derwent, R. G., P. G. Simmonds, B. R. Greally, S. O'doherty, A. McCulloch, A. Manning, S. Reimann, D. Folini and M. K. Vollmer (2007). "The phase-in and phase-out of European emissions of HCFC-141b and HCFC-142b under the Montreal protocol: Evidence from observations at Mace Head, Ireland and Jungfraujoch, Switzerland from 1994 to 2004." Atmospheric Environment **41**(4): 757-767.

Derwent, R. G., P. G. Simmonds, S. O'Doherty, P. Ciais and D. B. Ryall (1998). "European source strengths and northern hemisphere baseline concentrations of radiatively active trace gases at Mace Head, Ireland." Atmospheric Environment **32**(21): 3703-3715.

Derwent, R. G., P. G. Simmonds, S. O'Doherty, D. S. Stevenson, W. J. Collins, M. G. Sanderson, C. E. Johnson, F. Dentener, J. Cofala, R. Mechler and M. Amann (2006). "External influences on Europe's air quality: Baseline methane, carbon monoxide and ozone from 1990 to 2030 at Mace Head, Ireland." Atmospheric Environment **40**(5): 844-855.

Dlugokencky, E. J., L. P. Steele, P. M. Lang and K. A. Masarie (1994). "The growth rate and distribution of atmospheric methane." JGR **99**(D8): 17021-17043.

Draxler, R. R. and G. D. Rolph. (2003). "HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html)." from http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html.

DRIRE "Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement de la Région Centre." http://www.centre.drire.gouv.fr.

Dueck, T. A., R. de Visser, H. Poorter, S. Persijn, A. Gorissen, W. de Visser, A. Schapendonk, J. Verhagen, J. Snel, F. J. M. Harren, A. K. Y. Ngai, F. Verstappen, H. Bouwmeester, L. A. C. J. Voesenek and A. van der Werf (2007). "No evidence for

substantial aerobic methane emission by terrestrial plants: a 13C-labelling approach." New Phytologist.

Eckhardt, K. (1990). Messung des Radonflusses und seiner Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit. Diplomarbeit. Heidelberg, Institut für umweltphysik - Universität Heidelberg.

EDGAR. (2007). "http://www.mnp.nl/edgar/."

EEA (2005). Greenhouse gas emissions and removals (CSI 010). Assessment DRAFT, 2005. Copenhagen, Denmark, European Environment Agency.

EMEP. (2007). "http://webdab.emep.int/."

Fan, S.-M., M. Gloor, J. Mahlman, S. Pacala, J. Sarmiento, T. Takahashi and P. Tans (1998). "A large terrestrial carbon sink in North America implied by atmospheric and oceanic carbon dioxide data and models." Science **282**: 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. Paris, University Paris 6. **PhD:** 267.

Galdemard, P., M. Ramonet, M. Schmidt, P. Ciais, L. Jourd'Heuil, D. Arranger, J. Allard, R. Azoulay, P. Bargueden, P. Beauvais, J. Belorgey, T. Boussuge, O. Cloué, P. Contrepois, P. De Antoni, G. A. Durand, D. Eppellé, J. L. Jannin, J. M. Joubert, Y. Le Noa, J. Noury, M. Massinger, P. Séguier, C. Walter, B. C. Bhatt and V. K. Gaur (2005). CARIBOU: New Instruments For Continuous CO2 Measurements and On-Line Data Transmission. The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbone Dioxide Concentration and Related Tracers Measurements Techniques, 19-22 September 2005, Boulder, Colorado, USA, WMO TD No. 1359.

Gamnitzer, U., U. Karstens, B. Kromer, R. E. M. Neubert, H. A. J. Meijer, H. Schroeder and I. Levin (2006). "Carbon monoxide: A quantitative tracer for fossil fuel CO2?" Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**(D22302).

Gaudry, A., P. Monfray, G. Polian and G. Lambert (1990). "Radon-calibrated emissions of CO_2 from South Africa." Tellus **42B**: 9-19.

Gibert, F., M. Schmidt, P. Cuesta, P. Ciais, M. Ramonet, I. Xueref, E. Larmanou and P. H. Flamant (2007). "Retrieval of average CO2 fluxes by combining in situ CO2 measurements and backscatter lidar information." Journal of Geophysical Research **112**(D10301).

Gloor, M., P. Bakwin, D. Hurst, L. Lock, R. Draxler and P. Tans (2001). "What is the concentration footprint of a tall tower ?" Journal of Geophysical Research **106**(D16): 17831-17840.

Greally, B. R., A. J. Manning, S. Reimann, A. McCulloch, J. Huang, B. L. Dunse, P. G. Simmonds, R. G. Prinn, P. J. Fraser, D. M. Cunnold, S. O'Doherty, L. W. Porter, K. Stemmler, M. K. Vollmer, C. R. Lunder, N. Schmidbauer, O. Hermansen, J. Arduini, P. K. Salameh, P. B. Krummel, R. H. J. Wang, D. Folini, R. F. Weiss, M. Maione, G. Nickless, F. Stordal and R. G. Derwent (2007). "Observations of 1,1-difluoroethane (HFC-152a) at AGAGE and SOGE monitoring stations in 1994-2004 and derived global and regional emission estimates." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **112**(D6): -.

Grösslinger, E., K. Radunsky and M. Ritter (1996). CORINAIR 1990 SUMMARY REPORT 1 - Topic report 7/96. European Topic Centre on Air Emissions. Copenhagen, Denmark, European Environment Agency.

Gurney, K. R., R. Law, S. Denning, P. Rayner, D. Baker, P. Bousquet, L. Bruhwiler, Y.-H. Chen, P. Ciais, S. Fan, I. Fung, M. Gloor, M. Heimann, K. Higuchi, J. Hohn, T. Maki, S. Maksyutov, K. Masarie, P. Peylin, M. Prather, B. Pak, J. Randerson, J. Sarmiento, S. Taguchi, T. Takahashi and C.-W. Yuen (2002). "Towards robust regional estimates of CO2 sources and sinks using atmospheric transport models." Nature **415**: 626-630.

Haszpra, L., Z. Barcza, P. S. Bakwin, B. W. Berger, K. J. Davis and T. Weidinger (2001). "Measuring system for the long-term monitoring of biosphere/atmosphere exchange of carbon dioxide." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **106**(D3): 3057-3069.

Heimann, M., P. Monfray and G. Polian (1990). "Modeling the long-range transport of 222Rn to subantarctic and antarctic areas." Tellus **42B**: 83-99.

Hiroshi, A., E. Konohira, T. Hiyama, M. Minami, T. Nakamura and N. Yoshida (2002). "Diurnal variation of CO2 concentration, Delta-14C and Delta-13C in an urban forest: estimate of the anthropogenic and biogenic CO2 contributions." Tellus **54**(2): 97-109.

Hirsch, A. I. (2006). "On using radon-222 and CO2 to calculate regional-scale CO2 fluxes." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **6**: 10929-10958.

INSEE (1999). "Recensement de la Population Française par l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques." http://www.recensement.insee.fr.

IPCC (2001). Climate Change 2001. The Scientific Basis. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press.

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, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press.

Jiang, X., W. L. Ku, R. L. Shia, Q. B. Li, J. W. Elkins, R. G. Prinn and Y. L. Yung (2007). "Seasonal cycle of N2O: Analysis of data." Global Biogeochemical Cycles **21**(1): -.

Jutzi, S. (2001). Verteilung der Boden-222Radon-Exhalation in Europa. Diplomarbeit. Heidelberg, Universität Heidelberg.

Keeling, C. D. (1960). "The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in the atmosphere." Tellus **12**: 200-203.

Keppler, F., J. T. G. Hamilton, M. Brass and T. Rockmann (2006). "Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions." Nature **439**(7073): 187-191.

Kirschbaum, M. U. F., D. Bruhn, D. M. Etheridge, J. R. Evans, G. D. Farquhar, R. M. Gifford, K. I. Paul and A. J. Winters (2006). "A comment on the quantitative significance of aerobic methane release by plants." Functional Plant Biology **33**(6): 521-530.

Krivacsy, Z., A. Hoffer, Z. Sarvari, D. Temesi, U. Baltensperger, S. Nyeki, E. Weingartner, S. Kleefeld and S. G. Jennings (2001). "Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites." Atmospheric Environment **35**(36): 6231-6244.

Lambert, G., G. Polian, J. Sanak, B. Ardouin, A. Buisson, A. Jegou and J. C. Le Roulley (1982). "Cycle du radon et de ses descendants: application à l'étude des échanges troposphère-stratosphère." Ann. Geophys. **38**: 497-531.

Levin, I., P. Ciais, M. Gloor, R. Langenfelds, M. Ramonet, K. Sidorov, M. Schmidt, E. D. Schulze, O. Shibistova, N. Tschebakova, N. N. Vygodskaya and J. Lloyd (2002). "Two years of trace gas observations over the EURO-Siberian domain derived from aircraft sampling – a concerted action." Tellus **54B**: 696-712.

Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt and D. E. Worthy (1999). "Verification of German Methane emissions inventories and their recent changes based on atmospheric observations." JGR **104**(D3): 3447-3456.

Levin, I. and B. Kromer (2004). "The tropospheric (CO2)-C-14 level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003)." Radiocarbon **46**(3): 1261-1272.

Levin, I., B. Kromer, M. Schmidt and H. Sartorius (2003). "A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO2 over Europe by (CO2)-C-14 observations." Geophysical Research Letters **30**(23).

Manning, A. J., D. B. Ryall, R. G. Derwent, P. G. Simmonds and S. O'Doherty (2003). "Estimating European emissions of ozone-depleting and greenhouse gases using observations and a modeling back-attribution technique." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D14): -.

Mikaloff Fletcher, S. E., P. P. Tans, L. M. Bruhwiler, J. B. Miller and M. Heimann (2004). "CH4 sources estimated from atmospheric observations of CH4 and its C-13/C-12

isotopic ratios: 1. Inverse modeling of source processes." Global Biogeochemical Cycles **18**(4): -.

Olivier, J. G. J., A. F. Bouwman, J. J. M. Berdowski, C. Veldt, J. P. J. Bloos, A. J. H. Visschedijk, C. W. M. van der Maas and P. Y. J. Zandveld (1999). "Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1ox1o." Environmental Science and Policy **2**: 241-263.

Olivier, J. G. J., A. F. Bouwman, C. W. M. Van Der Maas, J. J. M. Berdowski, J. P. J. Veldt Bloos, A. J. H. Visschedijk, P. Y. J. Zandveld and J. L. Haverlag (1996). Description of EDGAR Version 2.0. A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis on 1°x1° grid. Bilthoven, RIVM.

Olivier, J. G. J., J. Peters, C. Granier, G. Pétron, J. F. Müller and S. Wallens (2003). Present and future surface emissions of atmospheric compounds. POET rep. 2. Eur. Union, Brussels, EU proj. EVK2-1999-0001111.

Pépin, L., M. Schmidt, M. Ramonet, D. Worthy and P. Ciais (2001). A new gas chromatographic experiment to analyze greenhouse gases in flask samples and in ambient air in the region of Saclay. Notes des Activités Instrumentales. Paris, Institut Pierre Simon Laplace.

Pfister, G., G. Pétron, L. K. Emmons, J. C. Gille, D. P. Edwards, J. F. Lamarque, J.-L. Attie, C. Granier and P. C. Novelli (2004). "Evaluation of CO simulations and the analysis of the CO budget for Europe." Journal of Geophysical Research **109**(D19304).

Polian, G. (1984). Les transports atmosphériques dans l'Hémisphère Sud, et le bilan global du Radon-222. Paris, Université P. M. Curie, Paris 6. **PhD:** 230.

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

Préfecture (Région Centre). "Préfecture de la Région Centre." http://www.centre.pref.gouv.fr/.

Préfecture (Région IDF). "Préfecture de la Région Ile-de-France." www.ile-de-france.pref.gouv.fr/.

Prinn, R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser and R. Rosen (1990). "Atmospheric Emissions and Trends of Nitrous-Oxide Deduced from 10 Years of Ale-Gauge Data." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **95**(D11): 18369-18385.

Prinn, R., R. Weiss, P. Fraser, P. Simmonds, D. Cunnold, F. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B. Miller, J. Huang, R. Wang, D. Hartley, C. Harth, L. Steele, G. Sturrock, P. Midgley and A. McCulloch (2000). "A history of chemically and radiatively important gases in

air deduced from ALE/GAGE/AGAGE." Journal of Geophysical Research **105**(D14): 17751-17792.

Ramonet, M., P. Ciais, I. Nepomniachii, K. Sidorov, R. Neubert, D. Picard, V. Kazan, S. Biraud, O. Kolle, E.-D. Schulze and J. Lloyd (2002). "Three years of aircraft CO2 and isotope measurements over Fyodorovskoye in European Russia." Tellus **54B**: 713-734.

Raupach, M. R., O. T. Denmead and F. X. Dunin (1992). "Challenges in Linking Atmospheric CO2 Concentrations to Fluxes at Local and Regional Scales." Australian Journal of Botany **40**: 697-716.

Rayner, P. J. and R. M. Law (1999). "The interannual variability of the global carbon cycle." Tellus **51**(2): 210-212.

Reade, L., S. G. Jennings and G. McSweeney (2006). "Cloud condensation nuclei measurements at Mace Head, Ireland, over the period 1994-2002." Atmospheric Research **82**(3-4): 610-621.

Reimann, S., A. J. Manning, P. G. Simmonds, D. M. Cunnold, R. H. J. Wang, J. L. Li, A. McCulloch, R. G. Prinn, J. Huang, R. F. Weiss, P. J. Fraser, S. O'Doherty, B. R. Greally, K. Stemmler, M. Hill and D. Folini (2005). "Low European methyl chloroform emissions inferred from long-term atmospheric measurements." Nature **433**(7025): 506-508.

Reimann, S., D. Schaub, K. Stemmler, D. Folini, M. Hill, P. Hofer, B. Buchmann, P. G. Simmonds, B. R. Greally and S. O'Doherty (2004). "Halogenated greenhouse gases at the Swiss High Alpine Site of Jungfraujoch (3580 m asl): Continuous measurements and their use for regional European source allocation." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **109**(D5): -.

Rivier, L., P. Ciais, D. A. Hauglustaine, P. Bakwin, P. Bousquet, P. Peylin and A. Klonecki (2006). "Evaluation of SF6, C2Cl4, and CO to approximate fossil fuel CO2 in the Northern Hemisphere using a chemistry transport model." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**: D16311.

Robards, K., P. R. Haddad and P. E. Jackson (1994). Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods, Academic Press.

Rolph, G. D. (2003). "Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html)." from http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html.

Ryall, D. B., R. G. Derwent, A. J. Manning, P. G. Simmonds and S. O'Doherty (2001). "Estimating source regions of European emissions of trace gases from observations at Mace Head." Atmospheric Environment **35**(14): 2507-2523.

Ryall, D. B., R. H. Maryon, R. G. Derwent and P. G. Simmonds (1998). "Modelling long-range transport of CFCs to Mace Head, Ireland." Q. J. Meterol. Soc. **124**: 417-446.

Salisbury, G., P. S. Monks, S. Bauguitte, B. J. Bandy and S. A. Penkett (2002). "A seasonal comparison of the ozone photochemistry in clean and polluted air masses at Mace Head, Ireland." Journal of Atmospheric Chemistry **41**(2): 163-187.

Schmidt, M., H. Glatzel-Mattheier, H. Sartorius, D. Worthy and I. Levin (2001a). "Western European N2O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations." J. of Geophys. Res. **106**(D6): 5507-5516.

Schmidt, M., R. Graul, H. Sartorius and I. Levin (1996). "Carbon dioxide and methane in continental Europe: a climatology, and ^{222}Radon-based emission estimates." Tellus **48B**(4): 457-473.

Schmidt, M., R. Graul, H. Sartorius and I. Levin (2003). "The Schauinsland CO2 record: 30 years of continental observations and their implications for the variability of the European CO2 budget." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D19): 4619.

Schmidt, M., R. Neubert, C. Facklam, R. Heinz, R. Weller and I. Levin (2001b). Variability of CO2 and its stable isotope ratios at Shauinsland (Germany) and Neumayer (Antarctica). 6th international CO2 conference, Sendaï, Japan.

Schmidt, M., M. Ramonet, B. Wastine, M. Delmotte, P. Galdemard, V. Kazan, C. Messager, A. Royer, C. Valant, I. Xueref and P. Ciais (2005). RAMCES: The French Network of Atmospheric Greenhouse Gas Monitoring. 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques, 19-22 September 2005, Boulder, Colorado, WMO TD No. 1359.

Shery, S. D., S. Whittlestone, K. P. Hart and S. E. Hill (1989). "The flux of Radon and Thoron from Australian soils." JGR **94**: 8567-8576.

Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. L. Manning and G. Spain (2004). "Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003." Atmospheric Environment **38**(28): 4769-4778.

Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. Mc Culloch, S. O'Doherty and A. Gaudry (1996). "Long-term trends in concentrations of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994." Atmospheric Environment **30**(23): 4041-4063.

Simmonds, P. G., A. J. Manning, D. M. Cunnold, A. McCulloch, S. O'Doherty, R. G. Derwent, P. B. Krummel, P. J. Fraser, B. Dunse, L. W. Porter, R. H. J. Wang, B. R. Greally, B. R. Miller, P. Salameh, R. F. Weiss and R. G. Prinn (2006). "Global trends, seasonal cycles, and European emissions of dichloromethane, trichloroethene, and

tetrachloroethene from the AGAGE observations at Mace Head, Ireland, and Cape Grim, Tasmania." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**(D18): -.

Simon, E., B. E. Lehmann, C. Ammann, L. Ganzeveld, U. Rummel, F. X. Meixner, A. D. Nobre, A. Araujo and J. Kesselmeier (2005). "Lagrangian dispersion of Rn-222, H2O and CO2 within Amazonian rain forest." Agricultural and Forest Meteorology **132**(3-4): 286-304.

Slemr, F., R. Ebinghaus, P. G. Simmonds and S. G. Jennings (2006). "European emissions of mercury derived from long-term observations at Mace Head, on the western Irish coast." Atmospheric Environment **40**(36): 6966-6974.

Sonntag, D. (1990). "Vapor pressure formulations based on ITS-90 and psychrometer formulate - Important new values of the physical constants of 1986." Zeitschrift für Meteorologie **70**: 340-344.

Steinbacher, M., A. Fischer, M. K. Vollmer, B. Buchmann, S. Reimann and C. Hueglin (2007). "Perennial observations of molecular hydrogen (H-2) at a suburban site in Switzerland." Atmospheric Environment **41**(10): 2111-2124.

Stemmler, K., D. Folini, S. Ubl, M. K. Vollmer, S. Reimann, S. O. Doherty, B. R. Greally, P. G. Simmonds and A. J. Manning (2007). "European emissions of HFC-365mfc, a chlorine-free substitute for the foam blowing agents HCFC-141b and CFC-11." Environmental Science & Technology **41**(4): 1145-1151.

Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert and G. Wotawa (2005). "Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2461-2474.

Stull, R. B. (1988). An introduction to boundary layer meteorology. Dordrecht.

Szegvary, T., M. C. Leuenberger and F. Conen (2007). "Predicting terrestrial 222Rn flux using gamma dose as a proxy." Atmospheric Chemistry and Physics Discussion **7**: 1877-1892.

Thomas, J. W. and P. C. Leclare (1970). "A Study of 2-Filter Method for Radon-222." Health Physics **18**(2): 113.

Tranchant, J. (1995). Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse. Paris, Masson.

Trivett, N. and A. Koehler (1999). Guide on Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents and Physical Properties in Air and Precipitation as Applied at Stations of the Global Atmosphere Watch. Part 1: Carbone Dioxide, GAW Report No. 134**:** 39.

UNECE (2003). Present State of Emission Data. United Nations Economic Commission for Europe, Economic and Social Council. Geneva, Switzerland**:** EB.AIR/GE.1/2004/10.

UNFCCC. (2007). "http://unfccc.int/ghg_emissions_data/items/3800.php."

Valant, C. (2003). Mesure par chromatographie en phase gazeuse du monoxyde de carbone (CO) présent à l'état de traces dans l'atmosphère. Rapport de licence professionnelle. Paris, Université d'Orsay.

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. Notes des Activités Instrumentales. Paris, Institut Pierre Simon Laplace**:** 51.

Van der Schoot, M. V., L. P. Steele, R. J. Francey and D. A. Spencer (2005). Performance of the LoFlo Continuous CO2 Analyser: Baseline and Urban Air Monitoring; Diagnostic Capability, and Potential for Enhanced CO2 Calibration. The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbone Dioxide Concentration and Related Tracers Measurements Techniques, 19-22 September 2005, Boulder, Colorado, USA, WMO TD No. 1359.

Vermeulen, A. T., L. Haszpra, A. Lindroth, A. J. Manning, C. Messager, E. Moors, J. Moncrieff, G. Pieterse, E. Popa, M. Schmidt and P. Stefani (2005). The CHIOTTO Tall Tower Programme In Europe: First Results. The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbone Dioxide Concentration and Related Tracers Measurements Techniques, 19-22 September 2005, Boulder, Colorado, USA, WMO TD No. 1359.

Vetter, M., G. Churkina, M. Jung, M. Reichstein, S. Zaehle, A. Bondeau, Y. Chen, P. Ciais, F. Feser, A. Freibauer, R. Geyer, C. Jones, D. Papale, J. Tenhunen, E. Tomelleri, K. Trusilova, N. Viovy and M. Heimann (2007). "Analyzing the causes and spatial pattern of the European 2003 carbon flux anomaly in Europe using seven models." Biogeosciences Discussions **4**: 1201–1240.

Wang, J. S., J. A. Logan, M. B. McElroy, B. N. Duncan, I. A. Megretskaia and R. M. Yantosca (2004). "A 3-D model analysis of the slowdown and interannual variability in the methane growth rate from 1988 to 1997." Global Biogeochemical Cycles **18**(3): -.

Whittlestone, S. and W. Zahorowski (1998). "Baseline radon detectors for shipboard use: Development and deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103**(D13): 16743-16751.

WMO/GAW (2005). The 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbone Dioxide Concentration and Related Tracers Measurements Techniques, 19-22 September 2005, Boulder, Colorado, USA, WMO TD No. 1359.

Worthy, D. E. J. and M. K. Ernst (1999). Canadian Baseline Program: Summary of Progress to 1998 (In situ CH4 measurements, In situ CO measurements). Toronto, Atmospheric Environment Service, Environment Canada.

Worthy, D. E. J., I. Levin, N. B. A. Trivett, A. J. Kuhlmann, J. F. Hopper and M. K. Ernst (1998). "Seven years of continuous methane observations at a remote boreal site in Ontario, Canada." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103**(D13): 15995-16007.

Yver, C. (2006). Travail sur l'analyse des échantillons d'air atmosphérique du réseau RAMCES. Rapport de stage ingénieur. Montpellier, Ecole Nationnale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Zondervan, A. and H. A. J. Meijer (1996). "Isotopic characterisation of CO2 sources during regional pollution events using isotopic and radiocarbon analysis." Radiocarbon **48B**: 601-612.

Annexes

Annexe 1: Fichier de sortie "report.txt".

```
Data File C:\HPCHEM\1\DATA\060605-2\SIG10009.D Sample Name: SAC
Instrument 1 05/06/2006 04:55:20  CM

AMBIENT

=====================================================================
Injection Date  : 05/06/2006 04:50:35            Seq. Line :   7
Sample Name     : SAC                             Location : Vial 8
Acq. Operator   : CM                                   Inj :   1
                                                 Inj Volume : External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\AMBIANT.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CO2.M
Last changed    : 10/05/2006 07:37:13  by CM
=====================================================================
                          Area Percent Report
=====================================================================

Sorted By             :      Signal
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs


Signal 1: ECD1 B,

Peak RetTime Type  Width     Area      Height     Area
  #   [min]        [min]   [Hz*s]      [Hz]        %
----|-------|----|-------|----------|----------|--------|
   1   3.781 PB S  0.2372 2.53821e4  1770.61646 94.38646
   2   4.323 BBAS  0.1989 1509.57422   94.22311  5.61354
Totals :                  2.68917e4  1864.83957


Signal 2: FID2 A,

Peak RetTime Type  Width     Area      Height     Area
  #   [min]        [min]   [pA*s]      [pA]        %
----|-------|----|-------|----------|----------|--------|
   1   2.622 BB S  0.1963  300.43915   18.42185  0.47038
   2   3.335 BB S  0.2290 6.35706e4  3903.28003 99.52962
Totals :                  6.38710e4  3921.70188

=====================================================================
                          *** End of Report ***
```

Annexe 2: Paramètres d'intégration et captures d'écran de la CHEMSTATION pour l'analyse du CO, CH_4, N_2O et SF_6.

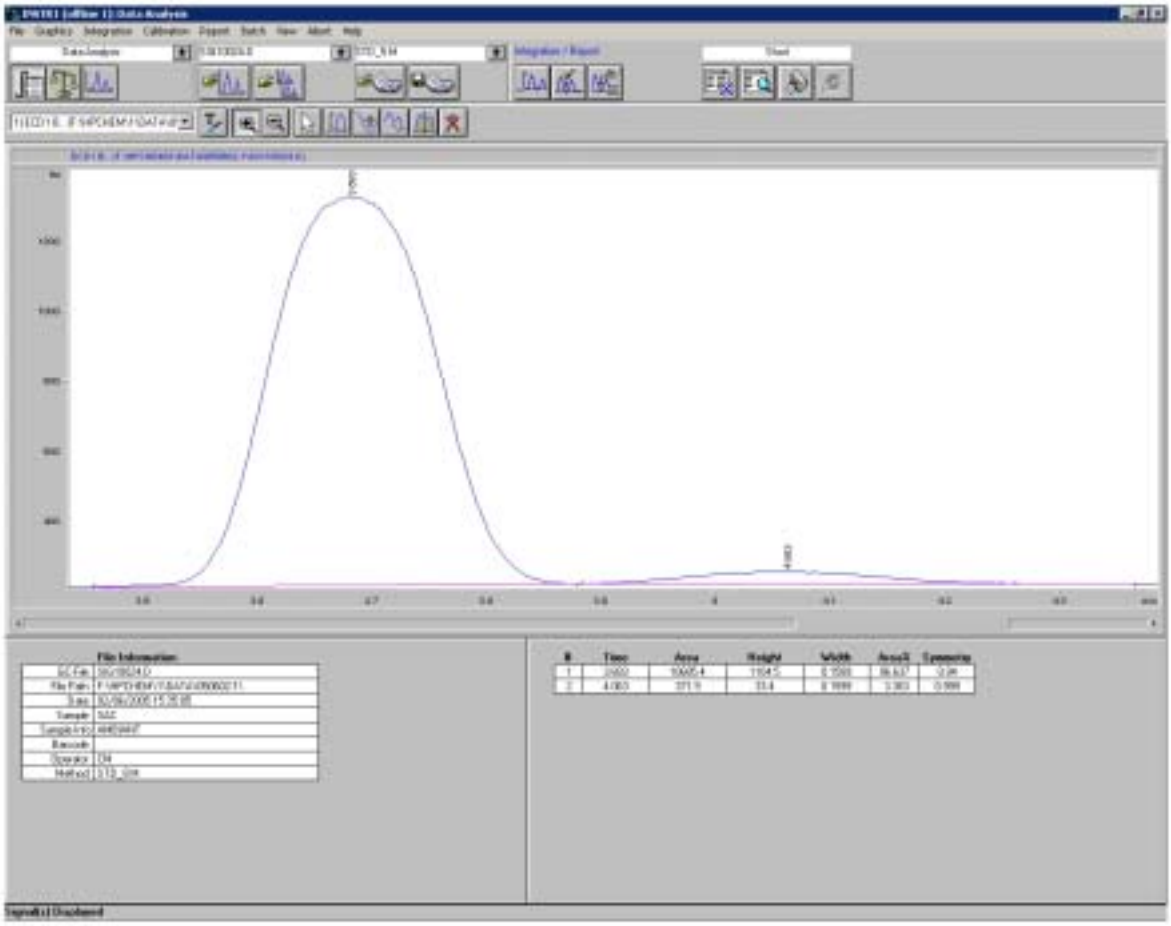
CO Method - Integration Events

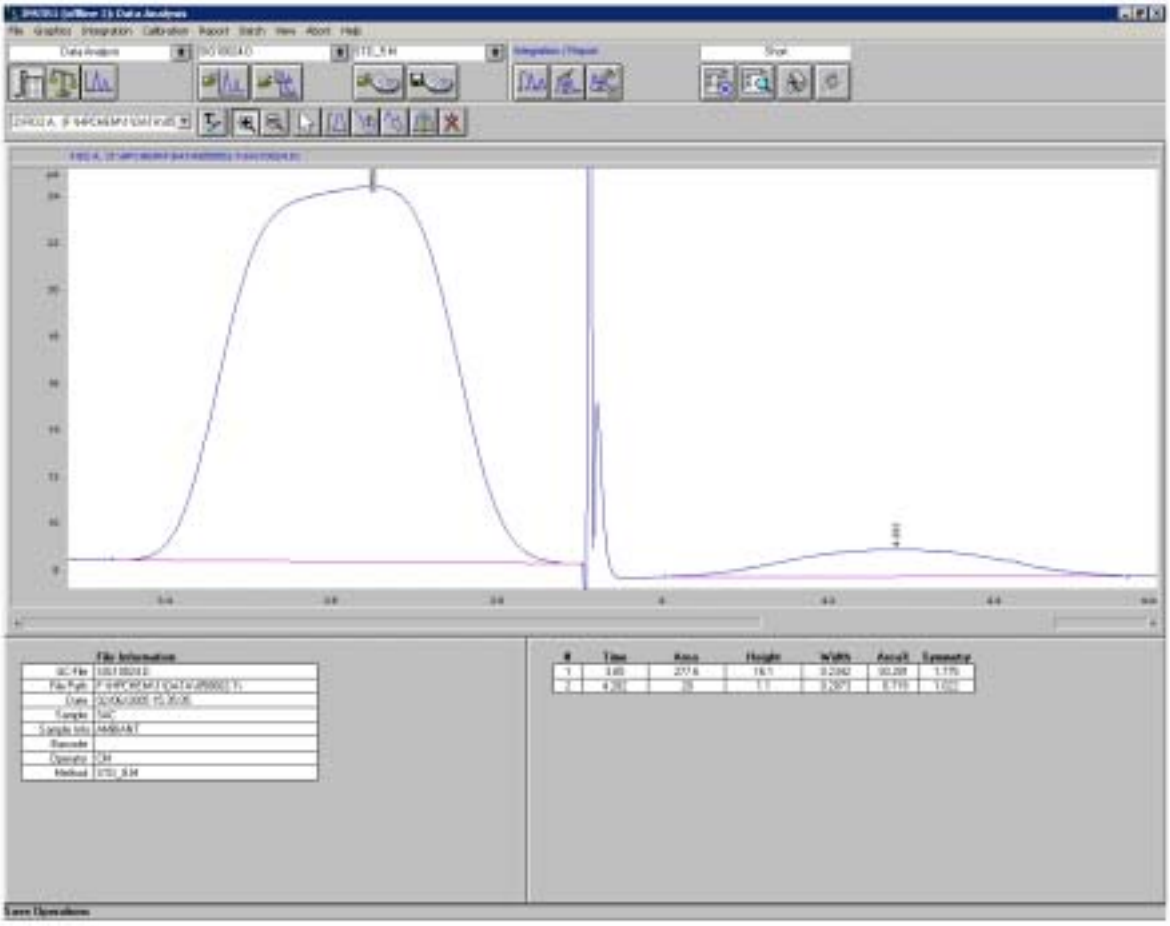
Detector Default Integration Event Table "Event_ECD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	1500.000	Initial
Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial
Integration	OFF	0.000
Slope Sensitivity	0.000	3.150
Integration	ON	3.150
Tail Tangent Skim	ON	3.300
Baseline Next Valley	ON	3.550
Slope Sensitivity	15.000	3.750
Tail Tangent Skim	ON	3.800
Integration	OFF	4.400

Detector Default Integration Event Table "Event_FID"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	1.450	Initial
Initial Peak Width	0.050	Initial
Initial Area Reject	0.000	Initial
Initial Height Reject	0.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial
Integration	OFF	0.000
Integration	ON	3.200
Slope Sensitivity	2.000	3.300
Integration	OFF	3.900
Integration	ON	4.000
Slope Sensitivity	0.000	4.000
Slope Sensitivity	2.000	4.200
Tail Tangent Skim	ON	4.480
Integration	OFF	4.700





Annexe 3: Paramètres d'intégration et captures d'écran de la CHEMSTATION pour l'analyse du CO_2, CH_4, N_2O et SF_6.

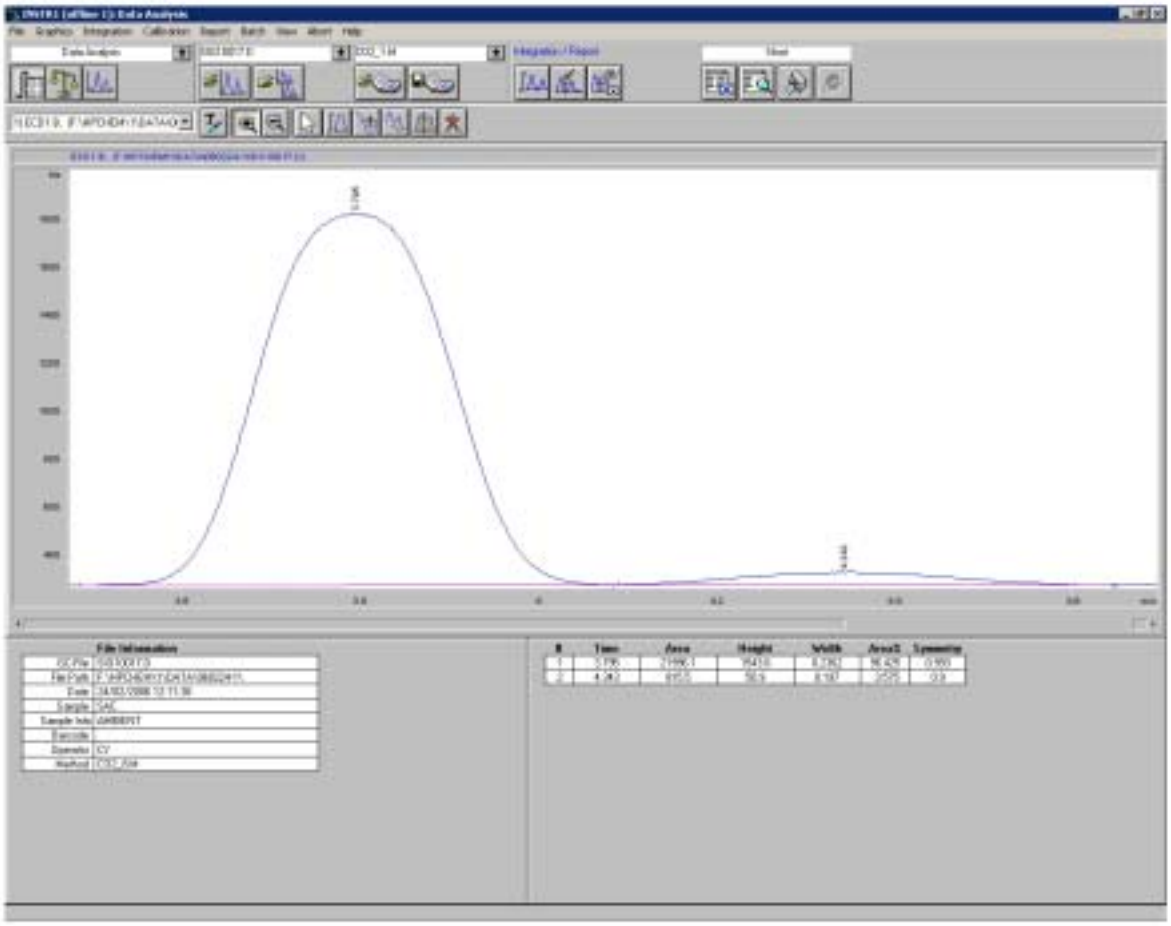
CO2 Method - Integration Events

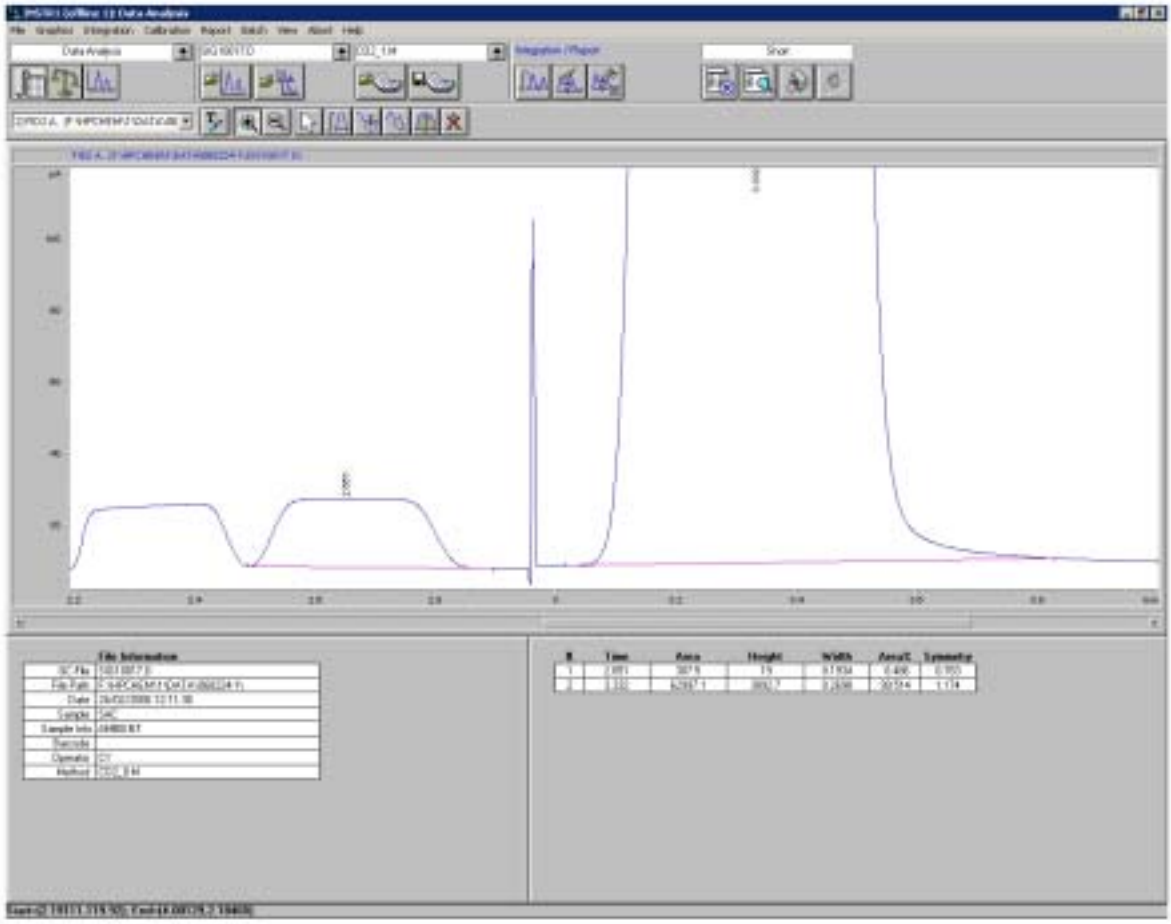
Detector Default Integration Event Table "Event_ECD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	1500.000	Initial
Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial
Integration	OFF	0.000
Slope Sensitivity	50.000	3.150
Integration	ON	3.150
Tail Tangent Skim	ON	3.300
Baseline Next Valley	ON	3.550
Slope Sensitivity	15.000	3.750
Tail Tangent Skim	ON	3.800
Integration	OFF	4.700

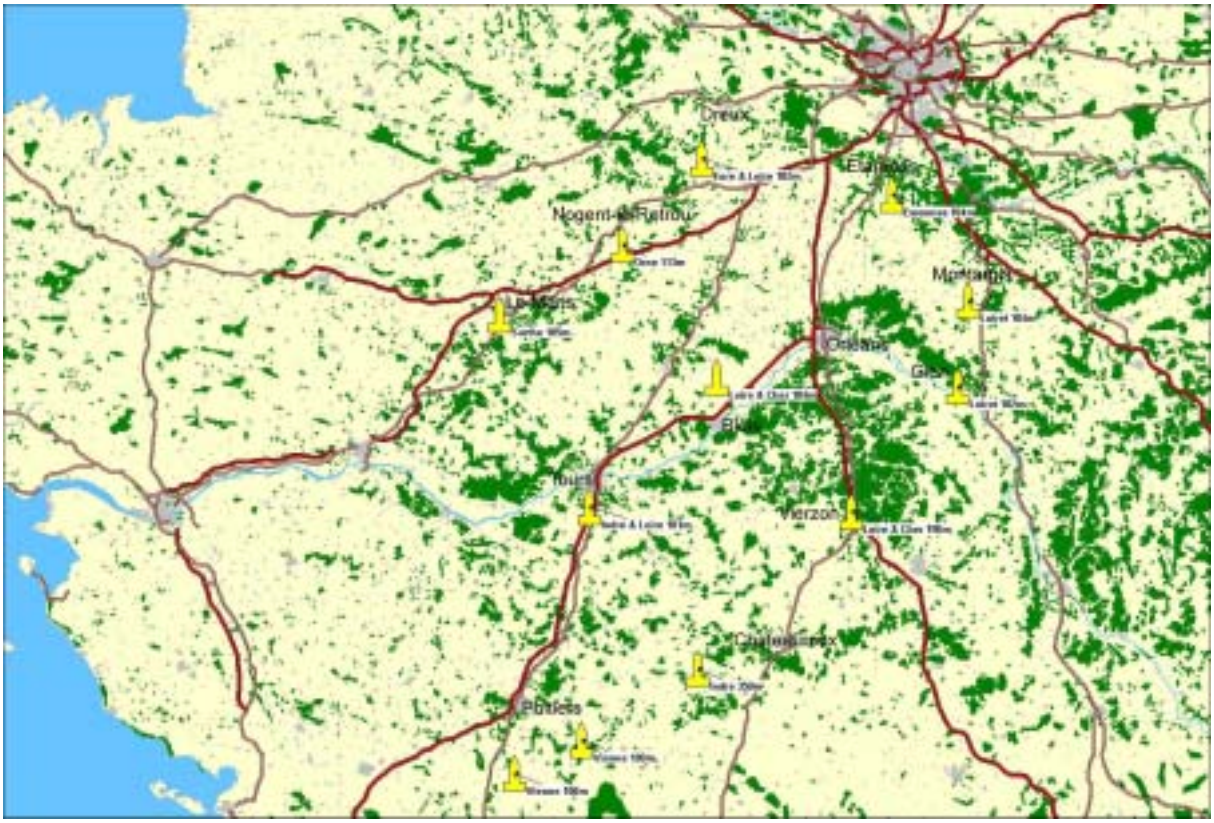
Detector Default Integration Event Table "Event_FID"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	1.450	Initial
Initial Peak Width	0.050	Initial
Initial Area Reject	50.000	Initial
Initial Height Reject	0.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial
Integration	OFF	0.000
Integration	ON	2.400
Slope Sensitivity	2.000	2.500
Tail Tangent Skim	ON	2.800
Integration	OFF	2.900
Slope Sensitivity	2.000	3.000
Integration	ON	3.000
Tail Tangent Skim	ON	3.600
Slope Sensitivity	10.000	3.800
Integration	OFF	4.200



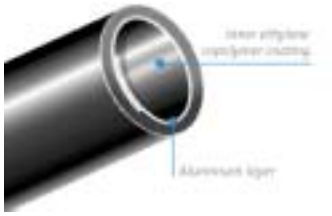


Annexe 4: Sites potentiels visités lors de la mission de repérage des 30 et 31 mars 2004.



Commune	LAT	LON	ALT (mAGL)	DPT	Type	Visité	Propriétaire
Favières	48.54	1.24	102	28	Pylone autostable	oui	Armée Française
Rosnay	46.72	1.25	350	36	Pylones haubanés	oui	Marine Nationnale
Tours	47.29	0.67	101	37	Pylone haubané	non	CEA / DAM
Theillay	47.28	2.04	19	41	Pylone autostable	oui	
Pannes	48.04	2.66	104	45	Pylone autostable	oui	SMIRTOM
Dampierre en Burly	47.73	2.61	102	45	Pylone autostable	oui	Armée de Terre
Etilleux	48.23	0.82	113	61	Tour	oui	
Le Mans	47.97	0.17	105	72	Château d'eau + Pylone	non	
Champagné-sur-Hilaire	46.33	0.31	100	86	Pylone haubané	oui	EDF/ Douanes
Civaux	46.45	0.66	180	86	Réfrigérant réacteur nucléaire	non	EDF
Puiselet-le-Marais			100	91	Pylone haubané	oui	DGAC
Puiselet-le-Marais	48.42	2.26	104	91	Pylone autostable	oui	

Annexe 5: Marques et caractéristiques techniques des composants installés sur la tour de Trainou



Lignes de prélèvement :
DECABON®, ref : PRE-DECABON 1300, Longueur : si possible sans raccord jusqu'à la pompe, Diamètre : ½", Poids=73kg/1000m, Fixation : fixé dans des chemins de câbles par colliers inox à raison d'une fixation tous les 1,50 m, Connectique : Swagelok® ½".

Anémomètres:
YOUNG®, ref : 05103L, Communication : output signal 4-20 mA pleine échelle, Consommation : 40 mA maximum, Température de fonctionnement : 50°C à +50°C, Poids : 1 kg, Hauteur : 37 cm, Longueur : 55 cm, Fixation : Système de fixation livré avec appareil disponible au LSCE, Gamme de mesure : 0-60 $m.s^{-1}$, Précision : ±0,3 $m.s^{-1}$.

Sonde de température et d'humidité :
VAISALA®, ref : HPM45A, Capteur Humidité : HUMICAP 180, Capteur température : PT 100 IEC 751 1/3 Class B, Classé IP 65 (revêtement ABS plastic), Consommation : <4 mA, Longueur de câble : 3,5 m, Poids=0.3kg.

Abris pour les sondes :
VAISALA®, ref : DTR 503 A, diamètre : 105 mm, hauteur avec support : 442 mm, Poids=0.2kg.

Convertisseur analogique/optique :
RS Automation, ref. : ESBIM, dim. : 180x170x60 mm, rackable 19" en version 7 slots, Alimentation 24 VDc, port de service en RS232 qui permet sa configuration par l'intermédiaire d'un PC portable (logiciel de configuration sous Windows), watchdog intégré.

Annexe 6: Système de dessiccation par piégeage à froid

La vapeur d'eau présente dans l'air ambiant peut perturber les mesures puisqu'elle est détectée par les analyseurs que nous utilisons. Par exemple, l'eau absorbe le rayonnement infrarouge dans la même gamme de longueurs d'ondes que le CO_2. Les analyseurs qui utilisent l'absorption infrarouge comme le CARIBOU seront donc très perturbés. Par exemple, 10 ppm d'eau sera détecté comme 1 ppm de CO_2 supplémentaire par le CARIBOU. Le chromatographe gazeux est beaucoup moins sensible à l'humidité de l'air et il peut tout à fait fonctionner avec quelques ppm d'eau dans l'échantillon. Cependant, l'eau provoque l'augmentation de la ligne de base du chromatogramme et peut rendre plus difficile la détection de certaines espèces comme le SF_6. De plus, certains éléments du chromatographe comme le catalyseur peuvent être détruits en cas de présence d'eau trop importante. Comme, le contenu en eau de l'air ambiant est très variable en espace et en temps. Il est donc important de se débarrasser de la vapeur d'eau avant l'analyse.

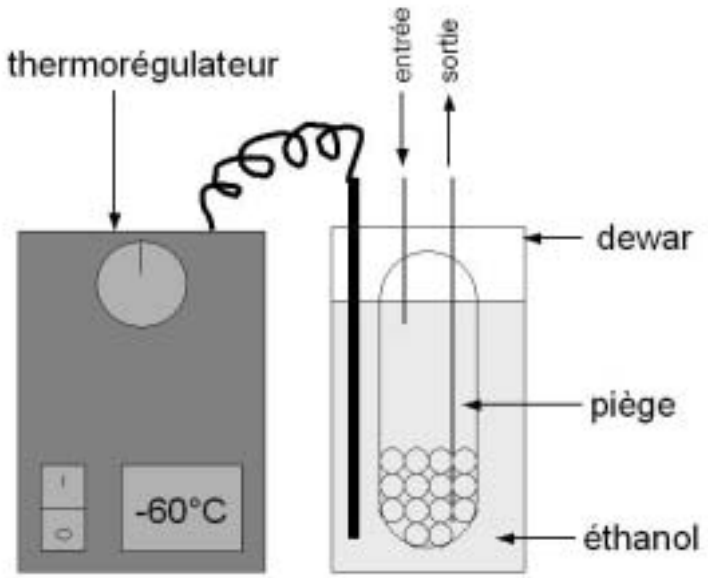


Figure A.6.1: Schéma du système de dessiccation par piégeage à froid.

Le système de dessiccation utilisé à Trainou est composé d'un vase de Dewar rempli d'éthanol dans lequel plonge une colonne de Vigreux remplie de billes de verre pour augmenter la surface de contact. L'alcool est refroidi à –60°C, grâce au thermorégulateur

Thermo NESLAB® CC-65 (communément appelé "cryocooler" au laboratoire, *cf.* figure A.6.1).

Le principe de fonctionnement est de provoquer la condensation brutale des molécules d'eau dans le piège. Au contact des parois froides du piège, la vapeur d'eau contenue dans l'air se solidifie. Ainsi l'air qui ressort du piège est sec.

On doit choisir une température inférieure au point de fusion de l'eau (0°C) et supérieure à celui du CO_2 (-78°C) pour piéger l'eau sans piéger le CO_2 de l'air. Sur la figure A.6.2, on peut voir qu'à 20°C l'air peut contenir 1200 fois plus d'eau qu'à –60°C (respectivement 17620 et 14 ppm avec une humidité relative de 75%).

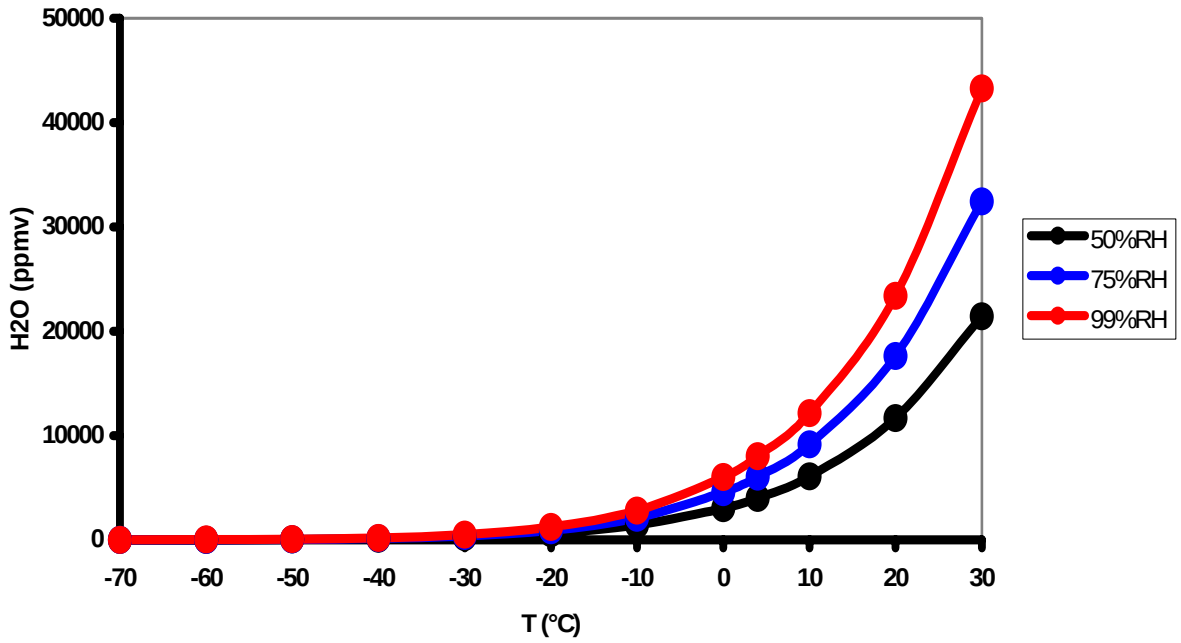


Figure A.6.2: Pression de vapeur saturante en ppmv en fonction de la température [Sonntag, 1990].

De plus, à Trainou nous utilisons un frigo (4°C) en amont de ce système qui retire déjà plus de 80% de l'humidité présente dans l'air. La méthode utilisée est donc très efficace pour se débarrasser de la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant. Les seuls désavantages sont la consommation d'énergie importante et la maintenance du système (changement du piège et de l'éthanol).