



HAL
open science

Modélisation de la composition isotopique des cernes d'arbres (^{13}C et ^{18}O) et des transferts de COS entre l'atmosphère et la biosphère continentale pour quantifier les flux bruts de carbone

Thomas Launois

► **To cite this version:**

Thomas Launois. Modélisation de la composition isotopique des cernes d'arbres (^{13}C et ^{18}O) et des transferts de COS entre l'atmosphère et la biosphère continentale pour quantifier les flux bruts de carbone. Bioclimatologie. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2014. Français. NNT : 2014VERS0039 . tel-01233382

HAL Id: tel-01233382

<https://theses.hal.science/tel-01233382v1>

Submitted on 25 Nov 2015

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.

UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Ecole Doctorale des sciences de l'environnement d'Ile-de-France

- ED129 -

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) – UMR 8212

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Spécialité : Cycles biogéochimiques et Sciences de l'Environnement

Présentée par : **THOMAS LAUNOIS**

Pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines**

Modélisation de la composition isotopique des cernes d'arbres (^{13}C et ^{18}O) et des transferts de COS entre l'atmosphère et la biosphère continentale pour quantifier les flux bruts de carbone

Soutenance prévue le 26 Septembre 2014, devant le Jury composé de

Pr. Philippe Bousquet, LSCE, Saclay, Président du Jury

Dr. Matthias Cuntz, Helmholtz Centre for Environmental Research, Leipzig, Rapporteur

Dr. Eric Ceschia, CESBIO Toulouse, Rapporteur

Dr Eric Dufrene, LESE, Orsay, Examineur

Dr. Bernard Genty, LEMP, CEA, Cadarache, Invité

Dr. Kadmiel Maseyk, BIOEMCO, Grignon, Invité

Dr. Sauveur Belviso, LSCE, Saclay, Directeur de thèse

Dr. Philippe Peylin, LSCE, Saclay, Co-directeur de thèse

RESUME

Contexte et objectifs :

La biosphère continentale est une composante essentielle du système climatique et des cycles de l'eau et du carbone: elle réabsorbe environ un quart du CO₂ rejeté dans l'atmosphère par les activités anthropiques et module la répartition du bilan hydrique sur les continents. Dans un contexte de changement climatique, son fonctionnement peut être durablement affecté notamment par l'augmentation supposée des extrêmes climatiques. Ces événements peuvent potentiellement diminuer l'assimilation photosynthétique du carbone ou augmenter la respiration de l'écosystème (cf. impact de la vague de chaleur européenne en 2003). Ainsi donc, quantifier le stockage de carbone par les écosystèmes et prédire leur sensibilité aux changements climatiques futurs, repose fortement sur notre capacité à diagnostiquer séparément les flux de photosynthèse et de respiration à différentes échelles.

Si le flux net échangé par un écosystème (NEE) peut être mesuré en continu par la technique « des corrélations turbulentes », la productivité primaire brute (GPP) n'est, elle, pas directement mesurable. Des approches indirectes ont été proposées pour estimer les flux bruts biosphériques (GPP et respiration), combinant différents traceurs et notamment les isotopologues stables du CO₂ (¹³C et ¹⁸O). Néanmoins, la méconnaissance des signatures isotopiques des différents flux bruts et de leurs variations temporelles impose des limitations à cette approche. Plus récemment, la mesure de l'oxysulfure de carbone dans l'atmosphère (COS), promet d'apporter une contrainte nouvelle sur la GPP. Le concept repose sur l'existence d'une absorption du COS par la végétation directement liée à celle du CO₂, tandis qu'il ne semble pas y avoir de source significative de COS dans les écosystèmes terrestres. Ainsi, si chaque traceur permet d'apporter des contraintes spécifiques, les études intégrées multi-traceurs représentent une voie de recherche prometteuse pour l'étude des flux biosphériques bruts. Dans ce contexte, mes travaux de thèse ont exploré deux approches, la première visant à utiliser les mesures isotopiques des cernes d'arbres pour mieux contraindre des variations interannuelles du flux de photosynthèse modélisé par un modèle de biosphère continentale, ORCHIDEE, la seconde visant à estimer le potentiel des mesures atmosphériques de COS pour contraindre les estimations de GPP des modèles actuels de biosphère.

Travaux & résultats :

Dans un premier temps, j'ai donc représenté à l'aide du modèle ORCHIDEE les variations interannuelles et décennales de la composition isotopique de la cellulose des cernes d'arbres ainsi que leur largeur. Ces deux caractéristiques sont liées aux variations de l'activité photosynthétique, elles-mêmes contrôlées au premier ordre par les variations physiques du milieu, notamment de température et de stress hydrique. J'ai effectué plusieurs simulations en divers sites européens, soumis à des climats bien distincts (Scandinavie ; Méditerranée ; climat océanique), composés d'essences végétales diverses (chênes boréaux, chênes pédonculés, pin sylvestre) en utilisant des forçages climatiques reconstruits. Les sorties du modèle ont été comparées aux observations de composition isotopique et de largeur des cernes d'arbres, la plupart acquises

au LSCE, pour des périodes parfois supérieures à 100 ans. Ces comparaisons, complétées par une étude de sensibilité des grandeurs simulées aux paramètres clés du modèle (paramètres de photosynthèse), ont mis en évidence les forces et les faiblesses du modèle ORCHIDEE pour simuler les variations interannuelles de la photosynthèse ainsi que l'efficacité d'utilisation de l'eau. Cette première partie de mon travail a permis de souligner le potentiel d'une utilisation combinée des mesures de ^{13}C , ^{18}O et largeur des cernes d'arbres pour optimiser un modèle de biosphère continentale, notamment la paramétrisation du stress hydrique du sol.

Dans un second temps, j'ai modélisé le cycle biogéochimique du COS, afin (1) d'établir un nouveau bilan global des sources et puits de ce gaz et (2) d'estimer le potentiel de ce nouveau traceur pour valider/invalidier les flux bruts de photosynthèse (GPP) simulés par les modèles actuels de biosphère continentale. J'ai tout d'abord porté mes efforts sur la représentation à l'échelle globale des émissions océaniques de COS afin de résoudre le problème du déséquilibre du bilan atmosphérique de COS, et le besoin d'une source de COS additionnelle pour compenser le puits lié à l'absorption foliaire. La représentation des processus de formation et de destruction du COS dans l'océan a été réalisée en utilisant le modèle NEMO-PISCES, et a abouti à une ré-estimation significative de la source directe de COS apportée par l'océan à l'atmosphère. Cette source est bien supérieure à celle présentée dans les précédents travaux de modélisation (20 fois plus importante que dans Kettle et al., 2002), et en très bon accord avec les estimations récentes obtenues à l'aide d'une optimisation inverse du bilan atmosphérique de COS par Berry et al. (2013). La distribution spatiale de la source océanique telle qu'estimée par NEMO-PISCES est dominée par les émissions des régions tropicales et équatoriales. Dans une deuxième étape, j'ai construit une estimation nouvelle des différents puits continentaux de COS. Pour les sols, j'ai utilisé l'hypothèse d'un flux proportionnel au flux d'hydrogène (basée sur l'hypothèse soutenue dans Belviso et al. (2013)). Pour l'absorption de COS par la végétation, j'ai utilisé le flux de photosynthèse (GPP) de différents modèles de biosphère continentale (3 modèles) ainsi qu'une estimation des rapports entre absorption de CO_2 et absorption de COS, par type d'écosystème. Ces nouveaux jeux de sources et puits de COS ont permis de reproduire les grandes caractéristiques du COS atmosphérique (tendance, variations saisonnières), mesurées par le réseau NOAA, après utilisation du modèle de transport atmosphérique LMDz.

Dès lors, j'ai réalisé une optimisation inverse des différents termes source et puits de COS, en fonction de leurs incertitudes respectives, afin d'obtenir le meilleur accord possible avec les concentrations atmosphériques observées. Ce travail d'optimisation a permis de montrer tout d'abord que la phase et l'amplitude du cycle saisonnier du COS atmosphérique peuvent être bien reproduits après optimisation des sources et puits, et ce pratiquement pour chaque modèle de biosphère utilisé. De plus, si l'on impose des incertitudes suffisamment faibles (10%) sur les flux de COS dans la procédure inverse, nous pouvons alors (1) identifier des simulations actuelles de GPP incohérentes avec les mesures atmosphériques de COS, et (2) proposer des corrections nécessaires en termes de phase et d'amplitude du flux de photosynthèse à apporter

à chaque modèle. Malgré les incertitudes actuelles sur les différents processus contrôlant les flux de COS, et notamment sur le puits des plantes, les travaux actuels qui permettront une meilleure caractérisation des flux de COS représentent une perspective majeure dans l'optique de déterminer précisément le flux brut de photosynthèse.

Les deux grandes parties de ce travail ont permis de tester le modèle de biosphère ORCHIDEE de manière indirecte, afin de diagnostiquer les problèmes de représentation de l'intensité, de la saisonnalité et des variations interannuelles des flux bruts de photosynthèse. Le travail sur le COS peut s'appliquer à l'ensemble des modèles globaux de biosphère continentale et notamment ceux utilisés pour les simulations climatiques de l'IPCC (récent exercice CMIP5). Trois articles reliés à ce travail de thèse sont en cours de publication (un sur les cernes d'arbres, un sur la source océanique de COS et un dernier sur le potentiel des mesures atmosphériques de COS pour contraindre la GPP des modèles de biosphère). Ils sont inclus dans le manuscrit.

ABSTRACT

The continental biosphere is an essential component of the climate system and of the water and the carbon cycles: it has reabsorbed about a quarter of the CO₂ emitted via anthropogenic activities and largely modulates the water balance over land. In the context of global climate change, the behavior of the terrestrial biosphere can be heavily and durably affected by the projected increased frequency and intensity of extreme climatic events. Such events can potentially decrease the photosynthetic assimilation of carbon and/or increase the respiration rate of the ecosystems (e.g. impact of the European heat wave 2003, Ciais et al. (2005)). Therefore, quantifying the carbon storage capacity of the ecosystems and predicting their sensitivity to future climate changes strongly rely on our capacity to separately estimate the photosynthesis and respiration rates at different scales.

The net ecosystem exchange (NEE) can be continuously measured by eddy correlation techniques at site level. But the gross primary productivity (GPP) is not directly measurable. Indirect approaches have been proposed to estimate the biospheric gross fluxes (GPP and respiration), using for instance difference between night time and daytime NEE measurements (Reichstein et al., 2005) or combining different tracers including stable isotopologues of CO₂ (¹³C and ¹⁸O). However, underlying hypothesis still imposes limitations to these approaches, especially the poor knowledge of the isotopic signatures of different gross fluxes and their temporal variations when using ¹³C and ¹⁸O data. Moreover, extrapolation from local measurements to large scale (i.e., regional to continental scales) usually involves the use of a model which adds on significant uncertainties. There is thus a crucial need to both acquire more GPP related observations and to improve current modeling systems.

The use of a new tracer, carbonyl sulfide (COS), which is currently measured at several atmospheric stations promises to bring new constrain on the gross fluxes. The concept is based on the existence of an absorption of OCS by vegetation, directly linked to that of CO₂ without significant re-emission of OCS.

In this context, my PhD work followed two complementary approaches. In the first approach, isotopic measurements on tree-rings were used to better constrain the inter-annual variations of the photosynthetic fluxes simulated with the ORCHIDEE continental biosphere model. The second approach consisted in using atmospheric measurements of OCS concentrations and in exploring their potential to constrain the current estimates of the GPP in dynamic global vegetation models (DGVM).

Firstly, I used the ORCHIDEE model to simulate the inter-annual and decadal variations of tree-ring width and tree-ring cellulose isotopic composition (considering both carbon and oxygen stable isotopes). All tracers are primarily influenced by the photosynthetic activity, which is itself controlled at first order by physical variations in the environment, such as temperature and hydric stress. I have conducted several simulations at various European sites, subjected to distinct climates (Nordic, Mediterranean, oceanic), for various tree species (boreal oak, pedunculate oak, Scots pine) using reconstructed climate forcings. Model outputs have been compared over 100 years with the measured isotopic signatures and the observed tree-ring

widths. These comparisons, along with sensitivity tests of the simulated variables to key parameters in the model have shown the strengths and weaknesses of the ORCHIDEE model to represent the inter-annual variations of photosynthesis and water use efficiency. This first part of my work has allowed underlining the potential of a combined use of ^{13}C , ^{18}O and tree-ring widths to optimize a continental biosphere model, especially the parameterization of the hydric stress.

Secondly, I have constructed a model of the biogeochemical cycle of OCS in order to (1) establish a new global budget of sources and sinks of this gas and (2) estimate the potential of this new tracer to validate/invalidate the simulated GPP when using current DGVMs. I have conducted a re-estimation of the global oceanic OCS emissions, using a representation of OCS formation and removal processes in the ocean modeled in the NEMO-PISCES model. This new representation leads to a significant re-estimation of the direct oceanic OCS source, reaching 20 times the amount modeled by Kettle et al. (2002) and is in good agreement with the recent estimate of Berry et al. (2013) who used an inverse optimization. The spatial distribution of the oceanic source, as estimated with the NEMO-PISCES model, is largely dominated by tropical and equatorial emissions. This re-estimation of ocean fluxes solved the problem of an important missing source of OCS to compensate the recent strong leaf OCS uptake estimates and indirectly allowed re-equilibrating the global atmospheric budget of OCS.

Thirdly, I reassessed the continental sinks of OCS. For soil uptake, I based its modeling on the hypothesis that OCS and molecular hydrogen deposition velocities are proportional, as supported by the observations of Belviso et al. (2013). For the OCS leaf uptake, I assumed its proportionality to GPP fluxes and used different DGVMs displaying contrasted GPP estimates, along with species-specific OCS-to- CO_2 uptake ratios, based on the recent work of Seibt et al. (2010). This new set of sources and sinks have been transported with the LMDz model, leading to OCS concentrations that capture at first order correctly the main patterns of the observed OCS atmospheric concentrations (measurements from the National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) network.

Finally, I used an inverse optimization scheme of the different OCS source and sink terms, within their current estimated uncertainties, in order to target the best possible representation of the OCS atmospheric concentrations. This optimization effort resulted in a good agreement between the modeled and observed OCS concentrations, with significant improvement of the phase and amplitude of the seasonal variations of the atmospheric OCS levels for most of the tested DGVMs. Moreover, I have shown that if a scenario with low uncertainties is used (10% variation allowed on the initial surface fluxes), then the inverse optimization scheme allows for (1) identifying biases in the OCS atmospheric simulations which underline biases in the current GPP representations and to (2) proposing corrections in terms of phase and amplitude on the GPP fluxes for each DGVM tested. While the current uncertainties remain large on the different processes controlling the OCS fluxes, especially for the leaf uptake, work allowing more precise estimates of the OCS fluxes represents a major improvement in the perspective of obtaining better constraints on gross photosynthetic fluxes.

The two main parts of my PhD have tested the ORCHIDEE biosphere model in an indirect way, in order to diagnose the current problems in its representation of the intensity, the seasonality and the inter-annual variations of the gross photosynthetic fluxes. The effort on the OCS representation can also be easily applied to any other DGVM, for example those used for the IPCC climatic simulations in the recent CMIP5 exercise. Three articles have resulted from my PhD work, respectively, on the tree rings, the oceanic OCS source and the study of the potential of OCS measurements to constrain the GPP of current DGVMs. All three articles are included in the present manuscript.

TABLE DES MATIERES

RESUME
ABSTRACT

CHAPITRE 1: INTRODUCTION GENERALE

1.1 Le cycle du carbone

1.1.1 L'empreinte de la biosphère terrestre

1.1.2 La perturbation anthropique du cycle du carbone

1.1.3 Un contexte actuel de changement climatique

1.1.4 Les échanges de carbone entre biosphère continentale et atmosphère et l'incertitude de leurs estimations

1.1.5 Prédire l'impact du changement climatique sur le cycle du carbone: les modèles couplés simulant le climat global et la multiplication des données de terrain

1.1.6 Utilisation des mesures pour calibrer les modèles globaux dynamiques de végétation (DGVMs)

1.2 Les mesures de cernes d'arbres pour contraindre les processus d'un modèle de biosphère

1.2.1 La représentation actuelle des flux de matière et d'énergie dans les DGVM, la nécessité des calibrations

1.2.2 Observations des largeurs et composition isotopique des cernes d'arbres

1.2.3 Utilisation des largeurs de cernes et des compositions isotopiques pour contraindre un modèle de végétation

1.3 Les mesures atmosphériques de COS: une nouvelle contrainte sur les flux photosynthétiques

1.3.1 Le cycle du sulfure de carbone atmosphérique

1.3.2 Potentiel des mesures de COS pour contraindre la photosynthèse

1.3.3 Objectifs de mon travail. Outils développés et mis en œuvre

CHAPITRE 2 : MESURES DE LA LARGEUR ET DES ISOTOPES DES CERNES D'ARBRES POUR CONTRAINDRE LE MODELE DE BIOSPHERE CONTINENTALE ORCHIDEE

2.1 Objectifs de l'étude : évaluer et contraindre le modèle ORCHIDEE

2.2 Le modèle ORCHIDEE

2.2.1 Présentation générale

2.2.2 Modules principaux

2.2.3 Préparation des simulations

2.2.4 Hydrologie du sol

2.2.5 ORCHIDEE-FM, un module permettant de représenter de manière réaliste les largeurs de cernes et la composition en ^{13}C de la cellulose

2.2.6 ORCHIDEE-O18, un module permettant de représenter la composition en ^{18}O de la cellulose

2.3 Observations: largeur et isotopes de la cellulose des cernes d'arbres

2.4 Evaluation du modèle ORCHIDEE avec les mesures de largeurs et isotopiques de cernes

2.4.1 Objectifs et résumé de l'étude

2.4.2 Article

2.5 Compléments: prise en compte de l'auto-corrélation des signaux observées

CHAPITRE 3 : BILAN ATMOSPHERIQUE DU COS ET CONTRAINTE POTENTIELLE SUR LES FLUX BRUTS BIOSPHERIQUES

3.1 Introduction

3.2 Re-évaluation des sources et puits de COS

3.2.1 Emissions directe et indirecte d'origine marine

3.2.2 Absorption par les végétaux

3.2.3 Flux liés aux sols

3.2.4 Autres composantes du budget global du COS

3.3 Modélisation du cycle biogéochimique du COS: les échanges océan-atmosphère

3.3.1 Résumé de l'article

3.3.2 Article

3.4 Un nouveau bilan de COS atmosphérique: Evaluation d'un ensemble de modèles de flux de COS et contraintes potentielles sur les flux bruts biosphériques

3.4.1 Objectifs et résumé de l'étude

3.4.2 Article

CHAPITRE 4: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

4.1 Vers une optimisation des paramètres d'ORCHIDEE, bilan et perspectives

4.1.1 Bilan des travaux de thèse

4.1.2 Perspectives d'améliorations

4.2 Contraindre les flux de GPP à l'aide du COS atmosphérique.

4.2.1 Bilan des travaux de thèse

4.2.2 Valorisation directe des mesures de flux et de concentrations atmosphériques de COS

4.2.3 Améliorations futures proposées pour ces travaux

4.2.4 Principe d'une optimisation conjointe du COS, du CO₂ et des traceurs des cernes d'arbres

CHAPITRE 5: REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE 1: INTRODUCTION GENERALE

1.1 Le cycle du carbone

Le cycle biogéochimique du carbone est défini comme l'ensemble des processus de transport et de transformations cycliques du carbone entre les grands réservoirs de la Terre (la lithosphère, l'hydrosphère, la biosphère (marine et continentale) et l'atmosphère, Figure 1.1). Dans la représentation actuelle du cycle du carbone, on estime que le contenu des réservoirs est respectivement de 800 GtC pour l'atmosphère, 37 000 GtC pour l'océan et 2850 GtC pour la biosphère. Les transferts de carbone sont, eux, estimés à 90 GtC an⁻¹ entre l'océan et l'atmosphère, et d'environ 120 GtC an⁻¹ entre la végétation et l'atmosphère (Fig. 1.1). Notons que cela correspond à des échanges bruts opérant dans les deux sens tandis que le flux net entre ces réservoirs est pratiquement deux ordres de grandeur plus faible.

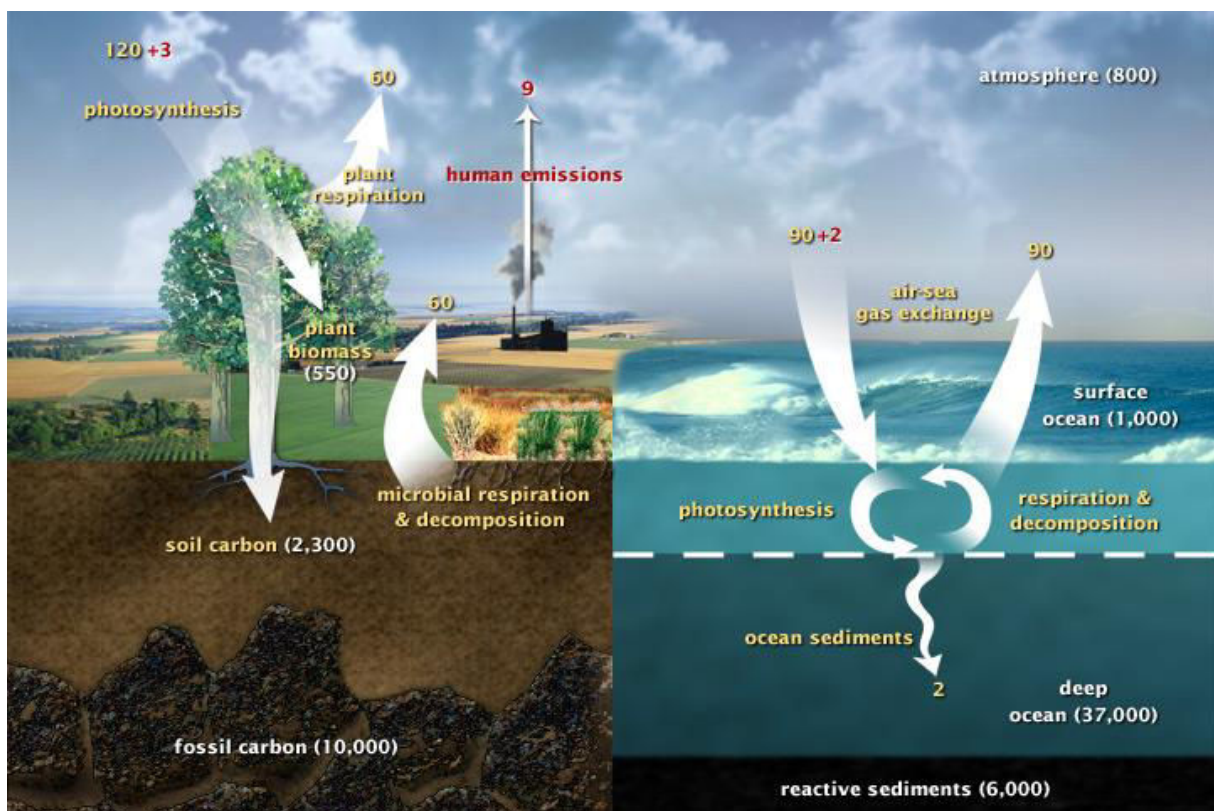


Figure 1.1 : représentation simplifiée du cycle du carbone anthropique dans les années 2000. Les nombres entre parenthèses indiquent les Gt de carbone stockées. Les flux en jaune représentent les flux naturels annuels (en GtC), alors que les flux en rouge décrivent les émissions anthropiques et leur répartition supposée dans les différents réservoirs (diagramme adapté, tiré de genomiscience.energy.gov/carboncycle).

La nature même de ces réservoirs explique les grandes différences de vitesses de transfert au sein du cycle

du carbone. Aux échelles de temps « courtes » qui nous intéressent dans cette thèse (i.e. moins d'un millier d'années), les échanges se font donc principalement entre l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère et principalement sous forme de dioxyde de carbone (CO_2).

Les échanges de CO_2 entre atmosphère et océans, hormis lors des événements « El Nino », sont supposés varier de manière moins importante que ne peuvent varier les échanges de CO_2 entre l'atmosphère et la biosphère continentale. De plus, la séquestration de CO_2 par les océans est le fait du mélange des eaux de surface (où le CO_2 est dissous rapidement) avec les eaux profondes. De ce fait, le stockage de CO_2 par les océans se fait sur une échelle de temps de quelques années, bien moins rapidement que ce que réalise la biosphère continentale.

Notons que les émissions de carbone sous forme de méthane (CH_4), de monoxyde de carbone, etc... sont également prises en compte. Elles représentent environ 2 GtC an^{-1} , et s'intègrent dans le cycle global du carbone (Fig. 1.1) après leur oxydation en CO_2 dans l'atmosphère.

Au premier ordre, on estime que les flux bruts échangés entre deux réservoirs se compensent annuellement, conduisant à un flux net quasiment nul entre les trois réservoirs d'intérêt pour nous. Conformément au bilan présenté dans la figure 1.1, plus de la moitié des rejets de CO_2 issus de l'activité anthropique chaque année (9 GtC an^{-1}) sont réabsorbés par l'océan (2 GtC an^{-1}) et la biosphère (3 GtC an^{-1}), et seulement 4 GtC an^{-1} environ s'accumulent dans l'atmosphère.

1.1.1 L'empreinte de la biosphère terrestre

Le rôle de la biosphère dans l'absorption du CO_2 atmosphérique peut être en partie exploré grâce à l'observation des variations saisonnières des teneurs en CO_2 atmosphérique (Fig. 1.2).

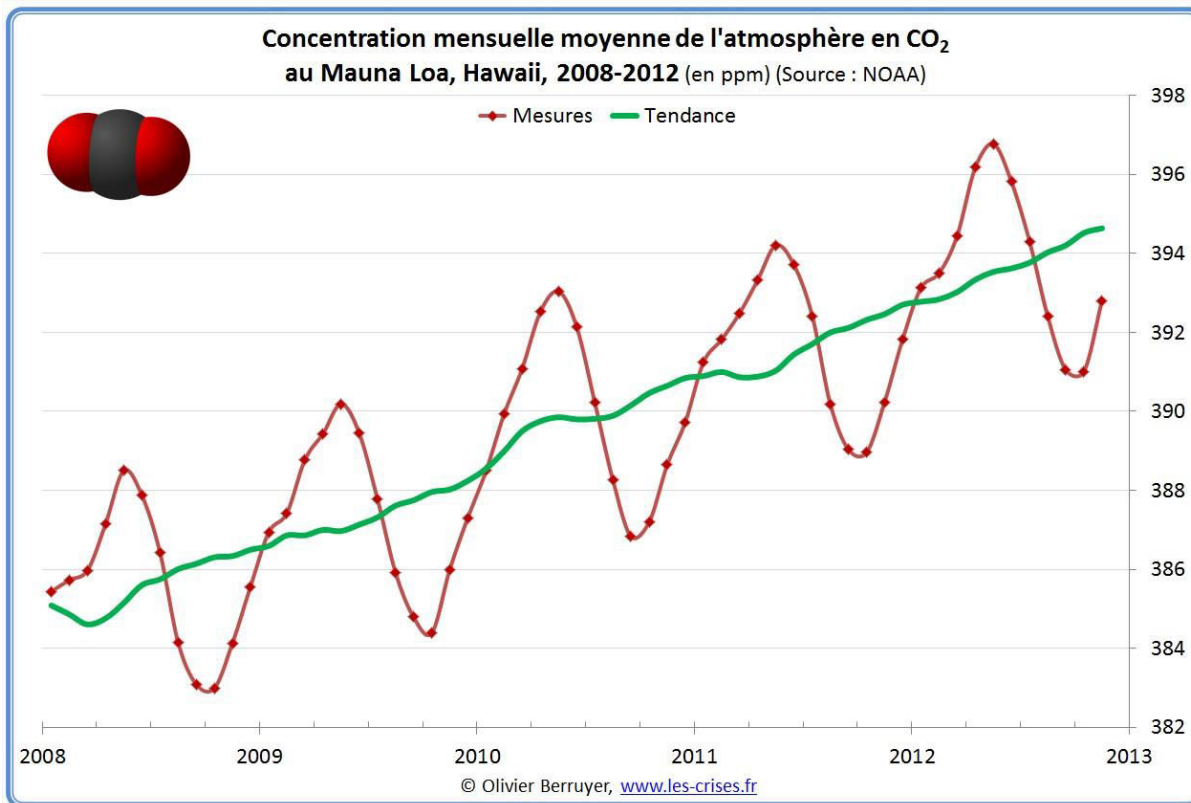


Figure 1.2 : Cycle saisonnier du CO₂ tel que mesuré à la station de Mauna Loa (en rouge, chaque point est une moyenne mensuelle). La tendance de fond est indiquée en vert.

La station de Mauna Loa où a été mesurée cette série temporelle est située dans le Pacifique Nord, et est supposée intégrer l'ensemble des flux d'émission et d'absorption de l'Hémisphère Nord. On observe un cycle saisonnier clair qui traduit notamment l'évolution saisonnière de l'activité de la biosphère continentale. Les échanges entre la biosphère et l'atmosphère sont largement dépendant de la disponibilité du CO₂, des conditions climatiques et du cycle de vie des plantes. De ce fait, l'absorption de CO₂ par les plantes est maximale dans l'hémisphère Nord en été, lorsque les plantes sont en croissance et que la photosynthèse, favorisée par la lumière, domine sur la respiration. Par la suite, on notera « GPP », pour « gross primary production » en anglais, ce flux brut d'absorption de CO₂ par les plantes, lié à la photosynthèse.

Ce cycle se traduit par la baisse de concentration atmosphérique en CO₂ observée au printemps et en été. A la fin de l'été, la concentration en CO₂ atmosphérique est au plus bas annuel, mais augmente pendant l'automne et l'hiver, alors que l'activité photosynthétique est réduite et que la végétation rejette une partie du CO₂ absorbé (respiration hétérotrophe et autotrophe). En hiver, dans l'hémisphère Nord, la situation est inversée et l'on observe donc une augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique.

Pour toutes ces raisons, la biosphère continentale est associée aux processus majeurs d'échanges de CO₂ avec l'atmosphère aux échelles de temps courtes qui nous intéressent dans cette thèse. Dès lors, on comprend aisément que la compréhension et la quantification du stockage possible du CO₂ atmosphérique par la biosphère continentale est un élément capital dans la compréhension et la prédiction de la dynamique du cycle du carbone global. Dans un contexte de changement climatique où l'augmentation de la fréquence

des événements climatiques extrêmes est attendue (rapports du GIEC), la perturbation des échanges de CO₂ entre atmosphère et biosphère devient notamment un point crucial dans l'estimation de ce stockage. En effet, un événement tel que la sécheresse et la vague de chaleur de 2003 en Europe de l'Ouest serait responsable d'une absorption moindre de CO₂ par la biosphère, liée principalement à une réduction de la GPP et possiblement à une augmentation des rejets de CO₂ par les plantes lors de la respiration (Ciais et al., 2005).

La présence de la biosphère continentale modifie significativement les bilans hydriques sur les surfaces terrestres. Par l'évapotranspiration importante qu'elle réalise, la biosphère continentale contribue directement à modifier le cycle de l'eau sur les continents et donc de manière importante les transferts d'énergie. Or, ces flux d'énergie depuis la surface de la Terre sont importants, et apportent en moyenne globale annuelle deux fois plus d'énergie aux couches de surface de l'atmosphère que celles-ci n'en récupèrent en absorbant les radiations du visible du rayonnement incident net.

Les variations climatiques (ensoleillement, humidité relative, événements extrêmes, etc) et la variabilité des espèces végétales ainsi que la variation saisonnière de ce couvert (modifiant par exemple l'albédo de la surface) et l'hétérogénéité des types de sols accentuent les différences de distributions spatiale et temporelle d'énergie et de flux d'eaux dans l'atmosphère. Ces hétérogénéités accentuent directement les gradients de température, de pression et d'humidité relative dans l'atmosphère, et sont donc en partie responsables de la circulation atmosphérique. On rappelle que ces mêmes variations climatiques sont également à l'origine de la variation des flux de CO₂ à la surface, échangés avec l'atmosphère.

Le flux de chaleur latente est également influencé par l'intensité de l'évapotranspiration des plantes. Ce flux d'évapotranspiration est lui-même lié au degré d'ouverture des stomates, ces orifices situés sur l'épiderme des feuilles qui permettent les échanges de gaz entre les feuilles et l'atmosphère. Or, le CO₂ est l'un de ces gaz échangés; sa concentration atmosphérique influence donc aussi indirectement l'ouverture stomatique des feuilles, complexifiant encore un peu plus la relation entre toutes ces composantes du climat, et plaçant résolument la biosphère continentale au carrefour des interactions entre flux de matière et transferts d'énergies.

1.1.2 La perturbation anthropique du cycle du carbone

Le climat actuel sur Terre, avec une température moyenne avoisinant les 15°C, est en grande partie expliqué par le phénomène « d'effet de serre ». Sans ce phénomène, la température moyenne approcherait les -18°C (Hansel et al., 1981) et empêcherait le développement de la vie telle que nous la connaissons actuellement. La Terre reçoit la majeure partie de son énergie de la part du soleil, et, selon la théorie du corps noir (loi de Stefan-Boltzmann), en réémet une partie sous forme de rayonnement infra-rouge. La présence de certains gaz trace (moins de 1% du volume de l'atmosphère) capables de capter ces rayonnements et de les réémettre (vers le sol, notamment), ainsi que la présence de nuages, expliquent l'effet de serre. En parallèle, la réémission du rayonnement infra-rouge dans toutes les directions a également tendance à homogénéiser la

température de surface.

Le CO₂ est l'un de ces gaz à effet de serre principal, avec l'eau et le méthane, et contribue ainsi significativement au maintien d'une température plus élevée et plus homogène à la surface de la Terre. La vapeur d'eau présente le spectre d'absorption le plus dense et la concentration la plus élevée dans l'atmosphère et reste donc le contributeur principal à l'effet de serre, avec 60% de l'effet qui lui est attribué. Le CO₂ en revanche a un rôle particulier, de par le fait qu'il soit le seul élément de concentration significative à présenter des bandes d'absorption à 4.25 et 14.99 μ m dans l'infrarouge, complétant ainsi la gamme d'absorption. On lui attribue actuellement 19 à 24% de l'effet de serre (Schmidt et al., 2010). On peut également noter que le temps de résidence dans l'atmosphère est bien plus faible pour la vapeur d'eau (qui précipite en pluie au bout de quelques jours) que pour le CO₂, qui peut subsister des décennies (Jacobson, 2005). De ce fait, une perturbation ponctuelle de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère pourra avoir des conséquences à très long terme sur le climat, et cela justifie l'intérêt croissant de la communauté à comprendre et quantifier les étapes majeures dans le cycle du carbone.

1.1.3 Un contexte actuel de changement climatique

Cependant, comprendre et quantifier les étapes majeures dans le cycle du carbone est rendu difficile car la teneur atmosphérique en CO₂ augmente sans interruption. Cette augmentation est liée de manière « extrêmement probable » (terme utilisé dans le rapport du GIEC) à la combustion de ressources fossiles par les Hommes via la consommation de combustibles fossiles. Cette combustion entraîne la libération de 6.3 gigatonnes de carbone par an (GtC/an) entre 1990 et 2000 (rapport GIEC 2013), et actuellement environ 9 GtC/an. L'augmentation de la teneur en CO₂ est estimée à presque 40% en 2 siècles, dépassant pour la première fois la valeur de 400 parties par million (ppm) en 2013 au site de mesure de Mauna Loa (Fig. 1.2) (rapport du GIEC (Groupement d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) et données de la NOAA), par rapport aux 285ppm mesurés en 1750 (Trenberth et al., 2007).

L'augmentation des activités consommatrices d'énergies fossiles voit ses effets accentués par l'importance de la déforestation, notamment dans les zones tropicales. L'étude de Prentice et al. (2001) estime ainsi que sur la décennie 1980-1990, ce sont entre 0.6 et 2.5 Gigatonnes de Carbone par an qui ont été réémis vers l'atmosphère.

Cette augmentation de CO₂ atmosphérique s'accompagne d'une perturbation significative du bilan radiatif et de l'effet de serre, et a une conséquence déjà visible sur la température de surface sur Terre, qui est estimée avoir grimpé de 0.6 +/- 0.2°C (rapport du GIEC).

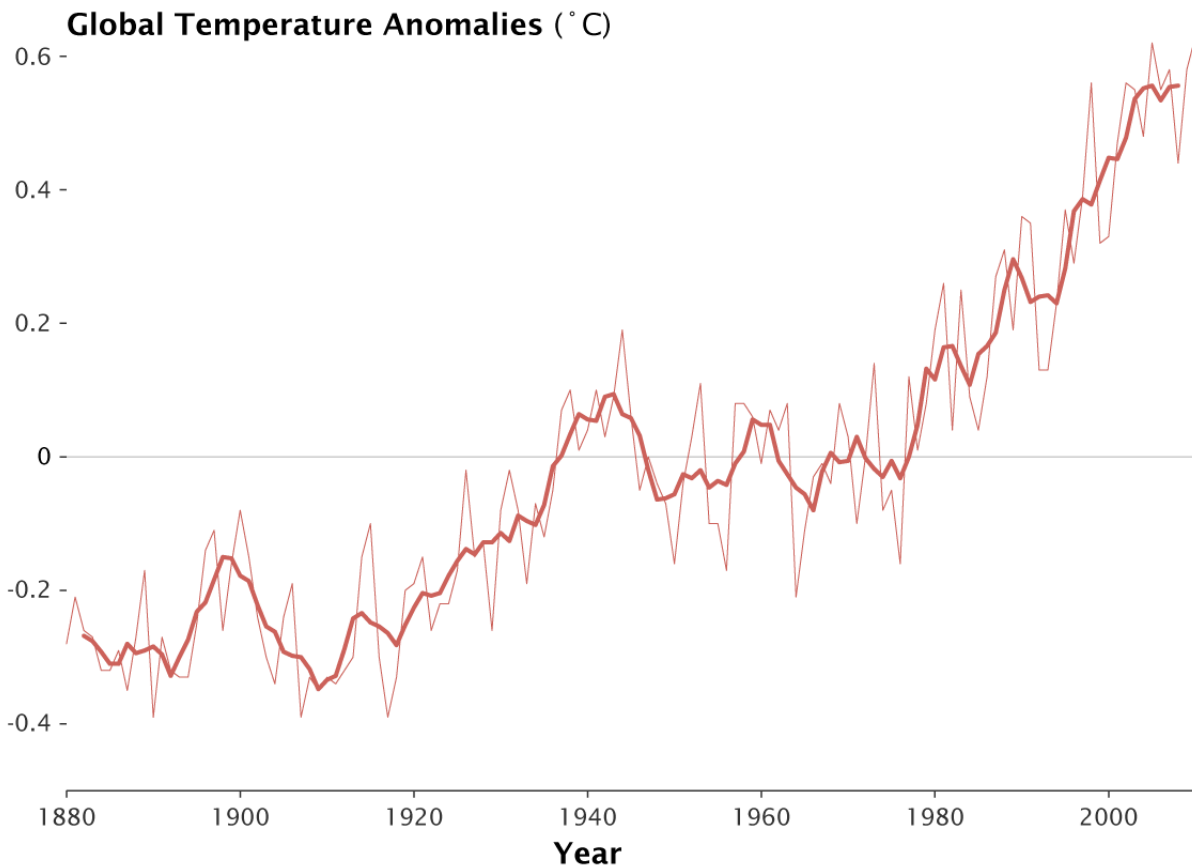


Figure 1.3 : écart de la moyenne de température globale par rapport à la moyenne de la période 1951-1980)(trait fin). En gras : moyenne glissante sur 5 ans. Source: rapport du GIEC

Cette hausse des températures est plus importante aux hautes latitudes, et s'accompagne d'un effet indirect de réduction de la couverture neigeuse (-11.7% par décennie entre 1967 et 2012), de l'épaisseur de la glace marine Antarctique (-40% depuis 30ans) ainsi que de sa superficie (-12.5% depuis 1979).

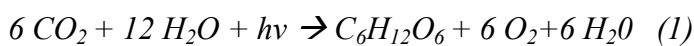
Outre cette tendance largement haussière des températures, les experts du GIEC (rapport de 2013) estiment que ce réchauffement s'accompagnera d'une exagération des contrastes déjà existants. On devrait ainsi voir les régions humides recevoir encore plus de pluies et les régions les plus sèches en recevoir encore moins. Les experts s'attendent également à ce que le réchauffement global s'accompagne d'évènements météorologiques plus intenses mais surtout plus fréquents (sécheresses, pluies diluviennes, ouragans plus fréquents (débat)).

Au vu de l'influence de ces évènements extrêmes sur les capacités d'absorption et l'intensité de la respiration des écosystèmes terrestres, il est important de mieux quantifier la sensibilité des flux bruts liés à la photosynthèse et à la respiration, par rapport à ces évènements afin de mieux estimer le rôle futur que pourra jouer la végétation dans le stockage du CO₂ atmosphérique.

1.1.4 Les échanges de carbone entre biosphère continentale et atmosphère et l'incertitude de leurs estimations

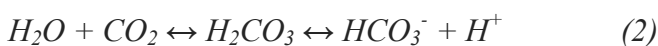
Nous présentons ici très succinctement les processus majeurs d'échanges de matières et d'énergie entre la biosphère continentale et l'atmosphère, car ceux-ci seront détaillés plus en détails dans le chapitre 2 de ma thèse. Le choix des représentations actuelles de ces processus dans les modèles de biosphère est indiqué, ainsi que les points d'améliorations possibles.

Le CO₂ est principalement absorbé de l'atmosphère vers la biosphère continentale lors du processus de photosynthèse. Ce processus, comme indiqué précédemment, détermine largement la teneur en CO₂ atmosphérique aux échelles de temps qui nous intéressent dans cette thèse (saison, décennie). De manière très simplifiée, la photosynthèse consomme du CO₂, de l'eau et de la lumière (notée $h\nu$), pour fabriquer des glucides, selon l'équation (1) (les étapes intermédiaires ont été ignorées):



Le flux brut de photosynthèse, au cours duquel est incorporé et hydraté le CO₂, est appelé productivité primaire brute (GPP, pour « gross primary production » en anglais). Une estimation selon Beer et al. (2010) évalue à 120 GtC an⁻¹ la GPP globale, mais ce chiffre est très incertain, et est l'objet de notre attention dans ce travail.

Cependant, la première étape de cette assimilation consiste en une hydratation du CO₂ par une enzyme, l'anhydrase carbonique, selon une équation réversible:



Le CO₂ diffuse donc depuis l'atmosphère vers l'intérieur des feuilles au travers d'orifices, les stomates, et s'hydrate, avant d'être ensuite réduit au niveau des chloroplastes sous forme de chaînes carbonée. Une partie de ce CO₂ peut aussi se déhydrater et être réémis vers l'atmosphère.

De plus, une partie du CO₂ assimilé est rejeté lors de la consommation de glucides par la plante pour l'entretien de ses tissus végétaux. Ainsi, seule une fraction des glucides formés est utilisée pour former de nouveaux tissus (tronc, racine, branche, feuille), séquestrant ainsi du carbone. Environ la moitié du carbone photosynthétisé est consommée par la plante pour sa croissance propre et sa maintenance, mais encore une fois, ce chiffre est largement incertain. La production primaire nette (NPP en anglais pour net primary production) est la différence entre la productivité primaire brute et cette respiration autotrophe.

La part de carbone séquestrée est cependant vouée à la sénescence (chute des feuilles, des branches, et vieillissement de l'arbre). Ainsi les tissus végétaux morts seront majoritairement décomposés dans la litière, puis stabilisés dans le sol par les bactéries et la faune microbienne (humification).

Au final, les processus de respiration des plantes (respiration autotrophe, qui libère de l'énergie pour l'entretien et le renouvellement des cellules), ainsi que la respiration d'organismes ayant consommé ces

plantes (hétérotrophe) et les feux consommant ces plantes réémettent le carbone assimilé par les plantes, mais selon un taux largement incertain (s'étalant sur des décennies) et dont la sensibilité aux fluctuations climatiques est encore mal connue.

A l'échelle globale, ce sont environ 1.4 GtC des émissions anthropiques de CO₂ qui seraient absorbées tous les ans par la végétation, soit ¼ des émissions annuelles. Cependant, ce chiffre n'est connu qu'avec une précision toute relative (jusqu'à 50% d'erreur sur la valeur) et les variations interannuelles de l'intensité et la distribution spatiale de ce puits de CO₂ sont très variables (Bousquet et al., 2000). Plusieurs études ont suggéré que les différents facteurs climatiques ont diminué certains puits de carbone biosphérique (Piao et al., 2008; Zhao and Running, 2010; Pan et al., 2011) et océanique (Le Quéré et al., 2007; Schuster et al., 2007; Le Quéré et al., 2010; McKinley et al., 2011). Dans le même temps, d'autres études ont conclu que l'amplitude de ces puits à l'échelle du globe a augmenté avec la croissance des émissions fossiles (Knorr, 2009; Gloor et al., 2010; Sarmiento et al., 2010; Beaulieu et al., 2012), de part l'effet fertilisant du CO₂ atmosphérique sur la photosynthèse (l'équation 1 est en partie limitée par la disponibilité en substrat, CO₂). Au final, l'échange net de carbone entre l'atmosphère et l'écosystème (NEE, pour « Net ecosystem exchange » en anglais) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$NEE = Ra + Rh - GPP \quad (3)$$

où *Ra* représente la respiration autotrophe, *Rh* la respiration hétérotrophe et *GPP* la productivité primaire brute. L'atmosphère est ici prise en référence, et le flux sera négatif dans le cas d'un écosystème puits net de carbone.

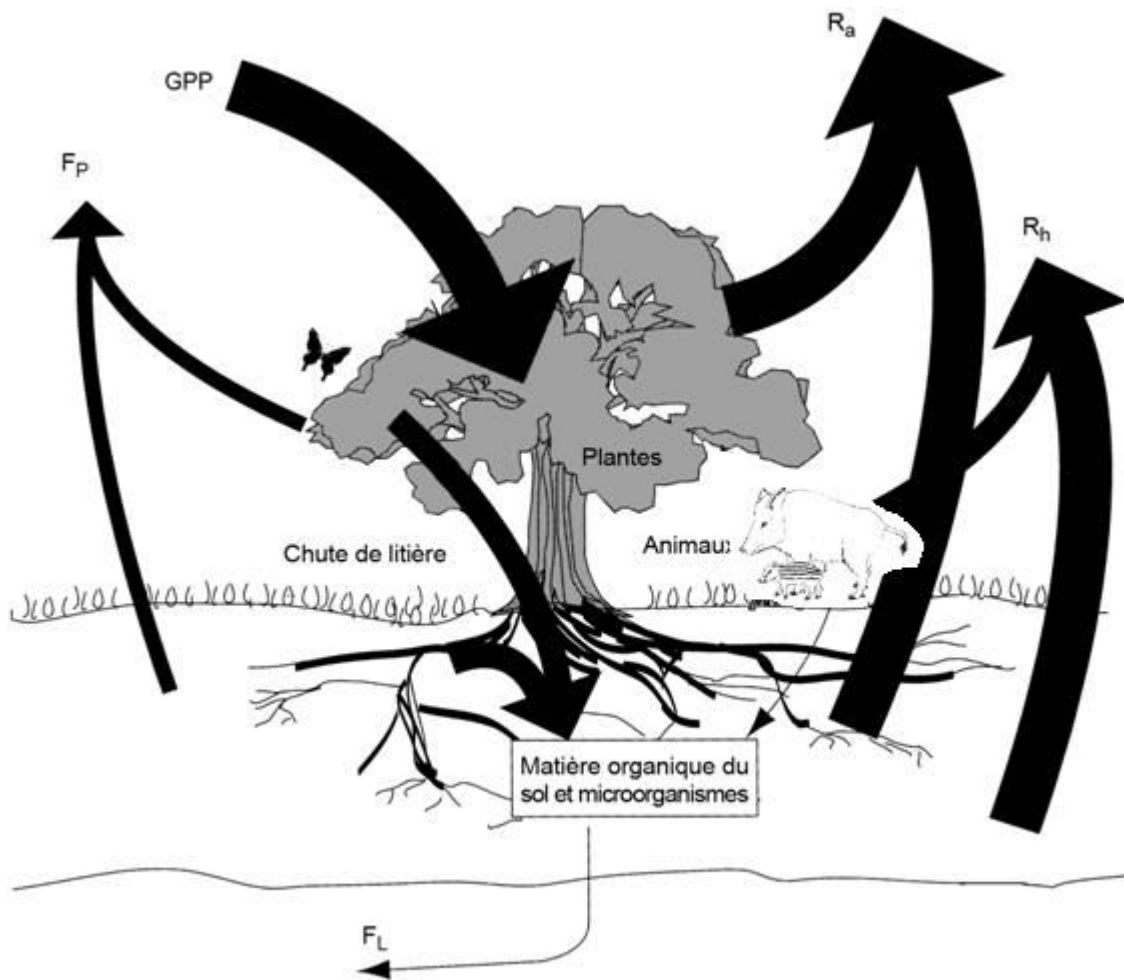


Figure 1.4 : Schéma représentant le flux brut d'assimilation lors de la photosynthèse (GPP), ainsi que les flux de respiration autotrophe (R_a , aérien et par les racines) et hétérotrophe (R_h , par les animaux et les micro-organismes du sol), ainsi que le flux de ré-émission de CO_2 par combustion (F_p). Dessin adapté de Cahpin et al. (2002), sur le site de l'andra.fr.

Nous avons donc vu jusqu'ici à quel point la biosphère continentale est au centre des échanges de matières et des transferts d'énergie. La biosphère continentale joue un rôle important dans le cycle « rapide » du carbone, aux échelles intra- et interannuelles, en absorbant en grandes quantités du CO_2 atmosphérique. De plus, nous savons que la quantification de cette influence reste encore très incertaine, d'autant plus que les activités anthropiques perturbent depuis peu et de manière inédite ce cycle, à la fois par des apports de quantités très importantes de CO_2 vers l'atmosphère qui ont significativement augmenté l'effet de serre et à la fois par des modifications des écosystèmes (déforestations à grande échelle, ...). La biosphère joue parallèlement un rôle tampon primordial limitant cette augmentation de CO_2 atmosphérique, en réabsorbant un quart des quantités émises, en plus de jouer un rôle essentiel dans les bilans hydrique et énergétique des surfaces continentales.

Dans ce contexte, l'utilisation de modèles mécanistes représentant la végétation permet d'évaluer les hypothèses sur le fonctionnement des plantes, en particulier sur les processus éco-physiologiques supposés

déterminer le comportement de la biosphère vis-à-vis du climat et de son interaction avec le cycle du carbone. De plus, ces modèles sont des outils cruciaux pour pouvoir prédire l'évolution future du bilan de carbone atmosphérique, de l'effet de serre et donc du climat.

1.1.5 Prédire l'impact du changement climatique sur le cycle du carbone: les modèles couplés simulant le climat global et la multiplication des données de terrain

Le monde scientifique cherche actuellement à fournir des scénarii anticipant le comportement futur du cycle du carbone, et les conséquences possibles d'une poursuite de l'augmentation de sa teneur dans l'atmosphère. Le scénario souvent retenu pour tester les conséquences consiste à doubler la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. La représentation tridimensionnelle du CO₂ dans l'atmosphère est simplifiée par l'utilisation de modèles globaux de circulations (GCM, pour General Circulation Model), qui permettent d'explicitier à la fois les transferts de matière (dans l'atmosphère, l'océan) et d'énergies (flux radiatifs et de chaleur, notamment, en présentant les relations explicites de thermodynamique).

Le couplage entre ces différents modèles est réalisé grâce aux modèles de transport atmosphérique. De plus, actuellement, la chimie des principaux gaz à effet de serre est prise en compte dans les modèles de transport atmosphérique. Certains processus biologiques ont également été inclus, afin de pouvoir rendre compte d'une modification de comportement des écosystèmes dans un contexte de changement climatique. L'apport de cet outil est capital dans le cadre d'une confrontation directe entre les simulations obtenues grâce aux processus paramétriques implémentés dans le modèle et les données expérimentales récoltées sur le terrain. La confrontation avec les données présentes et passées est un pas important vers un apport prédictif pour les scénarii futurs. On notera qu'à l'heure actuelle, les modèles de biosphère intègrent également pour la plupart des processus biogéochimiques (souvent mécanistes) pouvant affecter le cycle du carbone pour un écosystème. Il peut s'agir des relations entre la photosynthèse et la lumière, la température, l'humidité relative, etc. C'est cette composante qui gère actuellement la représentation de l'évolution du stockage de carbone par un écosystème et les flux de CO₂ entre biosphère et atmosphère.

Cet apport prédictif doit cependant être nuancé par le fait qu'un tel modèle ne peut pas être validé, puisque la représentation des processus qui est faite est basée sur des hypothèses, et qu'on ne peut donc considérer la représentation valable que tant qu'une observation n'est pas venue infirmer le résultat. Objectivement, nous devons donc souligner que notre compréhension des équations régissant le climat sur Terre n'est pas aboutie, même si les différents modèles numériques de représentation du climat utilisés par le GIEC lors du dernier exercice ont montré une convergence certaine vers les données issues de mesures et/ou de reconstructions (températures, précipitations...) obtenues à la fois sur le dernier siècle ou sur des périodes anciennes telles que le dernier maximum glaciaire (il y a 21 000 ans ; Randall et al., 2007). C'est sur cette base que les derniers rapports du GIEC ont jugé comme « extrêmement probable » (>99% de probabilité) le lien entre

l'augmentation de la teneur de gaz à effet de serre (du CO₂ en particulier) et l'augmentation significative de la température à la surface de la Terre.

La confrontation des résultats de modèles avec les données de terrain et les mesures atmosphérique est favorisée par la densification spatiale et temporelle des réseaux de mesures directes (concentrations de CO₂) et indirectes (mesures de températures, etc...). Des réseaux européens (ICOS ecosystems) et mondiaux (tels que FLUXNET) offrent un accès à des mesures quasi-continues des échanges nets de CO₂ (NEE), de vapeur d'eau, de flux de chaleur latente, etc. Ces réseaux sont distribués sur les 5 continents, fournissant des informations dans des environnements différents, incluant des essences végétales et des conditions climatiques variées.

Si le flux net échangé par un écosystème (NEE) a été mesuré en continu dans plusieurs expériences par la technique « des corrélations turbulentes », la productivité primaire brute (GPP), elle, reste non mesurable directement.

De ce fait, des estimations indirectes des flux bruts de photosynthèse (GPP et respiration) sont nécessaires, tels que ceux utilisant les isotopologues* stables du CO₂ (¹³C et ¹⁸O) et, plus récemment, la mesure de l'oxysulfure de carbone dans l'atmosphère (COS). Ces approches combinées doivent permettre de disposer de contraintes indirectes complémentaires sur les flux bruts de photosynthèse.

**Une espèce isotopique, ou isotopologue (ou « isotope » par abus de langage) est une molécule plus lourde que la molécule la plus abondante. Par exemple, H₂¹⁸O est un isotope de H₂¹⁶O et ¹³CO₂ est un isotope de ¹²CO₂.*

1.1.6 Utilisation des mesures pour calibrer les modèles globaux dynamiques de végétation (DGVMs)

L'utilisation de modèles dynamique de végétation (DGVM, de l'anglais « Dynamic global vegetation model ») est pertinente dans l'optique de mieux estimer les flux brut et net de photosynthèse et d'étudier leur sensibilité aux variations du climat et à la fréquence des extrêmes climatiques. Ces études sont en particulier capitales dans la prédiction des capacités futures de stockage de CO₂ dans le cadre d'un changement de climat. Une présentation plus détaillée des représentations du cycle du carbone dans les DGVMs actuels est fournie dans la **section 1.2**.

La confrontation directe des résultats de simulation avec les observations offre un important potentiel pour contraindre et améliorer rétroactivement les représentations paramétriques actuelles de la biosphère. Ma thèse se fonde sur ce principe pour proposer des pistes en partie nouvelles pour optimiser des paramètres-clé des modèles de biosphère et/ou proposer des améliorations conceptuelles pour représenter certains processus. Pour atteindre ce but, nous avons considéré l'information contenue dans les mesures isotopiques et l'information fournie par la confrontation entre concentrations atmosphériques observées et concentrations modélisées d'oxysulfure de carbone (COS) en liaison direct avec le flux échangé entre les plantes et l'atmosphère lors de la photosynthèse.

Dans ce contexte, lors de ma thèse, j'ai exploré les deux types d'approches mentionnés. Les 2 sections suivantes de ce chapitre introductif présentent les 2 approches investiguées pour améliorer les outils numériques de représentation des flux bruts de photosynthèse.

La première approche est une approche directe, se basant sur l'utilisation des isotopes de l'eau (¹⁸O) et du carbone (¹³C) mesurés dans les cernes d'arbre. Nous comparons des résultats de simulations obtenus avec le modèle global dynamique de végétation ORCHIDEE avec des données expérimentales collectées sur divers sites forestiers. Nous montrerons le potentiel de cette confrontation pour obtenir des informations sur les équations paramétriques décrivant les fonctions de stress hydrique du DGVM ORCHIDEE, et le potentiel d'optimisation des paramètres du modèle, offert par les mesures dendrochronologiques (mesures des cernes d'arbres : largeur, et composition isotopique).

La deuxième approche utilise des mesures aux stations atmosphériques de teneurs en oxysulfure de carbone (COS) afin d'optimiser la représentation du puits de COS par la végétation. Sous l'hypothèse (détaillée dans la partie correspondante), que le COS est absorbé par la végétation de manière proportionnelle au flux brut de photosynthèse, nous verrons comment cette seconde approche nous renseigne et permet de corriger les représentations actuelles des flux de photosynthèse dans différents DGVM, malgré les incertitudes actuelles sur les processus contrôlant les flux de COS à la surface.

1.2 Les mesures de cernes d'arbres pour contraindre les processus d'un modèle de biosphère

L'intérêt actuel est fort pour améliorer notre compréhension, notre estimation et notre représentation des flux bruts et nets de CO₂ entre biosphère et atmosphère, afin de mieux prévoir le potentiel de stockage du carbone par la biosphère et les facteurs l'influençant, notamment climatiques. Comme les mesures des flux de CO₂ des écosystèmes ne permettent qu'un accès à des estimations de flux nets, notre connaissance des flux bruts repose sur des approches indirectes.

Une méthode indirecte pour améliorer notre représentation des flux bruts de photosynthèse consiste, comme présenté dans cette section, à utiliser des modèles dynamiques globaux de végétations, et à comparer les simulations de compositions isotopiques des cernes d'arbres (¹³C et ¹⁸O dans notre cas), ainsi que leur largeur, aux observations de terrain. Ces traceurs sont en effet des témoins indirects de l'intensité de l'activité photosynthétiques, et la comparaison entre simulation et observation permettra d'estimer avec quelle précision un modèle de végétation capture les variations d'activité photosynthétique.

Il convient aussi de noter que ce travail correspond à la suite de mon travail de master, durant lequel j'ai introduit en partie la modélisation des isotopes du ¹³C dans ORCHIDEE et réalisé des simulations sur sites. Ce travail représente un investissement important sur le modèle ORCHIDEE mais n'a pas été complètement abouti (un article est en cours de publication seulement), sachant que le l'utilisation du traceur COS (section 1.3) représente la plus grande partie de ma recherche pour cette thèse.

1.2.1 La représentation actuelle des flux de matière et d'énergie dans les DGVM, la nécessité des calibrations

L'approche modélisatrice telle que nous l'entendons cherche dans notre cas à reproduire le fonctionnement de la biosphère continentale à partir de lois physiques déterminées expérimentalement. Ces modèles présentent le double intérêt de pouvoir 1) tester des hypothèses sur des relations paramétriques et 2) extrapoler spatialement et temporellement les résultats (e.g. une estimation de flux de carbone globale), grâce à des relations paramétriques obtenues en des points de mesures discrets.

Le DGVM que nous utiliserons dans cette approche comparative sur site est le modèle ORCHIDEE (Krinner et al., 2005). ORCHIDEE est un modèle de type SVAT (modèle de transfert entre sol, végétation et atmosphère) incluant une description des échanges de carbone, dont l'un des atouts est de pouvoir être facilement couplé à un modèle général de circulation (GCM) afin de modéliser l'interaction entre processus biosphériques et système climatique. ORCHIDEE intègre une description des bilans hydriques (évapotranspiration et contenu en eau du sol), des processus de transferts énergétiques (flux de chaleur

sensible et latente, température de surface) et des échanges de carbone dans le continuum sol-plante-atmosphère.

Le modèle ORCHIDEE est un modèle dynamique car il inclut une carte de représentation spatiale et temporelle des espèces, et gère la représentation de la compétition entre ces espèces. Le terme DGVM inclut aussi bien souvent les modèles capables de représenter l'impact des feux de biomasse, la mortalité des arbres et les perturbations anthropiques (agriculture, etc.). ORCHIDEE inclut au final à la fois des processus biogéochimiques, biophysiques et biogéographiques, et permet ainsi de représenter les flux de CO₂, d'eau et d'énergie qui sont échangés avec l'atmosphère, ainsi que l'évolution des différents réservoirs de carbone de la biosphère (biomasse, litière, sol).

Notre connaissance actuelle reste encore très limitée pour certaines lois biophysiques, comme, par exemple, la mesure et la modélisation de la respiration hétérotrophe. En effet, les mesures in situ restent très difficilement réalisables sans perturber le milieu (Cheng et al., 1999). La communauté est également consciente des difficultés de représentation de l'indice de surface foliaire (LAI) et de son évolution saisonnière, or, une majorité de processus, notamment influençant l'intensité de la photosynthèse, est liée directement ou indirectement à ce LAI. De plus, si l'un des atouts d'un modèle comme ORCHIDEE est de pouvoir extrapoler les résultats spatialement sur de grandes surfaces, cela engendre parallèlement un problème de dépendance pour nombre de ses paramètres aux types de sol et/ou de l'espèce végétale considérée. Enfin, les DGVMs butent contre le problème de changement d'échelle. La limitation tient au passage de l'échelle à laquelle sont déterminées les équations empiriques (souvent à l'échelle de la feuille isolée, dans les études de Farquhar et al. (1980) ou de Ball et al. (1987) à l'échelle régionale voire globale pour laquelle sont effectuées les simulations des DGVMs. D'ailleurs, pendant les mesures à petite échelle, l'activité photosynthétique des feuilles peut être largement influencée par le microclimat (Ellsworth et al., 2004).

1.2.2 Observations des largeurs et composition isotopique des cernes d'arbres

Afin de pallier aux problèmes actuels de représentation des processus biophysiques et biogéochimiques par les DGVM, une piste actuelle consiste à utiliser simultanément plusieurs traceurs enregistrés par la végétation (i.e. les arbres dans notre cas) pour accéder à un ensemble de contraintes les plus complémentaires possibles.

Les arbres sont des plantes pérennes et ligneuses, qui ont la particularité d'arrêter leur croissance en hiver (dans l'hémisphère Nord) et cette coupure annuelle se traduit généralement par une limite visible dans la croissance radiale au niveau du tronc. On définit ainsi chaque unité de croissance annuelle sous le terme de « cerne ». Cette caractéristique est exploitée comme « archive » porteuse d'une information habituellement aisément datable.

La multiplication des mesures sur les cernes d'arbres a ainsi ouvert la voie à l'exploitation conjointe des mesures de largeurs de cernes et des compositions isotopiques respectives en isotopes stables du carbone et de l'oxygène de la cellulose du bois, afin de mieux contraindre certaines relations empiriques.

Notons pour la suite que la composition isotopique d'un élément (que ce soit le carbone ou l'oxygène dans notre cas) se définit comme la proportion relative entre isotope, par rapport à une référence donnée, et souvent notée δ .

$$\delta = \left(\frac{R_{sample}}{R_{ref}} - 1 \right) * 1000$$

avec R_{sample} le rapport du nombre de molécules lourdes sur le nombre de molécules légères de l'échantillon (par exemple la cellulose d'un cerne d'arbre) et R_{SMOW} ce même rapport dans une référence internationale. Pour le rapport isotopique des molécules d'eau, cette référence correspondant à une eau de surface océanique moyenne: Standard Mean Ocean Water (SMOW). Pour le rapport isotopique des molécules de Carbone, la référence est prise sur une bélemnite (PDB, pour Pee Dee Belemnite). Lorsque l'on parle de discrimination, il s'agit de la différence entre la composition isotopique dans l'air ambiant du CO_2 (pour le carbone 13) et de H_2O (pour l'oxygène 18) et celle retrouvée dans les cernes d'arbres, intégrant les fractionnements imposés par tous les processus intermédiaires de formation de la cellulose. Par la suite, on appellera « enrichie » une molécule qui possède une plus grande concentration d'isotopes lourds, et « appauvrie » une molécule en contenant moins.

Les cernes (leur largeur, et leurs compositions isotopiques) sont finalement les résultantes de processus biogéochimique et biophysique de production, réalisés sous des conditions bien particulières, notamment en termes d'éléments nutritifs, de conditions climatiques et de disponibilité du CO_2 .

Actuellement, les mesures isotopiques sont principalement exploitées à l'échelle de temps annuelle (signal annuel moyen) et de l'individu (ce qui a été fait dans cette thèse), mais certaines études tendent à montrer que les variations de composition au sein même d'un cerne peuvent s'expliquer par des échanges gazeux d'eau et de CO_2 à l'échelle de la feuille (Barbour et al., 2002 ; Klein et al., 2005) ou encore par la dynamique de mobilisation des réserves glucidiques (Helle & Schleser, 2004).

Les arbres soumis à des contraintes fortes, notamment hydriques, répondent par une fermeture de leurs stomates, afin de limiter les déperditions en eau. Cette fermeture se traduit par une capacité moindre à capter du CO_2 , et donc au final, par une production moins importante de cellulose et des cernes plus petits. De plus la fermeture des stomates contrôle directement la disponibilité en isotopes ^{13}C (via les molécules de CO_2) et ^{18}O (via les molécules de H_2O) au niveau des chloroplastes, ou se forme les premières chaînes carbonées.

La composition isotopique en ^{13}C dans la cellulose

La discrimination associée à la différence de teneur en isotopes du carbone ($^{13}C/^{12}C$) dans la cellulose par rapport au CO_2 atmosphérique, est le fruit de deux effets. D'une part, il y a discrimination de par la régulation de la conductance stomatique (degré d'ouverture des stomates, qui contrôle les échanges de CO_2

à la surface des feuilles), qui a tendance à appauvrir l'air ambiant des cellules de garde (cavité située sous les stomates) en ^{13}C , plus lourd, compte tenu de la diffusivité plus faible de l'isotope lourd. D'autre part, l'incorporation des isotopes est régulée par l'activité de l'enzyme RuBisCO qui catalyse la fixation du CO_2 sur une molécule composée à 3 atomes de carbone (plantes dites « C3 »). L'affinité de cette enzyme pour le ^{13}C est plus faible que pour le ^{12}C (Farquhar et al. 1982). Ainsi s'opère donc une discrimination préférentielle du ^{12}C qui conduit à des teneur en ^{13}C dans la cellulose plus faible que celle du substrat, le CO_2 atmosphérique.

Au final, à l'échelle de la plante, la mesure de la discrimination en ^{13}C dans la matière organique est généralement considérée comme représentative d'un ensemble de signaux décrivant l'état de stress de la plante au moment de réalisation des processus physiologiques de la photosynthèse (Ehleringer et al. 1988 ; Guehl et al. 1993). Si la discrimination réalisée à la surface de la feuille et au niveau de la RuBisCO est un processus quasi-instantané, le signal produit en moyenne annuelle dans la cellulose est considéré comme intégrant le signal sur l'ensemble de la période de croissance. De fait, la mesure de la discrimination en isotopes du carbone est donc potentiellement porteuse d'informations sur les conditions de croissance de la plante pour la saison entière.

La composition isotopique en ^{18}O dans la cellulose

La composition isotopique en ^{18}O dans la cellulose est largement influencée par la composition isotopique des molécules d'eau utilisées lors de la photosynthèse. Celles-ci proviennent essentiellement de l'eau absorbée par les racines et transportée dans les feuilles. En effet, la composition isotopique de l'eau du sol, captée par la plante, est la principale source de variation de la composition de l'eau foliaire utilisée comme source d'oxygène pour la formation des glucides. En fonction de la profondeur à laquelle cette eau du sol est puisée par la plante, la composition de cette eau souterraine intègre sur une durée plus ou moins grande la composition des précipitations passées.

La composition isotopique de l'eau de pluie est donc le facteur clé. Celle-ci reflète la composition de l'eau des océans (source), modulée lors du transport des masses d'air par les précipitations qui ont tendance à appauvrir la vapeur d'eau restante (précipitation préférentielle de l'isotope lourd). Plus la masse d'air sera continentale, plus la précipitation sera pauvre en ^{18}O . A ce schéma très général, s'ajoute aussi la contribution de l'eau ré-évaporée au-dessus des continents.

Ainsi donc la composition isotopique de l'eau foliaire, utilisée pour la photosynthèse, reflète :

- La composition isotopique de l'eau du sol, intégrant la composition isotopique de l'eau de pluie. Notons que l'eau du sol évolue aussi en fonction de l'évaporation qui a tendance à l'appauvrir en ^{18}O (évaporation préférentielle de l'isotope léger).
- Le flux de transpiration foliaire qui aura tendance à enrichir l'eau foliaire (évaporation préférentielle de l'isotope léger) en fonction de la pression de vapeur saturante et de la teneur isotopique de l'humidité de l'air ambiant.

Ces différents facteurs contrôlent donc en partie la teneur en ^{18}O des glucides. De plus ces processus de discrimination sont influencés directement par l'état physiologique de la plante, le niveau de stress hydrique subit, les conditions météorologiques. Ainsi les variations de ^{18}O retrouvées dans la cellulose pourraient être une source d'information pour mieux paramétrer le modèle.

1.2.3 Utilisation des largeurs de cernes et des compositions isotopiques pour contraindre un modèle de végétation

Comme nous l'avons vu précédemment, un des problèmes majeurs de la représentation de la photosynthèse et de certaines équations régulant les processus biogéochimiques/biophysiques est que les mesures n'ont pas été effectuées sur l'espèce adéquate et/ou sous les conditions climatiques adéquates.

Dans le cadre de ce travail de thèse, j'ai pu réaliser un travail d'évaluation sur site, en comparant des résultats simulés de largeurs de cernes et de leurs compositions isotopiques, sur une gamme de sites européens présentant des essences végétales (chênes, hêtres, pins) et des climats variés (sur des sites aux climats alpestre, océanique, semi-continentale et scandinave). L'utilisation de modules spécifiques d'ORCHIDEE a permis de comparer les variations interannuelles pour ces trois traceurs, sur l'ensemble de ces sites, et de confirmer et/ou infirmer la représentation globale des processus discriminatoires (pour les isotopes) lors de la photosynthèse, et ce, pour des espèces et des conditions climatiques variées.

En plus de cette analyse en simulation « directe », nous avons aussi réalisé des tests de sensibilité afin d'évaluer l'impact d'un changement de certains paramètres-clefs des équations du modèle, en particulier ceux liés au calcul de stress hydrique dans le sol sur la photosynthèse et des processus associés entraînant une discrimination isotopique. En particulier, nous avons testé l'impact d'un changement de la profondeur de captation de l'eau par les racines, de la résistance des plantes à un stress hydrique, le potentiel de réutilisation des réserves des années passées, etc. Ces tests de sensibilité sur les différents paramètres, nous ont permis de distinguer les paramètres les plus à-mêmes d'améliorer la représentation des trois traceurs simultanément, offrant donc un potentiel certain pour une possible optimisation conjointe de la simulation des largeurs de cernes et de leurs compositions isotopiques, et ce afin de mieux calibrer le modèle ORCHIDEE.

1.3 Les mesures atmosphériques de COS: une nouvelle contrainte sur les flux photosynthétiques

1.3.1 Le cycle du sulfure de carbone atmosphérique

L'oxysulfure de carbone ou sulfure de carbone (COS) est une molécule à structure linéaire qui se compose

d'un groupement carbonyle lié par une double-liaison à un atome de soufre (Oxygène = Carbone = Soufre, carbonyl sulfide en anglais, abrégé en COS). C'est un gaz incolore, inflammable et toxique.

Le COS est un ligand soufré volatil, intégré au cycle du soufre, capable de se lier chimiquement avec certains métaux comme le chlore. En partie du fait de sa longue durée de vie dans l'atmosphère, le COS y est le plus abondant des gaz contenant du soufre. Le COS est un gaz à effet de serre 700 fois plus puissant que le CO₂ (Kettle, 2002 ; Brühl et al., 2012). Une large part des émissions de COS chaque année (jusque 30%) est due aux activités anthropiques (émissions directes et indirectes). Pourtant, les taux de mélanges actuels ne sont que de 500 ppt de COS en moyenne et rendent négligeable son impact réchauffant de gaz à effet de serre. De plus, une partie de ce COS se retrouve transporté jusqu'à la stratosphère et y est un précurseur d'aérosols, qui ré-émettent une partie des rayonnements vers l'espace et induisent donc un refroidissement. Selon les estimations de Brühl et al. (2012) cet effet refroidissant annule voire surpasse l'effet réchauffant dû au fait que le COS soit un gaz à effet de serre.

Même si les sources et les puits de COS majeurs semblent connus (représentés sur la figure 1.3.1), certains processus impliqués et l'importance relative des sources et puits entre eux reste très mal quantifiés. De ce fait, malgré son implication dans la régulation du climat, le cycle global du COS reste très mal connu.

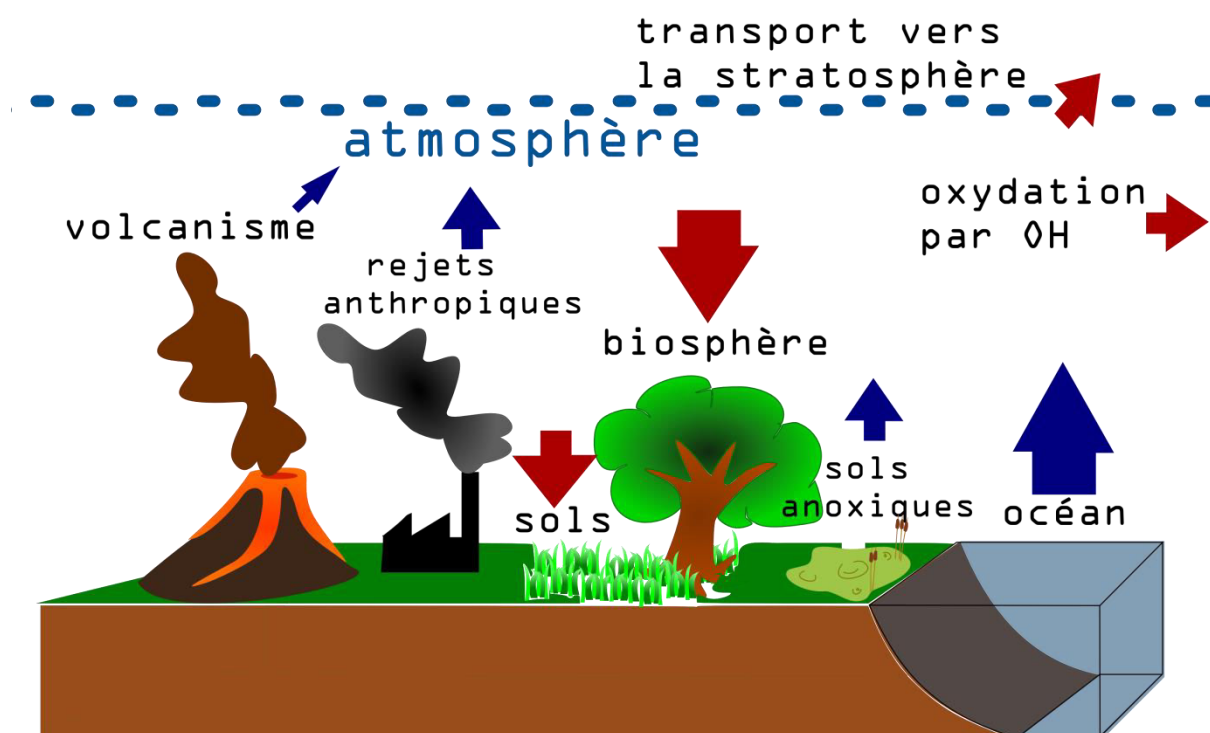


Figure 1.3.1 : Sources (flèches bleues) et puits (flèches rouges) principaux de COS vis-à-vis de l'atmosphère. La taille des flèches donne un aperçu de l'importance relative des flux.

Le dégazage dans l'atmosphère de DMS océanique puis son oxydation forment du sulfure de carbonyle. D'après les inventaires précédents (Watts, 2000 ; Kettle, 2002), c'est la principale source de COS. Ce dernier est également émis directement par l'océan, les sols anoxiques, mais aussi par les rejets anthropiques. L'activité volcanique est à l'origine de COS et de CS₂ également, mais dans des proportions incertaines et

très variables. L'oxydation du CS₂ en COS dans l'atmosphère (Atkinson, 1997), que le CS₂ soit d'origine marine, anthropique, volcanique ou issu des sols anoxiques, constitue un autre apport important indirect de COS à l'atmosphère.

Les puits principaux du COS atmosphériques sont, dans cet ordre, la biosphère et le sol. La biosphère absorbe principalement le COS lors de la photosynthèse, tout comme pour le CO₂. C'est cette dernière propriété qui a motivé mon travail avec pour objectif l'utilisation de ce nouveau traceur pour contraindre les flux de photosynthèse des écosystèmes terrestres. Pour les sols, le sulfure de carbonyle semble majoritairement absorbé par les sols aux propriétés oxydiques, sans doute en lien avec l'activité microbienne et/ou bactérienne du sol. Cette absorption est favorisée par la présence d'anhydrase carbonique.

Une partie du COS atmosphérique est dégradée par réaction avec les radicaux OH et NO₃. Une fois dans l'atmosphère, le COS semble principalement transporté dans la stratosphère où il y est oxydé en acide sulfurique.

Observations historiques

Ueno et al. (2009) a montré qu'à l'Archéen, quand le soleil était plus jeune et que la Terre recevait 30% d'énergie en moins à sa surface, l'englacement total de la planète (« snowball Earth ») a pu être évité grâce à des teneurs importantes de COS dans l'atmosphère. Des concentrations de 1 à 10 ppm pouvaient être atteintes grâce au volcanisme intense de l'époque. L'importante concentration de COS dans l'atmosphère aurait alors joué le rôle de « bouclier » absorbant d'UV, évitant ainsi la destruction de NH₃ et de SO₂, précurseurs d'aérosols et participant indirectement au maintien de températures plus chaudes à la surface de la Terre. A ces concentrations, le rôle de gaz à effet de serre du COS aurait également joué un rôle capital. Grâce à ce cumul d'effets réchauffants, les conditions nécessaires à l'apparition de la vie ont pu être favorisées par le COS. Outre le maintien de températures suffisantes pour conserver l'eau à l'état liquide, le COS a aussi catalysé la formation de peptides à partir d'acides aminés (expérience de Miller-Urey). Ironie de l'histoire, ce sont des formes plus évoluées de vie qui finiront par émettre de l'oxygène en grande quantité dans l'atmosphère et seront à l'origine de l'oxydation massive de cette couche primitive de COS atmosphérique.

Au cours des périodes plus récentes, les mesures de carottes de glace (Aydin et al., 2008) ont montré des taux de mélange de COS dans l'atmosphère relativement stables au cours des années -200 à 1800, ce qui suggérerait que le cycle du COS dans l'atmosphère soit équilibré, avec des sources et des puits naturels se compensant.

Depuis le milieu du 19^e siècle et le début de l'ère industrielle, cependant, les mesures de l'équipe de Montzka et al. (2004) dans des bulles d'air emprisonnées dans les névés plus récents font apparaître une tendance de forte augmentation du COS dans l'atmosphère (Fig. 1.3.2).

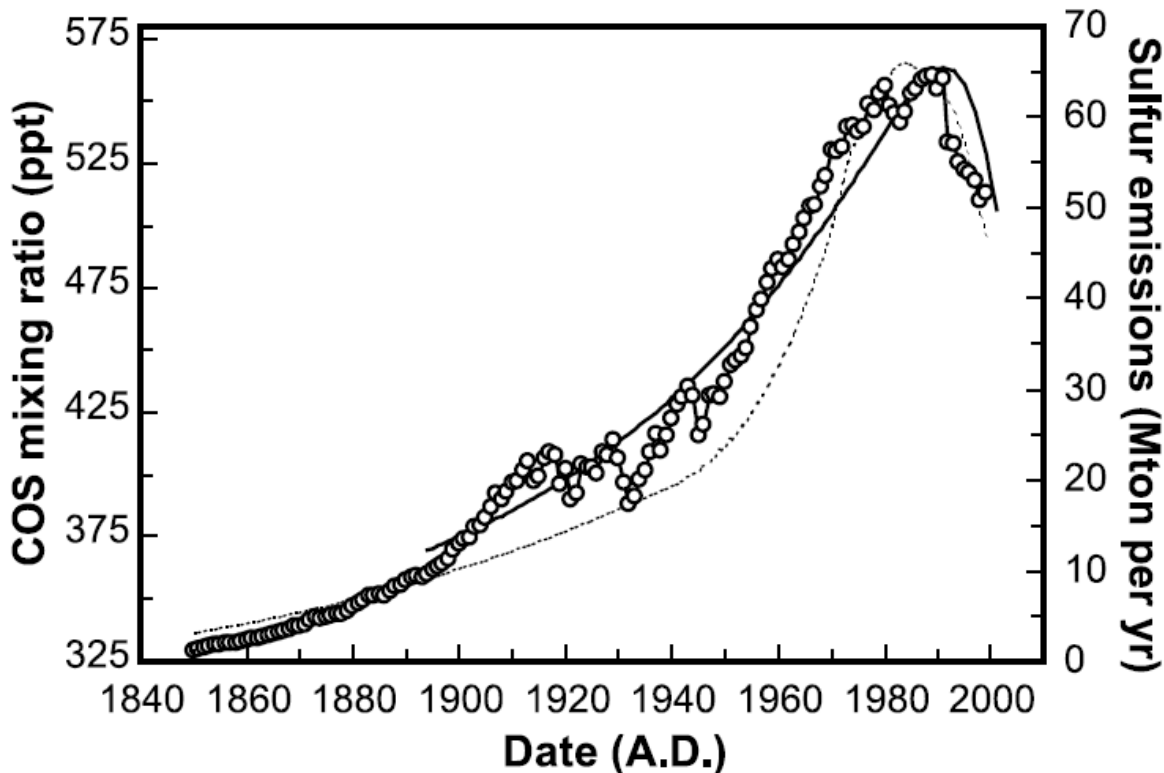


Figure 1.3.2 : Taux de mélange du COS mesurés dans les névés du Pôle Sud (ligne noire et ligne pointillée, resp. avec et sans les outliers). Les ronds représentent les émissions de soufre (en Mt/an) selon l'inventaire de Stern, 2001.

Les auteurs suggèrent que cette hausse du COS dans l'atmosphère (Figure 1.3.2) provient de la hausse des rejets d'origine anthropiques, que ce soit du COS directement ou bien du CS₂ ensuite oxydé. Il faut noter que les problèmes de conservation de COS dans la glace ne pourraient pas être seuls responsables de cette tendance du signal atmosphérique.

Cette hypothèse est soutenue par la hausse concomitante des rapports de mélange du COS avec les émissions anthropiques de soufre, tirées de l'inventaire de Stern et al. (2001). L'augmentation de la consommation de charbon et de la production de viscose (soie artificielle), mais aussi les rejets du trafic automobile sont des causes possibles de cette augmentation des rejets anthropiques au cours du 19^e et du 20^e siècle. Stern suggère que le ralentissement économique en Asie et en Russie, corrélé avec la baisse importante de la production de viscose depuis les années 1990 et avec l'utilisation de charbon moins riche en soufre sont à l'origine d'une diminution importante des rejets de soufre, de l'ordre de 15 à 20% en 20 ans. Cette baisse est concomitante avec la baisse de la teneur en COS dans l'atmosphère mesurée par l'équipe de Montzka.

Période récente

Depuis l'an 2000, des mesures atmosphériques directes sont réalisées aux stations de la NOAA (National Oceanographic and Astmospheric Admistration). Le rapport de mélange du COS dans l'atmosphère avoisine actuellement 480ppt en moyenne (soit 2 000 à 20 000 fois moins que le rapport de mélange

supposé au début de l'Archéen). Sur les 12 dernières années ainsi mesurées, quelle que soit la latitude, le taux moyen annuel est resté constant, comme montré sur la figure 1.3.4

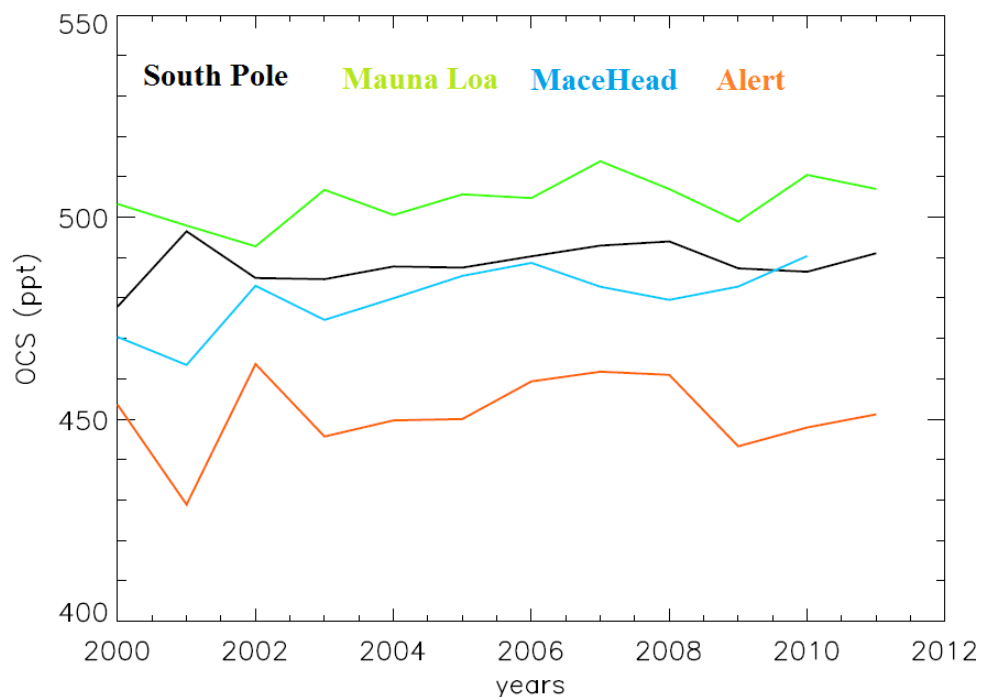


Figure 1.3.3 : Taux de mélange annuel moyen en COS à 4 stations du réseau de la NOAA.

Au cours d'une année, la teneur atmosphérique en COS décrit un cycle saisonnier d'une amplitude pic-à-pic de 40 à 100 ppt, et dont la variation saisonnière régulière est représentée en figure 1.3.4:

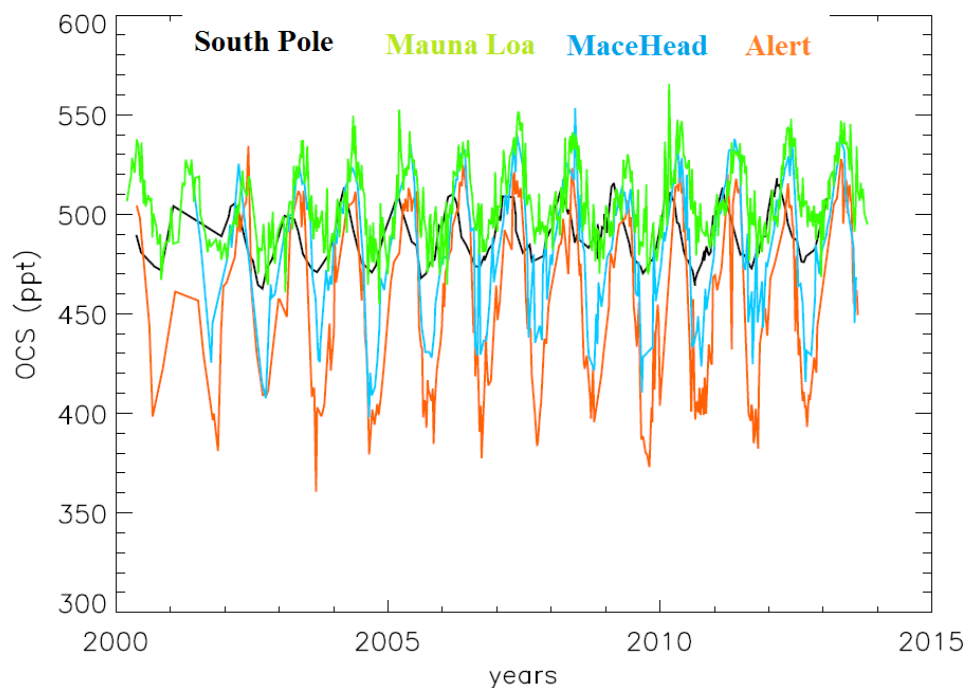


Figure 1.3.4 : Taux de mélange de COS dans l'atmosphère sur les 13 dernières années, à différentes stations de la NOAA. (Du nord au sud : ALERT : 82,5°N; MaceHead : 53.3°N ; Mauna Loa : 19.5°N ; Pôle Sud : -90°S)

La figure 1.3.4 suggère que :

- Les stations soumises majoritairement à l'influence océanique ont une teneur en COS plus élevée, car l'océan est la source majoritaire de COS.
- Les stations majoritairement influencées par les sources océaniques présentent une teneur maximale au moment de la période d'irradiance solaire maximale (été austral au pôle Sud, par exemple). Nous verrons par la suite que la production et donc l'émission de COS par l'océan sont fonction de l'irradiance reçue du fait des processus mis en jeu.
- Pour les stations sous influence continentale, le cycle annuel de la teneur en COS est plus ample (sites de MaceHead (Irlande) et Alert (Alaska) par exemple, figure 1.3.4). La teneur maximale est cette fois atteinte dans la période de moindre irradiance solaire. En effet, les émissions estivales océaniques sont plus que compensées par les absorptions estivales de la végétation, qui, cumulées, engendrent un pic d'absorption bien plus fort du COS, et font donc chuter la teneur en COS atmosphérique.

Dans ses études, l'équipe de Montzka a souligné les grandes incertitudes liées à chacun des processus mis en jeu. Même si les rejets anthropiques semblent potentiellement assez intenses pour perturber le signal atmosphérique lié aux puits et sources naturels, on a pu voir qu'au cours de la dernière décennie, les processus de création et de destruction de COS semblent se compenser à l'échelle globale sur une saison (figure 1.3.3). La modélisation du COS implique donc d'établir un cycle global équilibré, où sources et puits se compenseront globalement chaque année.

1.3.2 Potentiel des mesures de COS pour contraindre la photosynthèse

L'augmentation actuelle des mesures de flux sur site (flux net de CO₂, d'eau et d'énergie) permet de contraindre de mieux en mieux la quantité nette de CO₂ absorbée par la végétation au cours d'une saison. Cependant, il reste difficile de quantifier le flux d'absorption brute et le flux de CO₂ ré-émis par l'écosystème sol-plante, compensant presque entièrement l'assimilation du CO₂.

Dans ce contexte, nous allons utiliser le fait que les teneurs en COS et en CO₂ semblent évoluer de manière concomitante lors de chaque saison, notamment dans l'Hémisphère Nord. En effet, le processus de photosynthèse entraîne une absorption concomitante des 2 espèces (plus de détail en **section 3.1**). La différence principale entre ces deux espèces chimiques résiderait dans le fait qu'une partie du CO₂ est réémise vers l'atmosphère, alors que l'assimilation de COS, elle, est quasiment irréversible pour la plupart des espèces.

Les premières mesures en chambre indiquent une relation de proportionnalité entre les deux flux d'assimilation de COS et le flux brut photosynthétique de CO₂. Contraindre et connaître le flux de COS vers la biosphère permettrait donc de mieux connaître le flux brut de CO₂ absorbé au cours d'une saison, et donc aussi par différence avec le flux net que l'on quantifie plus précisément, la part de CO₂ ré-émise au cours d'une saison.

Les hypothèses principales sont que i) les variations de COS atmosphérique sont largement influencées par un flux d'absorption biosphérique et que ii) ce flux biosphérique est proportionnel au flux brut photosynthétique. Sur ces bases théoriques, une meilleure connaissance de la GPP pourra être obtenue en utilisant l'information contenue dans les variations spatiale et temporelle de la concentration atmosphérique du COS. Dans ce contexte, cette nouvelle contrainte peut être obtenue en améliorant notre représentation des bilans atmosphériques de COS et de leur variation. A ce jour, plusieurs inventaires et bilans globaux ont été établis (Chin et Davis, 1993 ; Watts, 2000 ; Kettle, 2002 ; Suntharalingam, 2008 ; Berry, 2013). Pourtant, ces inventaires et les bilans déduits de schémas plus mécanistes ont été réalisés jusqu'à présent avec de grandes incertitudes. Surtout, la plupart des bilans globaux proposés ne sont pas équilibrés, sans jamais trouver de justification pour expliquer une/des source(s) suffisante(s) pour équilibrer des puits souvent 30 à 50% plus forts

1.3.3 Objectifs de mon travail. Outils développés et mis en œuvre.

Dans ce contexte, les objectifs qui m'ont été assignés étaient (1) de modéliser le cycle biogéochimique du COS à l'aide du modèle de transport atmosphérique LMDz, (2) d'évaluer les incertitudes inhérentes à la représentation des sources et puits de ce gaz, (3) d'optimiser les flux par modélisation inverse, et (4) d'évaluer dans quelle mesure le traceur COS permet de contraindre les flux de photosynthèse pronostiqués par les modèles de végétation type ORCHIDEE.

J'ai pour cela développé des nouveaux outils numériques (représentation de la source marine de COS dans le modèle de circulation océanique et de biogéochimie marine NEMO-PISCES, transport des sources et puits de COS dans LMDz, codage partiel du protocole d'optimisation des flux) et utilisé des modèles numériques globaux déjà existant (LMDz, sorties d'ORCHIDEE).

CHAPITRE 2 : MESURES DE LA LARGEUR ET DES ISOTOPES DES CERNES D'ARBRES POUR CONTRAINDRE LE MODELE DE BIOSPHERE CONTINENTALE ORCHIDEE

2.1 Objectifs de l'étude : évaluer et contraindre le modèle ORCHIDEE

Cette partie de mon travail de thèse avait pour objectifs i) de comparer en plusieurs sites les largeurs de cernes et leurs compositions isotopiques simulées par le modèle global dynamique de végétation ORCHIDEE avec les données expérimentales récupérées in situ (comparaison des variations inter-annuelles) et ii) d'utiliser les résultats de cette comparaison pour explorer le potentiel des mesures de cernes d'arbres (largeurs et isotopes) pour contraindre un modèle de type ORCHIDEE.

Le chapitre décrit tout d'abord le modèle ORCHIDEE, et détaille les processus représentés. Notamment, les paramètres inclus dans les fonctions de stress hydrique et les processus impliqués dans les flux de photosynthèse sont détaillés. L'étude de ces paramètres prépare le terrain pour une possible optimisation de la représentation des largeurs de cernes et de leur composition isotopique dans le modèle ORCHIDEE.

Les simulations directes des largeurs de cernes et leur composition isotopique, réalisées avec le modèle ORCHIDEE sont évaluées sous la forme d'une ébauche d'article scientifique, présenté en **section 2.4**. Cette étude n'est en effet pas totalement aboutie, la rédaction pour une future soumission est encore en cours. Certaines figures, ainsi que certains paragraphes (notamment dans l'attente de finir le travail d'optimisation) seront encore largement modifiés, avant toute soumission.

L'étude menée ici a porté sur la représentation des largeurs de cernes d'arbres, ainsi que de leur composition isotopique sur une multitude de sites européens, pour des essences végétales et des conditions climatiques variées. Ce futur article présente une première estimation du potentiel de contrainte apporté par l'utilisation conjointe des 3 traceurs simulés sur les paramètres d'un modèle global, mécaniste. Nous nous sommes particulièrement attachés à évaluer la quantité d'information indépendante récupérable par l'utilisation simultanée de ces multiples traceurs.

Les améliorations possibles de la représentation de ces traceurs dans le modèle ORCHIDEE sont anticipées. Une étape préliminaire nécessaire pour une optimisation conjointe future possible de ces 3 traceurs a été menée en réalisant une série de tests de sensibilité des traceurs aux paramètres importants des fonctions contrôlant le stress hydrique et la constitution de la cellulose. Plusieurs propositions pour améliorer la représentation de la variabilité intra- et inter-annuelles des flux de photosynthèse sont présentés dans ce même article.

Notons enfin, que j'ai commencé l'optimisation des paramètres du modèle ORCHIDEE. Pour cela j'ai mis au point une procédure d'optimisation Bayésienne. Cependant ce travail n'a pas complètement abouti car il me restait encore quelques problèmes à résoudre pour une optimisation effective. Néanmoins des premiers

tests ont été réalisés, notamment avec des pseudo-données (données créées à partir du modèle, mais avec des paramètres distincts).

2.2 Le modèle ORCHIDEE

2.2.1 Présentation générale

Le modèle ORCHIDEE représente la végétation continentale de manière mécaniste, i.e. en représentant les processus biogéochimiques et biophysiques impliqués dans les bilans hydriques, les transferts de carbone et d'énergie de la manière la plus explicite qui soit. Cette modélisation permet également sur une représentation correcte de la distribution de la végétation en fonction des variations du climat. Néanmoins cette caractéristique n'est pas utilisée dans ce travail.

La version d'ORCHIDEE utilisée lors de mes travaux est structurée autour de 2 modules principaux, combinant respectivement la représentation de la dynamique des réservoirs de carbone et des flux de carbone entre eux (module STOMATE) et la représentation des interactions de surface (module SECHIBA). Ces modules tiennent compte des différences d'échelles de temps des processus modélisés, couvrant des interactions allant de la demi-heure (entre biosphère et atmosphère) jusqu'à des processus à pas de temps annuel (e.g. la gestion des effets de compétition, de mortalité, de perturbation anthropique (coupes, friches, ...) pour les forêts).

Dans le cadre de ma thèse, les simulations réalisées grâce à ORCHIDEE ont été comparées avec des données expérimentales mesurées sur des carottes d'arbres de différents sites. Pour ce faire, ORCHIDEE a été utilisé dans le mode de représentation « locale » à l'échelle du point de grille, avec donc un forçage climatique local issu soit d'une station météorologique proche, soit extrait d'une ré-analyse climatique. Le code d'ORCHIDEE restant le même quelle que soit l'échelle, les améliorations apportées à l'échelle du site sur les flux de matières et d'énergie sont facilement exportables dans les simulations globales effectuées postérieurement.

Notons de suite que la résolution verticale d'ORCHIDEE ne distingue pas la structure verticale détaillée de la canopée (c'est ce que l'on appelle un modèle « big leaf » (grande feuille)), et ne représente pas par exemple le couvert du sous-bois et la compétition pour la lumière entre les différents étages de la canopée, ni de gradient vertical dans les variables climatiques au sein de la canopée.

Le second module, STOMATE, contient les fonctions représentant la dynamique du carbone dans le réservoir biosphérique (pour la biosphère continentale), basée sur la phénologie de la végétation qui est calculée dans ce même module (i.e. les dates de début et de fin des épisodes saisonniers majeurs tels que la floraison, la feuillaison, la fructification, la sénescence...). Ce module regroupe donc les fonctions représentant l'allocation du carbone dans les différentes parties de l'arbre (feuille, branche, tronc, racine...) et la respiration autotrophe. Le module STOMATE décrit également la dynamique du carbone du sol, ses échanges avec la biosphère et sa décomposition dans la litière (Krinner et al., 2005). Le module assure ces calculs avec un pas de temps journalier, excepté pour la formulation de la respiration et donc celle du flux net de CO₂, qui nécessitent une représentation semi-horaire, cohérente avec la description du cycle diurne du flux brut de CO₂.

Le modèle ORCHIDEE regroupe les différents biomes sous 12 types fonctionnels de plantes (PFT en anglais pour plant functional types)(Smith et al., 1997 ; Lavorel et al., 2007). Une catégorie est également réservée aux sols nus. Cette classification présente l'avantage de représenter à la fois la diversité physiologique des biomes (entre herbacées, conifères et décidus par exemple), la distribution de ces espèces sous des climats différents (différence entre climats tropicaux, tempérés et boréaux) et le type de photosynthèse (différence entre plantes en C3 et plantes en C4).

Dans ma thèse, je n'ai pas utilisé le module d'ORCHIDEE qui assure la représentation de la dynamique de la distribution de végétation à moyen et long terme (module LPJ, Sitch et al., 2003). J'ai donc prescrit pour chacun des sites de forêt, le type de plante : feuillus versus conifères, caducifoliés versus sempervirens, et tempéré versus boréal.

2.2.3 Préparation des simulations

Le modèle ORCHIDEE requiert en entrée un fichier de forçages climatiques à relativement haute fréquence. Pour assurer le pas de temps semi-horaire nécessaire aux calculs dans ORCHIDEE, la plupart des champs des fichiers de forçage sont interpolés. Cette interpolation est réalisée soit de manière linéaire si le forçage est de 1 ou 2 heures, soit suivant des sigmoïdes, soit enfin grâce à un générateur aléatoire de temps de type Richardson (Friend, 1998; Geng et al., 1986; Richardson and Wright, 1984) si la différence de résolution souhaitée est trop grande (typiquement mensuelle, pour les précipitations). ORCHIDEE requiert au minimum les variables climatiques concernant le rayonnement solaire incident, le rayonnement atmosphérique infrarouge, la précipitation, l'humidité relative de l'air, la température de l'air, la pression de surface et le champ de vent en surface. Dans le cadre de ce travail, les fichiers de forçages météorologiques utilisés sont issus de ré-analyses climatiques corrigées par les observations météorologiques de la base de données, CRU. Le pas de temps des forçages météorologiques utilisé est de 6 heures (données CRU-NCEP). Certains paramètres étudiés dans le travail présents sont affectés par un « effet d'âge » (leur valeur étant fonction de l'âge de l'arbre). De plus, la plupart des relations allométriques prennent en compte l'état de

croissance déjà atteint par les arbres, en particulier leur taille et leur diamètre. De ce fait, les simulations présentées dans cette partie font en sorte que l'âge final des arbres simulés est équivalent à l'âge moyen des arbres mesurés expérimentalement (pour certains vieux de 400 ans). Lorsque le forçage météorologique n'était pas assez long pour couvrir la vie entière des arbres simulés, les premières années de croissance des arbres sont simulées avec le début du fichier de forçage. Ainsi, seule la dernière partie de la simulation est réalisée en utilisant le forçage climatique adéquat, et seule cette dernière période est conservée pour être confrontée aux mesures de terrain.

Hormis la phénologie et le type de photosynthèse, les différents types fonctionnels de plantes se voient affecter les mêmes équations, mais des paramètres spécifiques. Nous nous intéressons à présent à décrire les équations importantes dans le cadre de ma thèse, i.e. influentes sur les flux bruts et nets de photosynthèse, sur les calculs de discrimination des isotopes (^{13}C et ^{18}O) et/ou qui influent sur les largeurs de cernes produites.

Les paramètres faisant l'objet d'une étude approfondie en vue d'une possible optimisation future sont également détaillés dans la section suivante.

2.2.4 Hydrologie du sol

La représentation générale de l'hydrologie du sol se base sur le modèle de Choissnel (1977). Cette configuration décrit le sol comme un réservoir uniforme, où la profondeur totale est fixée à 2 mètres. Le sol est séparé en deux couches dont la limite se déplace en fonction du taux de remplissage en eau.

Dans ce schéma, le pompage racinaire d'eau se fait dans chacun des deux réservoirs. La proportion d'eau exploitable maximale pour la plante est une fonction contrôlée par un profil racinaire exponentiellement décroissant selon la profondeur, décrit par la variable hum_{cste} .

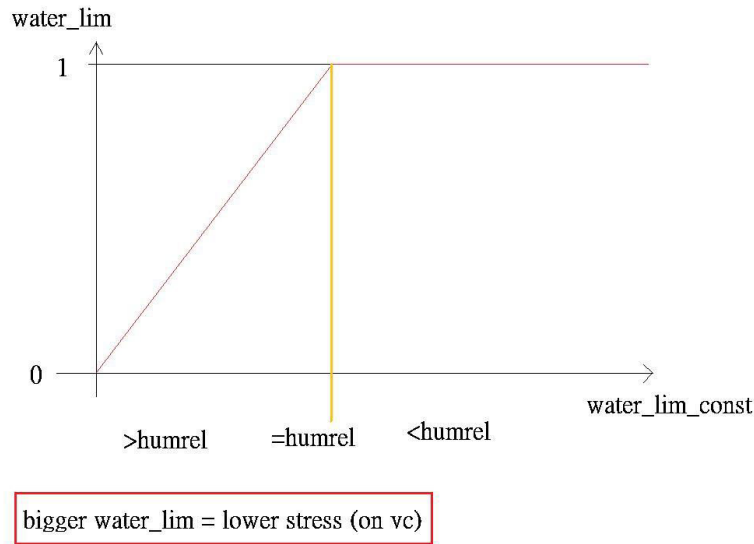
La disponibilité en eau du sol pour la plante est décrite par la fonction hum_{rel} suivante :

$$\text{hum}_{\text{rel}} = a_{\text{sat}} * \exp(-\text{hum}_{\text{cste}} * h_{\text{top}}) + (1 - a_{\text{sat}}) * \exp(-\text{hum}_{\text{cste}} * h_{\text{bottom}}) \quad (2.2.4)$$

Où h_{top} et h_{bottom} définissent respectivement les profondeurs des 2 parties du réservoir du sol.

La profondeur maximale de remplissage d'eau dans le sol est aussi variable.

La profondeur d'eau disponible dans le sol ainsi que le profil racinaire influencent la valeur de la fonction hum_{rel} , qui définit la quantité d'eau exploitable par la plante. Pour chaque espèce, une valeur-seuil est définie, en-dessous de laquelle la quantité d'eau est considérée comme limitante, et induit un stress hydrique sur la plante. Cette valeur-seuil est fixée par la variable water_lim_const . Si la quantité d'eau exploitable par la plante tombe sous la valeur-seuil, l'état de stress hydrique de la plante augmente de manière linéaire (Fig. 2.2.4).



Ces équations sont celles qui décrivent dans notre modèle l'état de stress hydrique de la plante. Les tests de sensibilité sur les valeurs des principaux paramètres de ces fonctions ont été réalisés sur les différentes espèces étudiées dans ce travail, et sont présentées à la fin de l'article inclus dans ce chapitre.

2.2.5 ORCHIDEE-FM, un module permettant de représenter de manière réaliste les largeurs de cernes et la composition en ^{13}C de la cellulose

La composition isotopique du CO_2 (définie comme la proportion relative d'isotopes légers et lourds de la molécule, $^{13}\text{CO}_2$ et $^{12}\text{CO}_2$ pour notre étude) est à l'origine de la composition isotopique de la cellulose. Néanmoins celle-ci est modifiée par différent processus : cinétique et thermodynamique. C'est ce qu'on appelle le fractionnement isotopique. Il s'agit donc pour ORCHIDEE de pouvoir représenter le fractionnement de manière réaliste pour chaque processus amenant à la formation de cellulose.

La cause cinétique s'explique par la différence de diffusivité des deux molécules isotopes, car la molécule lourde diffuse moins vite. Dans les cas hors-équilibre (typiquement, dans le cas de forte assimilation de carbone), les molécules plus lourdes de $^{13}\text{CO}_2$ diffusent moins bien et pénètrent donc moins vite dans l'espace intercellulaire sous les cellules de garde des stomates. Ce type de fractionnement est très dépendant de l'humidité relative dans l'air et de la diffusivité turbulente des molécules dans l'air.

La cause thermodynamique correspond à une réaction enzymatique, liée à la réduction du CO_2 sous forme de chaînes carbonées dans les chloroplastes grâce notamment à l'enzyme RuBisCO. En effet cette dernière possède une affinité enzymatique plus forte pour le ^{12}C que le ^{13}C .

La discrimination est la différence entre la composition isotopique dans l'air ambiant du CO_2 (pour le carbone 13) et celle retrouvée dans les photosynthétats et les cernes d'arbres. Dans notre cas, la représentation de la discrimination ($^{13}\Delta$) de la cellulose est calculée selon la formulation de Farquhar *et al.*

(1982).

$$^{13}\Delta = a + (b - a) \frac{C_i}{C_a}, \quad (4) \quad (2.2.5a)$$

Où a (= 4.4‰) représente le fractionnement en $^{13}\text{CO}_2$ durant la diffusion interne, b (= 27‰) le fractionnement pendant la carboxylation, notamment induit par l'affinité spécifique de la RuBisCO, et C_i est la concentration en CO_2 dans l'espace intercellulaire. C_a représente la concentration atmosphérique en CO_2 . La composition isotopique en carbone des nouveaux photosynthétats est calculée à un pas de temps semi-horaire selon :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{photosynthates}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - ^{13}\Delta}{1 + ^{13}\Delta} \quad (2.2.5b)$$

Où $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ représente la composition isotopique du CO_2 de l'atmosphère.

La vitesse de carboxylation à un instant donné est calculée en fonction de différentes contraintes, dont l'état de stress hydrique de la feuille et d'un seuil maximal de vitesse de carboxylation. Le calcul de l'état de stress hydrique à partir de la quantité d'eau dans le sol et la vitesse de carboxylation sont variables et assez mal contraints, et des tests de sensibilité pour étudier l'impact de ces paramètres ont été menés.

L'ensemble de ces fonctions et équations avaient fait l'œuvre d'une implémentation dans le code ORCHIDEE grâce au travail de Thomas Eglin. Sur la base de ce travail, je n'ai eu qu'à implémenter un dernier processus important pour expliquer que la teneur en ^{13}C de la cellulose d'un cerne provient d'un mélange des assimilats de l'année courante avec des réserves carbonées synthétisées l'année (ou les années) précédente(s). Pour prendre en compte la remobilisation d'une partie non négligeable des réserves en cellulose, j'ai introduit une variable, f_{c13} . Celle-ci représente la proportion de carbone de la cellulose qui provient de la réserve de carbone remobilisable assimilé les années précédentes, permettant ainsi de calculer la composition isotopique de la cellulose l'année n :

$$\delta^{13}\text{C}(\text{cellulose},n) = (1 - f_{c13}) * \delta^{13}\text{C}(\text{feuille}, n) + f_{c13} * \delta^{13}\text{C}(\text{pool de carbone remobilisé}) \quad (2.2.5c)$$

En ce qui concerne la modélisation de la largeur des cernes d'arbres, Valentin Bellassen avait réalisé un important travail d'amélioration de la représentation de la croissance des arbres au sein de placettes. Dans la version ORCHIDEE-FM qu'il a développé, un module de gestion forestière a été inclus. Ce module a permis de développer et de préciser la représentation des flux et du stockage du carbone des forêts, en fonction de la structure de celles-ci (âges, taille, densité) et en tenant compte des exportations de biomasse possible (forêts naturelles ou forêts gérées par l'Homme). Ce travail a permis de mieux représenter l'hétérogénéité naturelle qui existe entre les arbres à l'intérieur d'un peuplement. Indirectement, ce travail a permis d'inclure dans le code une représentation de la croissance des cernes d'arbres chaque année, calculée en mm, directement comparable avec les mesures de terrain sur échantillons. Outre cet ajout, le travail de Valentin a permis d'inclure certains processus (évolution de la vitesse de croissance avec l'âge, effets de

compétition entre classes de diamètre différentes), ainsi que d'améliorer les équations paramétriques et relations allométriques de croissances des arbres dans le modèle.

A mon arrivée, il a été décidé un effort de l'équipe du laboratoire pour diminuer le nombre de versions dérivées d'ORCHIDEE en circulation. J'ai donc pu profiter de devoir réaliser un travail de « rafraîchissement » du code pour fusionner les versions ORCHIDEE-FM et la version calculant la composition isotopique en ^{13}C de la cellulose. Ce travail de recodage de plusieurs mois visait en outre à remettre le code à niveau pour le nouveau compilateur, ainsi que de le remettre au niveau du « tronc » principal de développement du modèle ORCHIDEE (corrections de bugs, reformatage de certaines routines).

2.2.6 ORCHIDEE-O18, un module permettant de représenter la composition en ^{18}O de la cellulose

Dans cette section, nous présentons la définition de la composition isotopique de l'eau et les principales variables affectant ses valeurs dans la cellulose des arbres. Cette introduction est l'occasion de préciser les processus contrôlant la composition isotopique de l'eau à l'échelle globale, dans les précipitations, et les fractionnements isotopiques intervenant sur l'oxygène de l'eau utilisé par de la plante (eau des précipitations stockées dans le sol) jusqu'à l'oxygène des chaînes carbonées. Puis nous décrirons le module représentant la modélisation isotopique de la cellulose dans ORCHIDEE, ainsi que les fonctions et les variables permettant de la calculer.

$\delta^{18}\text{O}$ des précipitations

Les différentes mesures de composition isotopique en ^{18}O (abrégée par la suite en $\delta^{18}\text{O}$) de la vapeur d'eau et des précipitations ont permis de distinguer de manière assez claire la distribution spatiale actuelle de cette espèce dans l'atmosphère et les causes des variations spatiales et temporelles observées.

Le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations est de plus en plus appauvri au fur et à mesure que l'on se dirige vers les hautes latitudes ou vers l'intérieur des continents. Les précipitations des masses d'air depuis les zones « source de vapeur » (majoritairement les océans des basses latitudes) vers les régions éloignées (continentales et hautes latitudes) se déchargent en effet préférentiellement des molécules lourdes. Celles-ci se concentrent en effet dans la phase liquide, selon un fractionnement thermodynamique lié au changement de phase « vapeur-liquide », effet qui est aussi dépendant de la température (fractionnement croissant avec la diminution de la température). Ainsi les précipitations obtenues loin des zones sources se composent logiquement d'une part plus importante de molécules légères, expliquant les $\delta^{18}\text{O}$ appauvris à l'intérieur des continents et aux hautes latitudes, par rapport au rapport standard présent dans l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}$ proche de zéro).

Le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations diminue donc au fur et à mesure que le trajet parcouru par les masses d'air au-dessus des continents, et s'amenuise quand ce trajet est plus important. En effet, l'apport de vapeur d'eau

nouvelle au-dessus des continents (par évapotranspiration) se fera à partir de l'eau stocké dans les sols, elle-même issue de l'eau de pluie. Néanmoins, cet effet est moins important dans les zones où le recyclage de l'eau est important, comme en Amazonie (Rozanski et al., 1993).

Enfin, la distribution spatiale du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations varie en fonction de l'intensité des précipitations, notamment aux Tropiques, et notamment au-dessus de la mer. Une des raisons pour expliquer cette distribution serait que dans les cellules de convection plus intenses, les gouttes d'eau sont condensées à plus haute altitude, à des températures plus froides, entraînant un appauvrissement plus fort du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations.

La somme de ces effets implique que la distribution spatiale du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations est au premier ordre contrôlée par la latitude et la distance aux points principaux d'évaporation, ainsi que la température moyenne du lieu.

$\delta^{18}\text{O}$ dans la cellulose

La composition isotopique de l'oxygène de la cellulose résulte de différents processus modifiant la composition isotopique de l'eau d'alimentation du site considéré (eau de pluie): processus cinétiques (diffusion de vapeur) et thermodynamiques (liés à des changements de phase « liquide-vapeur »). Pour ce travail, le fractionnement entre la composition de l'eau de pluie et de la cellulose est calculé en utilisant un module spécifique ajouté par Camille Risi dans ORCHIDEE durant sa thèse (<http://www.lmd.jussieu.fr/~crlmd/these.pdf>). Ce module représente du mieux possible les variations de composition isotopique de l'eau dans les différents réservoirs du continuum sol-plante jusqu'à la formation de cellulose.

Du fait du rôle « tampon » du sol, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau du sol pompée par la végétation est dépendante des précipitations ayant eu lieu au cours de plusieurs mois précédents l'assimilation (voire années, pour les couches plus profondes). De fait, on considère que le $\delta^{18}\text{O}$ de la cellulose intègre au premier ordre les variations liées aux changements de $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations des mois précédents la formation des sucres lors de la photosynthèse. Elle intègre de plus les conditions spécifiques de chaque site, à savoir la distribution géographique contrôlant le fonctionnement du réservoir sol. En effet, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau du sol (absorbée par les racines) ne correspondant pas seulement à la moyenne du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau des précipitations. Lors de son évaporation à la surface du sol, l'eau s'enrichit en ^{18}O suite à une évaporation préférentielle de l'isotope léger. Cet enrichissement impacte donc fortement les couches superficielles de l'eau du sol et donc en partie l'eau absorbée par la plante. Ce processus est dépendant du niveau d'évaporation et donc des variations de températures au cours des mois précédents. Cette intégration entraîne donc un effet tampon sur les paramètres climatiques des mois précédant la formation de la cellulose, influence que l'on ne retrouve pas dans le signal isotopique du carbone de la cellulose.

La composition isotopique de l'oxygène retrouvée dans la cellulose dépend ensuite principalement du flux de transpiration foliaire, qui a tendance à enrichir l'eau foliaire, par évaporation préférentielle de l'isotope

léger. Cette étape est largement influencée par le déficit de pression de vapeur (VPD, différence entre la pression de vapeur saturante et la pression de vapeur de l'air ambiant) et la teneur isotopique de l'humidité de l'air ambiant. Plus le VPD est important, plus l'enrichissement de l'eau foliaire par rapport à l'eau d'alimentation (eau du sol) est fort. Le $\delta^{18}\text{O}$ de la vapeur contrôle aussi directement ce niveau d'enrichissement.

La formation des premiers sucres utilisés par la suite pour former la cellulose incorporera donc la composition isotopique de l'eau foliaire (plus spécifiquement de l'eau au niveau des chloroplastes). Celle-ci reflète donc la composition de l'eau de pluie, partiellement enrichie au niveau du sol (2 à 7 ‰, par évaporation) et enrichie substantiellement au niveau foliaire (jusqu'à +10‰ par rapport à l'eau captée, par transpiration).

Nous pouvons cependant noter que par la suite, la composition isotopique en ^{18}O des photosynthétats peut encore être légèrement modifiée avant d'intégrer la cellulose, par échange de molécule d'oxygène avec la sève brute du xylème. Un coefficient de mélange entre les photosynthétats et ces molécules issues du xylème a été introduit dans ce travail : terme $f_{\text{O}18}$ utilisé par la suite.

2.3 Observations: Largeur et isotopes de la cellulose des cernes d'arbres

Pour le détail technique des méthodes de mesures des traceurs mentionnés dans ce chapitre, on pourra se référer à la section « methods » de l'article ci-après.

De manière générale, nous pouvons également indiquer ici que la représentativité des mesures est un problème fondamental des études de terrain cherchant à décrire le comportement général d'un écosystème. Lors des mesures de terrain, les mesures sont biaisées par les individus choisis. Généralement, les arbres les plus âgés et dominants sont choisis. De ce fait, ce sont souvent des arbres ayant eu une concurrence pour la lumière et l'eau plus faible que la moyenne, qui ont été choisis. Ceci aura donc un impact potentiel lorsque l'on cherchera à comparer les mesures à un modèle dont l'objectif est de représenter le fonctionnement d'un peuplement moyen.

Un second problème des mesures de terrain apparaît lorsque l'on compare les données d'arbres échantillonnés sur une même parcelle, montrant des variations annuelles largement différentes, alors que peu de distance les sépare. Des variations très fines de lumière, de disponibilité en eau, de concurrence peuvent expliquer ces différences dans les observations, mais posent le problème de la représentativité d'une moyenne réalisée sur quelques individus (moins de 10 la plupart du temps) pour décrire les séries temporelles d'une parcelle entière, voire d'une région.

Dans le travail mené pour cette thèse, nous avons pu nous baser sur des mesures de terrain recouvrant des

climats et des espèces végétales variées, en Europe. 8 sites ont été mesurés, la plupart par l'équipe de dendrochronologie du LSCE (Daux et al., 2011, Etien et al., 2008) ou un laboratoire finlandais.

2.4 Evaluation du modèle ORCHIDEE avec les mesures de largeurs et isotopiques de cernes

2.4.1 Objectifs et résumé de l'étude

Notre étude utilise de manière simultanée la représentation de 3 traceurs (largeurs de cernes d'arbres et la composition isotopique de la cellulose respectivement en carbone et en oxygène). Chacun de ces traceurs est simulé grâce au modèle de biosphère ORCHIDEE de manière paramétrique. Les séries temporelles obtenues, couvrant une centaine d'années pour la plupart des simulations, sont comparées aux mesures in situ, pour un grand nombre de sites à travers toute l'Europe (climat océanique, boréal, méditerranéen), et pour une variété d'essences végétales.

Cette simulation « forward » permet d'analyser au premier ordre la capacité du modèle à reproduire les variations inter-annuelles et décennales des 3 traceurs étudiés, avec une attention toute particulière portée aux évènements extrêmes. On observe dans cette étude que la simulation avec ORCHIDEE permet de bien capturer les années de fort stress hydrique, où largeurs des cernes et composition isotopique marquent une croissance difficile de la végétation. Au contraire, pour les années de bonne croissance, le modèle ne semble pas si apte à les reproduire.

Chacun des traceurs utilisés ici renferme des informations complémentaires (traceur influencé/construit pendant des périodes de temps différentes de l'année et/ou influencé par des facteurs différents). Comme ces traceurs sont largement dépendant des variables climatiques et des conditions de stress hydrique, la comparaison croisée des représentations de ces trois traceurs permet d'appréhender lesquels des mécanismes et des paramétrisations sont les mieux contraintes dans les équations du modèle.

Les défauts de représentation ont été mis en avant, et la sensibilité des traceurs aux paramètres est testée, afin de quantifier l'amélioration de représentation que l'on pourrait obtenir si l'on modifiait certains paramètres contrôlant par exemple le stress hydrique du modèle. En particulier, l'apport de l'utilisation d'un schéma d'optimisation est investigué pour améliorer les paramètres du modèle en utilisant simultanément plusieurs sites, plusieurs espèces végétales et les informations complémentaires de trois traceurs.

L'apport d'une telle approche a également permis de souligner la mauvaise/l'absence de représentation de la covariance entre années successives (en particulier les effets dit « retards ») pour les cernes et leur composition isotopique. En effet, dans un modèle comme ORCHIDEE, la propension d'une mauvaise ou d'une bonne année à se répercuter sur les années suivantes est clairement sous-estimée par rapport à ce que l'on a pu observer dans les données expérimentales de terrain (avec des auto-corrélations atteignant 60% la

première année pour la largeur des cernes). Une telle remarque remplit pleinement l'objectif d'un travail d'inter-comparaison, qui amène, comme nous l'avons vu précédemment, à devoir proposer une nouvelle approche conceptuelle, afin de pouvoir représenter l'influence assez forte de la remobilisation des réserves en cellulose d'une année sur l'autre, si l'on veut espérer pouvoir améliorer la représentation des échanges entre la biosphère et l'atmosphère.

2.4.2 Article

Cette section représente une première ébauche d'un article. Cependant, ce travail n'est pas encore abouti et en cours d'amélioration afin de pouvoir soumettre cet article avant la soutenance de thèse.

NB : La bibliographie correspondante est incluse en fin de thèse

POTENTIAL OF TREE-RING WIDTH, ¹³C AND ¹⁸O ISOTOPES SIGNAL TO CALIBRATE A PROCESS BASED LAND SURFACE MODEL, ORCHIDEE

Thomas Launois¹, Philippe Peylin¹, Valérie Daux¹ and Camille Risi²

[1] Laboratoire des sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Gif sur Yvette, France

[2] Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD), Paris, France.

Abstract

In order to improve our understanding of the mechanisms of carbon absorption and release by the biosphere and the oceans, scientists are using models which simulate the exchange of carbon, water and energy with the atmosphere. However these process-based models often lack validation for long time scale processes as well as for the impact of climate extremes on the carbon and water fluxes. Working with the ORCHIDEE model and recent measurements of tree-ring width and isotopic composition of the cellulose (carbon and oxygen) at several European sites allowed us to demonstrate the potential of these long time-series to calibrate the model and highlight his deficiencies.

The first step concerned the calculation of the isotopic compositions in a recent version of ORCHIDEE that accounts for forest growth and forest management with an ensemble of diameter classes that evolves through time. We then compared the simulated time series of tree-ring width and their isotopic compositions to the observed year to year variations (IAV) for 7 sites across Europe (from Southern France to Finland). The results indicate that the model using observed and reconstructed climate forcing is able to reproduce partially the IAV of the signals (tree-ring widths, carbon and oxygen isotopic compositions) with correlations that amount to 0.6 for isotopic compositions and 0.5 for tree-ring width. However, significant discrepancies remain, given that the responses to drought or heat waves are still only partially accounted in the model. We further detail the potential of a tree-ring multi-tracer approach to improve a process-based model for key physiological processes. Improved models would open various perspectives, such as improving our comprehension of current and past variability in isotopic tree-ring patterns in order to analyze changes in paleo-climatic and paleo-environmental changes.

1 Introduction

In the context of rising atmospheric CO₂ concentrations, which leads to climate changes (Tyndall et al., 1861; Plass et al., 1956), global terrestrial ecosystem models are important tools to assess and predict the fate of the land carbon budget. Process-based models using mechanistic formulations are used to establish

land carbon budget and their temporal evolutions from intra-day to decadal timescales. One major interest is their use to disentangle the contribution of different factors (climate, CO₂ level, nutrients concentrations...) on the land carbon uptake and their ability to perform simulations in the future (see for instance the CMIP5 exercise). So far these models have been mainly evaluated against satellite data (NDVI), atmospheric CO₂ levels after transport of net carbon surface fluxes, eddy covariance CO₂, latent and sensible heat fluxes (short term variability) and forest carbon stocks. However, as far as we know, they haven't been heavily evaluated against in situ measurements of tree-rings widths and tree ring isotopic compositions (¹³C and ¹⁸O).

Parallel to the development of global vegetation models, there is a growing number of available dendrochronological measurements, mainly for tree-rings widths but more recently for their isotopic composition. Up to now, these datasets have been mostly used for paleo-climate reconstructions, but rarely for a multiproxy analysis. These datasets have even been more rarely used to validate or constrain process-based land surface biophysical models, such as the recent implementation of the non-linear biogeochemical processes associated with tree growth. Few attempts have been made in this direction by recent studies. For example, Danis et al. (2012) did use the 3 tracers (width, ¹³C and ¹⁸O) to evaluate for the first time a site-specific model, MAIDEN-ISO, calibrated with in situ data (Fontainebleau). However, this is a one-site study, and the model is primarily designed for paleo-climate reconstructions.

Babst et al. (2010) as well as Tan et al. (in prep) propose an evaluation of several DGVM models over the European domain, but using only tree-rings widths. These evaluations are performed considering tree-ring widths as a proxy for the Net Primary Production (NPP), and not by using an explicit calculation of tree-ring widths in the model, as proposed in this paper.

In this context, the aim of our study is to evaluate a process-based global model, making use simultaneously of the three tree-ring tracers, measured at several sites under various climatic conditions and for various tree species. The chosen model, ORCHIDEE (Krinner et al. 2005) has been improved to simulate the tree ring growth and their isotopic composition. The ability of the model to simulate the inter-annual variation (IAV) of the tree-ring widths and their carbon and oxygen isotopic compositions will be specifically investigated.

This study should be considered as a first step in our aim to optimize model parameters using formal data assimilation techniques. The overarching question guiding our model data comparison is: what is the information content of each data stream and which particular data stream (or combination of data streams) should we use to optimize the critical model parameters controlling the inter-annual variations of carbon assimilation and its allocation to the different plant reservoirs? Prior to investigating this question, we first need to assess the potential of ORCHIDEE to simulate the IAV of the different tracers. Therefore, this paper investigates three main objectives.

- We first evaluate the ability of ORCHIDEE to simulate long dendrochronology time series including tree-rings widths and isotopic composition (^{13}C and ^{18}O) and quantify the model performances in terms of IAV of the signals for an ensemble of sites.
- Secondly, we evaluate the complementarities of the 3 tracers (tree-rings' widths, ^{13}C and ^{18}O composition), investigating the benefit of the more complex isotopic measurements to the sole width measurements.
- Thirdly, we investigate the remaining model-data mismatches and identify the major model weaknesses and the possible causes of mismatches for each of the three tracers.

To answer these objectives, the paper is structured as follow. In a first section, the sites and the measured data streams are presented. Then, the model and the different meteorological forcing used to simulate the measurements are briefly described, for each tracer. The result section starts with a description of a preliminary calibration of ORCHIDEE for each tracer. Then, the results for the 3 simulated tracers are compared with the observations at the site of Fontainebleau. The trends, the inter-annual variations and the mean values are discussed. The results of the model-data comparisons for all the available sites and tracers are then analyzed. Especially, the independency of the tracers is discussed. Finally, the paper presents and tries to quantify some causes of the constant biases and repeated mismatches patterns between the modeled and measured data.

2 Data and model description

2.1 Study sites

Eight sites from the database of the “Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement” (LSCE) or studied in the frame of the ISONET project (EU project EVK2-2001-00237) were selected in Northern and Western Europe (Fig. 1; Table I) in order to cover a wide range of climate conditions, and a diversity of tree species and soils. The three northernmost sites are located in Finland. At Kessi and Sivakkovaara, *Scotch Pine* is the main species, while *Pedunculate Oak* is predominant at Bromarv. The description of these 3 sites and the analysis of the tree parameters are provided by Hiltunen et al. (2009) for the pines and Hiltunen and Berninger (2010) for the oaks. Three sites, planted mainly with oaks, are located in France at Fontainebleau (*Sessile Oak*), Rennes and Annecy (*Pedunculate Oak*). The tree parameters at these sites were presented respectively in Etien et al. (2009), Raffalli-Delercq et al. (2004), and Danis et al. (2006). In a fourth French site, situated in the Alps at Névache, the *European Larch* is the dominant species. The site and the trees are described in Daux et al. (2011). The dendroisotopic study of these trees has not been published. Four different species with different ecological preferences are represented in the database (oak, pine, larch and cedar). The density of the stands range from ca. 60 trees/ha in the Alpes to about 240 trees/ha in north-western France (Rennes). Most soils are loams, except in the Alpes where the rocks show on the surface.

The sites belong to a wide range of climatic conditions, from warm temperate climate with hot and dry summer to snow climate, fully humid, with cool summer and cold winter (Köppen-Geiger's classification; Kottek et al., 2006) (Tab. I).

Table 1: Characteristics of the sampling sites and period on which each measurement is available. Lt : Latitude in °N; Lg: Longitude in °E; SD: stand density in number of trees /ha; N: number of trees used for the isotopic analysis; M.A. : mean age of the trees sampled; CT = climate type according to Köppen-Geigge classification (Kottek et al., 2006). Dfc: snow climate, fully humid, with cool summer and cold winter, continental subarctic or boreal-type (taiga); Dfb : Snow climate, fully humid, warm summer continental or hemiboreal; Cfb: humid, maritime warm temperate climate; Bsk : Steppe-type climate, dry (arid and semiarid) with warm winter; Bwk/Bwh : Desert-type climate, dry (arid and semiarid) with warm winter; Soil: soil type; P: precipitation amount in mm; T_{max} and T_{min}: Annual mean values of maximum and minimum monthly temperatures respectively, in °C.

Sites	Sivakkovara	Kessi	Bromarv	Rennes	Fontainebleau	Annecy	Névache
Country	Finland	Finland	Finland	France	France	France	France
Lt	62.5	68.6	60.0	48.1	48.4	45.9	45
Lg	31.2	28.2	23.0	-1.7	2.7	6.2	6.6
Alt (m)	200	140-170	5	70	100	450	2050
SD	-	-	-	240	140	40	100
N	4	4	4	4	4	6	8
M.A.	400	400	150	120	120	70	170
CT	Dfc	Dfc	Dfb	Cfb	Cfb	Dfb	Dfc
Soil	Sandy loam, <50 cm	Sandy loam, <50 cm	Sandy loam, <50 cm	Loam, 1.5m	Calcareous loam, 1m	Clay loam, thick humid	Sandy loam, <50 cm
P (mm)	582	390	502	677	678	906	777
Tmax	5.8	4.3	9.1	16	15.4	16.2	11.2
Tmin	-1.8	-4.8	4.5	7.6	6.4	6.6	-2.5
available years (TRW/ ¹³ C/ ¹⁸ O)	1901-2000	1901-2000	1901-2000/1901 - 2000/1910 -2000	1901-1998/1901 - 1998/1943 -1998	1901-1998	1970-2001/1971 - 2001/1971 -2001	1901-2002/1913 - 2002/1919 -2002

2.2 Tree-ring data

2.2.1 Sampling and tree-ring width

The trees were cored at breast height. The cores were first cross-dated visually and then further validated using the COFECHA software package (Grissino-Mayer et al. 1997). Details can be found in the publications cited above.

At each site, the cores analyzed for isotopes were selected among a larger number of samples. In this study, the tree-ring widths (TRW) used correspond to the average TRW (in mm) of the cores analyzed for isotopes. The number of cores at each site is reported in table I. The juvenile effect (decreasing size of tree-rings

widths as the tree gets older) was taken in account and avoided by choosing old enough trees and/or removing the first 30 years of growth.

2.2.2 Isotope measurements of $\Delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$

Rings in the cores were separated using a scalpel under binocular magnifier. For oaks, early wood and late wood were separated and only late wood was processed. Samples were milled. The isotopic analyses were performed on α -cellulose extracted from wood. Samples for carbon isotope ratio measurements were combusted and CO_2 separated in an elemental analyzer and samples for oxygen analysis were pyrolyzed and CO separated in a high temperature elemental analyzer (ThermoFinnigan TC/EA). Carbon and oxygen isotope results are expressed using the conventional notation:

$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{ref}}} - 1 \right) * 1000$, where R_{sample} is the isotopic ratio of the sample (resp. $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ and $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$) and R_{ref} the isotopic ratio of the reference (resp. V_{PDB} ($\delta^{13}\text{C}$) and V_{SMOW} ($\delta^{18}\text{O}$)).

Samples were analyzed at least twice, and the average value of the replicates was calculated. The uncertainty of individual values was $\pm 0.25\text{-}0.30\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 0.10\text{-}0.13\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$. More detailed descriptions of the analytical procedures can be found in the publications mentioned above.

For observed and simulated $\delta^{13}\text{C}$, we took into account the decreasing levels of atmospheric $\delta^{13}\text{C}$, due to admixture of ^{13}C depleted CO_2 issued from fossil-fuel-derived products burning, known as the ‘‘Suess effect’’. We hereby want to focus mainly on inter-annual variations of modeled and observed carbon isotopic composition in tree-rings. Thus, we didn’t try to incorporate the Suess effect in the model, and avoided its consequences, by using discrimination instead (referred as $\Delta^{13}\text{C}$). Discrimination is calculated by removing the $\delta^{13}\text{C}$ composition of the atmosphere from the $\delta^{13}\text{C}$ composition modeled in the tree-ring cellulosis.

The atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ time series used for removal of the trend was obtained from ice cores data and instrumental measurements compiled by Leuenberger et al. (2007). The length of the tree-ring widths, $\Delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ records used in this study are presented in Table I. Most of the chronologies are 60-year-long. Some of them cover almost entirely the 20th century.

2.3 ORCHIDEE model

2.3.1 General model description

We use the global mechanistic biogeochemical ORCHIDEE model described in Krinner et al. (2005). The model simulates the exchanges of energy, water and carbon dioxide within the soil-vegetation-atmosphere continuum, at a half-hourly time step. Carbon allocation in the different vegetation pools, autotrophic respiration, foliar onset and senescence, mortality and soil organic matter decomposition are calculated with a daily time step. ORCHIDEE can be used at site level or globally for regional CO_2 or water budget studies (Jung et al. 2007, Sitch et al. 2014), as well as for future carbon-climate simulations (such as the recent CMIP5 exercise), coupled to an atmospheric model (Cadule et al. 2010).

The vegetation is specified by selecting one of the 13 different Plant Functional Types (PFTs) over the

globe. Except for phenology (onset and termination of the growing season), the processes are represented with generic equations, but with specific parameters for each PFT. In this study, ORCHIDEE is used in a “grid point mode” at each site where tree-ring data are acquired. The model was forced with half-hourly meteorological fields. The vegetation type for each site is reported in Table 1. The meteorological forcing correspond either to observation data at nearby meteorological stations or to a combination of model and observation values (CRU-NCEP forcing, see below). Forcing variables are air temperature, rainfall and snowfall rates, air specific humidity, wind speed, pressure, shortwave and longwave incoming radiations. Note that the model includes a weather generator to derive half hourly meteorological forcing from daily to monthly forcing.

Biomass and soil carbon pools are initialized to steady state equilibrium from a spin-up run, where the meteorology is recycled for 5000 years. The forest is then clear-cut and the model is run over the period covered by the tree-ring data (i.e., to simulate the true forest age). The standard ORCHIDEE model has gone through substantial modifications in order to simulate properly Tree-ring widths in mm, carbon discrimination and oxygen isotopic composition in the tree-ring cellulose. These modifications are described below.

Of particular importance for all three tracers, is the representation of the hydrological cycle (especially for $\delta^{18}\text{O}$ modeling). Figure A.1 in appendix presents the pools of water and the exchanged fluxes considered in ORCHIDEE. The soil hydrology comprises two reservoirs (a superficial and a bottom one) following the description by Choisnel et al., [1995]. Water income at the soil surface has three origins: throughfall rains, snow melt, and through fall dew and frost. Water can leave the soil reservoir through transpiration, bare soil evaporation, surface runoff and drainage. Snow is represented by a single layer reservoir in ORCHIDEE. At the plant level, the water stress is calculated as a function of the soil water content weighted by an exponential root profile (details are given in appendix II). The water stress function affects transpiration through the modulation of the stomatal conductance.

2.3.2 Tree-ring width modeling

Most global carbon land surface models only describe a forest stand with above and below ground mean carbon reservoirs. The carbon net primary production resulting from photosynthesis minus autotrophic respiration (NPP) is allocated to the different reservoirs but there is no accounting for individual tree growth. In these studies, the comparison with TRW is restricted to a comparison of the phase of the observed inter-annual variations (IAV) of TRW with the IAV of the NPP allocated each year to sapwood (see for instance Tan et al., in prep.).

Recently, the ORCHIDEE model has been largely improved with the addition of a new “Forest Management” module (referred as ORCHIDEE-FM, Bellassen et al. 2010) that i) allows simulating the growth of individual trees of a forest stand and ii) uses more realistic allometric rules to partition the NPP between leaves, trunk, branches and roots. The model uses an ensemble of 15 tree diameter classes that evolve

separately during the simulation. The mean woody NPP of the stand calculated by ORCHIDEE is distributed unevenly across the different diameter classes following the observed rule that smaller trees have less NPP than dominant bigger trees (Deleuze and Dhote, 2001). Each year, the distribution of the NPP is driven by 2 parameters: γ that defines the slope between the fraction of NPP allocated to each diameter class and the mean diameter of the class, and a limiting factor σ that indicates a threshold under which trees receive a fixed part of the yearly NPP increment.

This module thus allows the representation of realistic TRW time-series for each diameter class, accounting for geometric effect and PFT-specific tree allometry (ratio between leaf, roots and trunk sizes). The different tree diameter classes will thus respond differently during their growth to climate variations such as incoming light and soil moisture because of the different Leaf Area Indexes, root density and transpiration parameters among the different classes.

The outputs of ORCHIDEE-FM are time-series of tree-ring widths in mm for the different diameter classes. As such, they can be directly compared with the measured time-series. Therefore, an evaluation of the simulated absolute values of the tree-rings widths can be done, by comparing them to the measured tree-ring widths, which is obviously not the case for models that only provide a mean NPP at site-level.

However, the tree-ring width time series, which can be back-calculated at the final time step, are taken from an entire circumference class and the subsequent mean does not represent the growth of a single tree. Moreover, some individual trees are retrieved from the stand to represent “mortality processes” (each year), which leads to non-linear increase in the circumference class distribution, with some thresholds. In addition, the largest and smallest trees that survive until the end of the simulation are tracked as individuals. Thus, the largest and the smallest trees of the stand are both coherent and continuous time series.

Because of the distinction between tree diameter classes, we decided to select among the different simulated TRW time series that best fits with the measurements at the cores location. Especially, knowing that the cored trees are usually chosen for their dominance in the area, we verified that the selected diameter class corresponds to tree of similar diameter than the cored trees (see section 3.1).

Trees are known to grow smaller rings as they get older through age and geometry effects that are both accounted for in this new version of the model. At each site, the simulations were done so that at the end of the simulation the age of the trees corresponds to the mean ages to the cored samples. We then disregarded the first 10 years that are highly affected by the large “age effect” during juvenile stages, as these effects are difficult to model.

2.3.4 Tree-ring $\Delta^{13}\text{C}$ modeling

Additional processes were introduced in ORCHIDEE to properly simulate the ^{13}C isotopic composition of the different carbon pools. For C_3 species, the carbon isotope discrimination ($^{13}\Delta$) during leaf photosynthesis (preferential uptake of the lighter $^{12}\text{CO}_2$ isotope) is calculated according to Farquhar *et al.* (1982):

$$^{13}\Delta = a + (b - a) \frac{C_i}{C_a}, \quad (4)$$

where a (equal to 4.4‰) is the fractionation against $^{13}\text{CO}_2$ during the diffusion between free air and the stomatal cavity, b (= 27‰) the fractionation during carboxylation (mostly influenced by the RuBisCO affinity differential between the two carbon isotopes), C_i the leaf internal CO_2 concentration (simulated by ORCHIDEE) and C_a the atmospheric CO_2 concentration.

The carbon isotope composition of the newly formed photosynthates is calculated half-hourly according to:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{photosynthates}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - ^{13}\Delta}{1 + ^{13}\Delta} \quad (5).$$

Atmospheric carbon isotope data ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$) and CO_2 concentration were taken from ice bubble air from Antarctica (Francey *et al.* 1999; for $\delta^{13}\text{C}_a$ data prior to 1978 and for CO_2 concentration data prior to 1959) and from atmospheric monitoring (Mauna Loa: Keeling & Whorf, 2005; Mace Head: NOAA ESRL, 2007). A mean seasonal cycle was added to the annual $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ record, using monthly mean atmospheric data measured at Mace Head (NOAA ESRL, 2007). The formulation for stomatal conductance is taken from Ball *et al.* (1987). Hydric stress is directly applied on the stomatal conductance as described more in details in Appendix A1.

From the simulated $\delta^{13}\text{C}$ of the photosynthates to the mean carbon isotope composition of the tree-ring cellulose, several processes occur. First, additional fractionation can be caused by biochemical processes, which affect the first product of photosynthesis and lead to a difference between $\delta^{13}\text{C}$ in the cellulose and that of the newly formed photosynthates (e.g. Verheyden *et al.* 2005). Given that the study focuses on the IAV of the signal, we neglected this effect usually taken as a constant offset (0.7 ‰ in Danis *et al.*, 2012). Secondly, we accounted for the fact that the isotopic measurements are done only on the late wood and not on the entire cellulose of the tree-rings. The measurements are not taking into account the part of the wood formed at the beginning of the growing season with carbon compounds mainly from the reserve pools. Thirdly, we accounted for the transport from the leaves to the trunk, as a transformation can occur on the newly formed photosynthates, involving some mixing with remobilized carbon compounds from previous years. Thus the isotopic signature from the current year can somehow be mixed with the previous year signatures. We took a rather simple approach to account for these effects by: i) selecting the tree-ring carbon isotope composition from a 2-month-long growing period in the model, for which we obtained the best-fit to the measured late wood season composition and ii) calibrating a factor fc (at the Fontainebleau site), which establishes the mixing ratio between the isotopic composition of the photosynthates produced and the isotopic composition of the carbon remobilized from a pool formed in the previous years.

2.3.5 Tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ modeling

We used a modified version of the terrestrial biosphere model ORCHIDEE to perform simulations of $\delta^{18}\text{O}$ time series, following the work of Risi *et al.* (2009). Water isotopes are added in the code as passively

advected tracers between the different reservoirs, except for phase changes and for the diffusion of water vapor. The ORCHIDEE-18O version thus accounts for fractionations during evaporation at the soil surface (as well as at the surface of intercepted water) and within leaves during transpiration. It is based on a modified version of the [Craig and Gordon, 1965] equation that describes the preferential evaporation of the lighter isotope (^{16}O versus ^{18}O) of a free water body at steady state. Note that we do not account for fractionation associated with diffusion in the vapor phase in the soil (Melayah et al., 1996). The main effect that controls tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ corresponds to the enrichment in ^{18}O within the leaves (where transpiration occur) with respect to the isotopic composition of soil water that is itself primarily controlled by the isotopic composition of the precipitation. The water storage in the leaf is neglected, and we use the Dongman et al. (1974) equation that includes non steady states effects. These processes are described in details in Risi (2008) and they allow to properly simulate the $\delta^{18}\text{O}$ composition of the photosynthates. Additionally, a mixing effect between oxygen of the newly formed photosynthates and oxygen of the xylem water during the transfer of photosynthates to the trunc was taken in account, according to Anderson's equation.

2.4 Forcing fields

Two different meteorological forcing were used, depending on the site. Additional specific isotopic forcing were also needed to simulate the tree-ring $\Delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$.

Local meteorological forcing:

For the Rennes and Fontainebleau French sites we had access to 50-year-long records of local meteorology from nearby weather stations (covering 1950-1998 and 1960-2007 periods for Rennes and Fontainebleau, respectively). Each dataset comprises daily mean temperature as well as maximum and minimum temperatures, relative humidity at 10 a.m. (2m high), accumulated daily rainfalls, daily incoming shortwave radiations and wind-speed at 10 a.m. (2m high). The meteorological station for Rennes is located in the town, while the trees were cored in the suburbs, which could lead to a small overestimation of the temperature forcing.

Prior to 1980, for both sites, there is around 10% - 15% missing data for both relative humidity and daily incoming shortwave radiations. Because running ORCHIDEE requires continuous meteorological forcing, these gaps were filled using the CRU-NCEP dataset (see below). For the relative humidity, we replaced the missing data by the value available from the CRU-NCEP dataset at the same grid point. For the shortwave radiations, we first calculated the time-series of theoretical daily maximum incoming shortwave radiations (SW_{max} , knowing the latitude). We then made a double regression to find the best-fit equation linking the ratio of incoming to maximum radiation to the rainfall and temperature (used as proxy for the cloud cover). This can be summed up as $\text{SW}_{\text{real}} = X(\text{T}_{\text{mean}}, \text{Rainfalls}) * \text{SW}_{\text{max}}$, allowing SW_{max} to be reduced to a lower SW_{real} value when clouds are present. We calculated an X coefficient for each month of the year, knowing that the relationship between the interceptions of incoming shortwave radiations by clouds and temperature and

rainfalls may vary throughout the seasons. The X coefficients were calculated during periods where all forcing data are available. For the 1980-1995 period, both at Rennes and Fontainebleau, the correlation between the reconstructed SW_{real} and the measured values was included between $r=0.65$ and $r=0.9$ depending on the month.

CRU-NCEP meteorological forcing

Additional to the local climate forcing, and when the local observations are not available for the entire simulation period, we have used forcing combining observations and model outputs. The forcing is based on a merge product of Climate Research Unit (CRU) observed monthly 0.5-degree climatology (v3.0, 1901-2009, New et al. 2000) and the high temporal weather reanalysis from NCEP. We selected from this merge product at 0.5° spatial resolution the grid-cell containing the tree-ring observation sites. Note that this merge product has been used in the recent land surface model inter-comparison (Sitch et al., 2014). The monthly fields were further disaggregated into half-hourly values using a weather generator. For several sites, we did collect daily forcing files from MétéoFrance. Some of them needed light (<10%) gap-filling, which was done using a combination of a regression and the extrapolation from the CRU-NCEP file, at the same grid point.

Specific isotopic forcing:

As mentioned above (subsection 2.3.4), $^{13}\Delta$ simulations were run considering a constant -8‰ $\delta^{13}\text{C}$ value for the atmospheric isotopic composition of carbon (the Suess effect was removed in any case, so this constant value does not matter). For $\delta^{18}\text{O}$ time series simulations, ORCHIDEE-18O requires additional forcing, at monthly time step, which correspond to the isotopic compositions of precipitation and water vapor. These values were retrieved from a simulation over 1890-2007 with the atmospheric transport model, LMDz-ISO, that includes the atmospheric cycle of ^{18}O in water (Risi et al. 2009). This approach, rather than meteorological regressions used in most previous studies (see for instance Danis et al (2012)), gives access to synoptic variations in $^{18}\text{O}_p$ and $^{18}\text{O}_{\text{vap}}$.

2.5 Model simulations and post-processing

Model Spin-up and calibration

In order to start the simulation with realistic water content levels, we first performed a 20-year-long spin-up. Then, the transient simulation is run, with an initial tree density set at 1000 per hectares. For the calibration of few parameters specifically linked to the computation of the tree ring tracers, we have been using the observed TRW and isotopic compositions for carbon and oxygen at Fontainebleau site, where high quality measurements are available. The Fontainebleau site is also not affected by major hydric-stress conditions. Moreover, we chose the 1975-2000 period for calibration, which has the double advantage of being long enough to offer significant statistic differences between the time-series, and recent enough so that the meteorological forcings are considered as being relatively reliable.

Post-processing & statistical analysis

For the tree-ring widths, as the focus of this work concerns the evaluation of the modeled IAV, we have removed a best-fit second order polynomial in both the model and the observation time-series. This removes any possible trend in the simulated or observed tree-ring widths, which could be linked with age and geometry effects.

For $\Delta^{13}\text{C}$, we removed from the observations the negative trend observed in the atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ due to the addition of depleted $^{13}\text{CO}_2$ from fossil fuel (Suess effect). The subtraction of the trend is realized by removing a best-fit first order polynomial. The post-processed time series for the three tracers are compared using standard statistics: i) the mean over the whole period, ii) the correlation between observed and model yearly values, and iii) the normalized model standard deviation equal to the model standard deviation divided by the standard deviation of the observations. Specific yearly anomalies will be discussed in term of z-score measure.

1. Results

3.1 Calibration of global parameters

All the following calibrations were driven at Fontainebleau site, since this site can be forced with the most precise daily local meteorology forcing data over the 1970-2000 period.

3.1.1 Tree-ring diameter representation

ORCHIDEE-FM uses circumference classes to represent the different individuals of a stand (see section 2.3.2). In order to select a given tree from the model stand, we first consider either the largest or the smallest simulated tree, because they are the only trees continuously tracked in the model. Cored trees are chosen on characteristics such as “evenly shaped” trees, and their representation of an average condition in the stand (for instance trees with roots too close from the river are not selected, etc...). This often leads to coring trees that had few or no competitive neighbors and that are more likely to be part of the largest trees in the stand.

For sensitivity tests, we also re-calculated a model tree of the same circumference as the cored tree. To reconstruct such tree, we applied the γ and σ values given by the model for the largest tree, on a tree of the exact same circumference as the measured tree (these parameters were only recorded for the smallest and largest trees). We finally also consider a tree corresponding to the mean diameter tree classes. The results of these sensitivity tests at Fontainebleau site, from 1970 to 2000, are displayed in figure 1 and table 2.

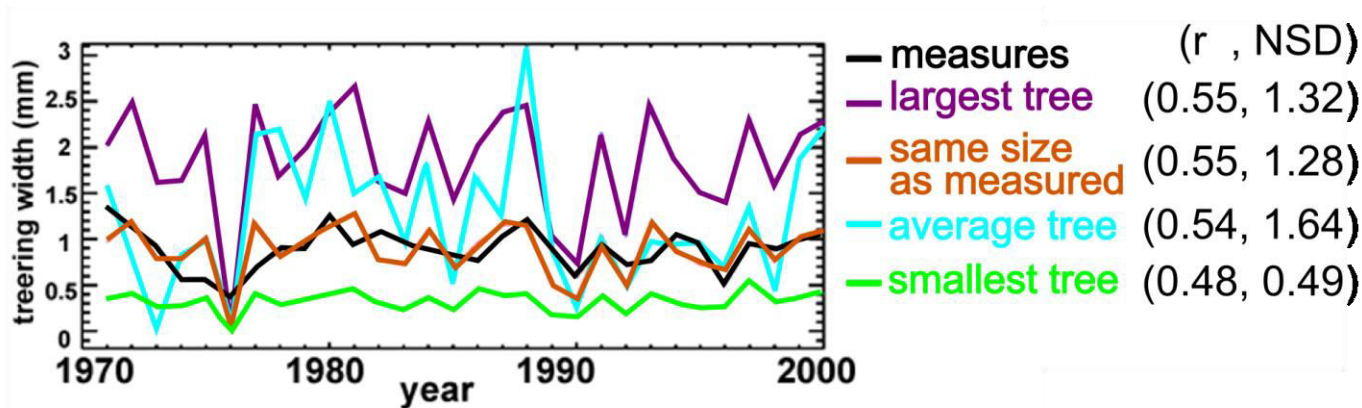


Figure 1: Measured and simulated and tree-ring width time-series at Fontainebleau site. Model values correspond to 4 different tree diameters, the largest tree of the stand, the smallest, the average tree and one which has the same diameter as the cored tree.

Table 2: Correlation, normalized standard deviation (NSD) and autocorrelation of the simulated tree-ring width with the observations, for different model tree diameter: the largest tree of the stand, the smallest, the average one and the one that has the same size the measured tree.

Diameter class	Tree-ring width		Autocorrelation after 1 year lag (observation = 0.35)
	Correlation	NSD	
Largest tree	0.55	1.32	0.1
Same size as measurements	0.55	1.28	0.1
Average tree	0.54	1.64	0.34
Smallest tree	0.48	0.49	0.1

The use of an average tree as modeled in the standard ORCHIDEE version does result in an over-estimated IAV of the tree-rings widths, due to abrupt changes of circumference linked to mortality event (thresholds, see section 2.3.2). The smallest model tree provides the poorest fit to the observations (both for the correlation and NSD) compared to the other cases. For the modeled tree of same size as the real cored batch of trees, given that we had to use σ and γ of the largest tree, the “same as measured” and “largest” trees have the same year to year correlation with the measurements. However, the NSD is slightly improved by the use of a modeled tree that shares the same circumference with the cored one than for the “largest tree”.

Therefore, for all sites, we decided to choose which one of the largest or the smallest modeled tree is the closest in size compared with the cored tree. And, if the cored tree was in between, we used the γ and σ values of the largest modeled tree in the stand, to reconstruct a modeled tree that has the same circumference as the mean circumference of the cored batch of trees.

Having access to different tree-ring width trajectories will give us information about how accurate this approximation is and whether our model under- or over-estimates the IAV for the modeled tree-ring growth at all sites.

3.1.2 Post-photosynthesis mixing of $\delta^{13}\text{C}$ signal

As described in the method section (section 2.3.3), we introduced a parameter “ f_c ” that controls the fraction

of carbon, stored as soluble carbohydrates, which is remobilized and mixed with current year photosynthates to form the current year tree-ring. Given the difficulties to estimate “ f_c ” from physiological measurements, we tried several values and selected the one that maximizes the NSD, the correlation coefficient and that also produces a one-year lag autocorrelation similar to that derived from the measurements. The 1-year autocorrelation is a measure of all carrying over effects. We have tried f_c values ranging from 0 to 0.4 (40%); table 3 summarizes the results at Fontainebleau’s site, for the period 1970-2000.

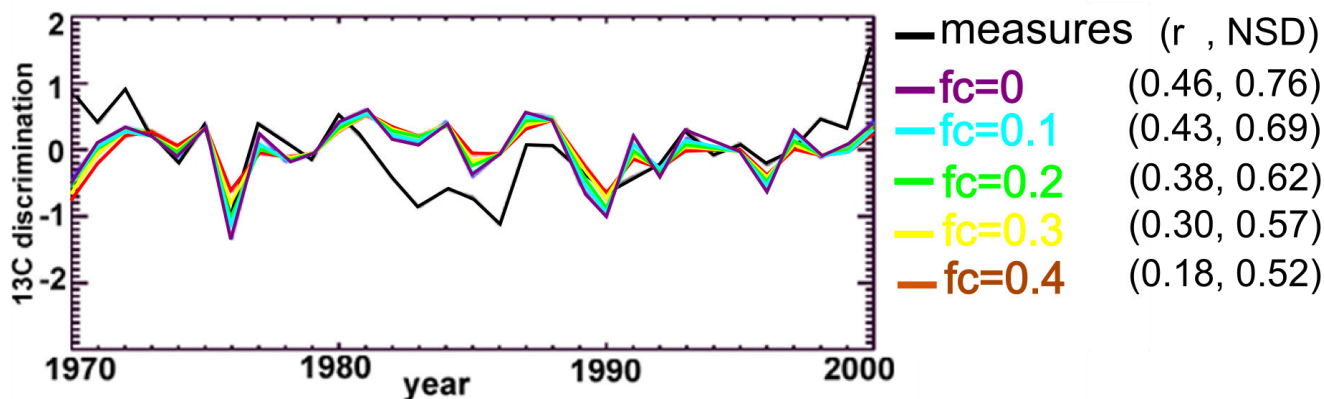


Figure 2: Measured and simulated and tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ at Fontainebleau site. Model values correspond to different values of the “ f_c ” parameter controlling the amount of the current year $\delta^{13}\text{C}$ signal controlled by the remobilization of carbon compounds from previous years (see text).

Table 3: Correlation, normalized standard deviation (NSD) and autocorrelation of the simulated tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ with the observations, for different model values of the “ f_c ” parameter controlling the level of mixing between newly formed photosynthates and carbon compounds from previous years (see text).

Fc factor value	Detrended ^{13}C discrimination		Autocorrelation after 1 year lag (observation = 0.38)
	correlation	NSD	
0	0.46	0.76	0.2
0.1	0.43	0.69	0.28
0.2	0.38	0.62	0.37
0.3	0.30	0.57	0.4
0.4	0.18	0.52	0.45

Table 3 confirms that, the higher the f_c value, the lower the correlation and the more under-estimated the NSD is. Therefore, we selected a constant value for f_c of 0.1 at each site. Danis et al. 2012 did choose a value for the same parameter of 0.18. In our case, such value would give a realistic autocorrelation after 1-year lag compared with the measurements, but it would degrade the correlation coefficient and further under-estimated the NSD compared to the value of 0.1.

3.1.3 Post-photosynthesis mixing of $\delta^{18}\text{O}$ signal

The ^{18}O isotopic composition in the cellulose is mainly driven by the ^{18}O isotopic composition of the water in the leaf photosynthates. Thus, the ^{18}O isotopic composition of the water in the leaf is of major importance. Such signature is however dampened by several factors, such as water compartmentalization in leaf and

exchange (up to 45%) between stem water and leaf water. This exchange was measured by analyzing sucrose manufactured in the chloroplasts (DeNiro and Cooper, 1989; Sternburg et al., 1986; Hill et al., 1995; Farquhar et al., 1998). Given that ORCHIDEE can model these effects, we implemented a dampening factor, f_0 , to depict the fraction of the ^{18}O isotopic signal in the leaf not directly coming from evaporated water at the leaf site.

The f_0 value affects the proportion of the ^{18}O signal in the cellulose coming from the soil ^{18}O isotopic composition (composition of the stem water). Previous published studies showed better results for relatively high f_0 factors (0.38 in Danis et al., 2012). Sensitivity tests to f_0 parameter in order to calibrate our modeling procedure are done hereafter at the Fontainebleau site, for the 1970-2000 period.

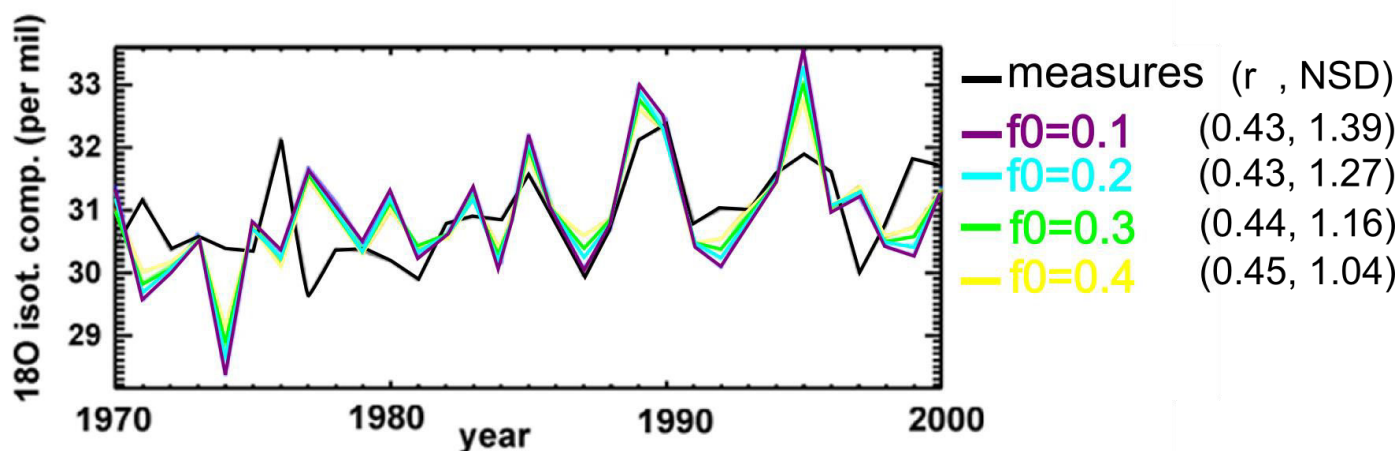


Figure 3: Measured and simulated tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ at Fontainebleau site. Modeled time-series correspond to different values for the “ f_0 ” parameter controlling the level of mixing between newly formed photosynthates and oxygen from the xylem water (see text).

Table 4: Correlation, normalized standard deviation (NSD) and autocorrelation of the simulated tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ with the observations, for different model values of the “ f_0 ” parameter controlling the level of mixing between newly formed photosynthates and oxygen from the xylem water (see text).

Fo factor value	^{18}O isotopic composition		Autocorrelation after 1 year lag (observation = 0.20)
	correlation	NSD	
0.1	0.43	1.39	0.14
0.2	0.43	1.27	0.15
0.3	0.44	1.16	0.18
0.4	0.45	1.04	0.21

As a matter of fact, the implementation of this mixing factor is barely affecting the correlation of the modeled $\delta^{18}\text{O}$ time-series with the measured one, but it significantly lower the initially over-estimated inter-annual variations of the modeled ^{18}O isotopic composition. As expected, the higher the f_0 value the higher the autocorrelation of the time series is. We thus chose the f_0 value which gave the best auto-correlation and NSD matches with the measured oxygen isotope time-series. Therefore, we selected a value for f_0 equals to 0.4, and applied it for every sites, although such value is most likely species dependent.

3.1.4 Selection of the growth period in the model

For the tree-ring widths, the entire ring is measured. Thus, we compare the cored time-series with the modeled tree-ring width of the entire year. The $^{13}\Delta$ and $\delta^{18}\text{O}$ time-series are measured only in the late-wood (for species that do have a separation between early-wood and late-wood). However, ORCHIDEE calculates the isotopic composition of the photosynthates during the entire growing period as soon as photosynthesis starts, and does not account (in a mechanistic way) for the use of carbohydrates reserves for the early wood build up. Note that ORCHIDEE only uses a pool of reserves to start growing leaves at the start of the growing season.

We thus ran sensitivity tests by building time-series of isotopic content that would correspond to different possible late-wood cellulose construction periods. We ran these sensitivity tests for both ^{13}C and ^{18}O isotopic signals, and we hereby compare the results, knowing that, obviously, both ^{13}C and ^{18}O isotopic correspond to late-wood cellulose that was built over a common period of the year.

We tried several combinations of months, even unlikely ones, for sensitivity purposes. The results are given hereafter at Fontainebleau site, for the 1970-2000 period, in figure 4 and table 5.

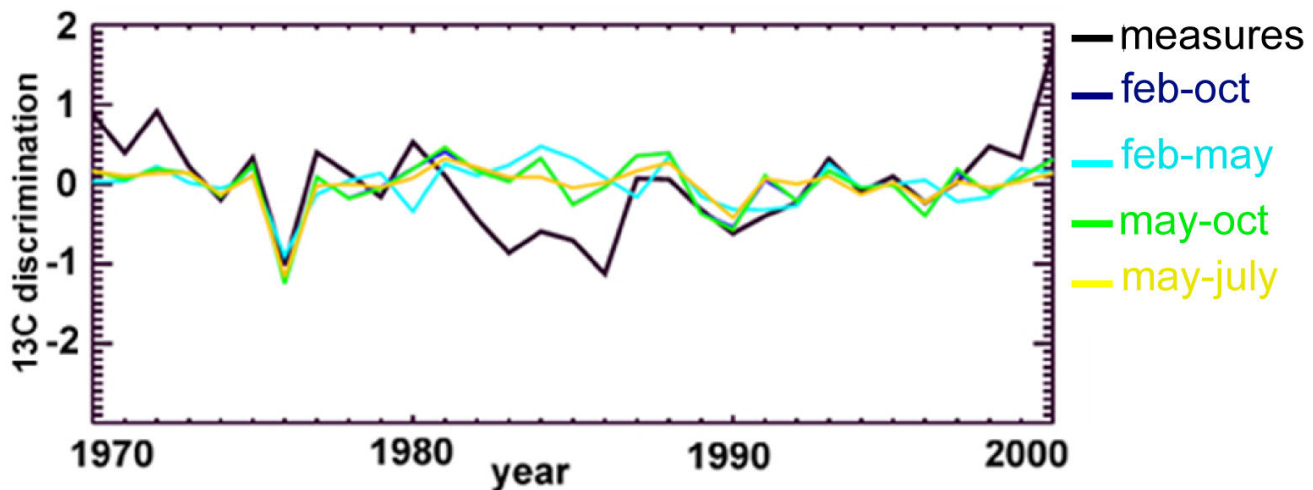


Figure 4: Measured and simulated and tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ at Fontainebleau site. Model values correspond to different period selected to build the late wood tree-ring: February to October, February to may, may to October, and May to July.

Table 5: Correlation, normalized standard deviation (NSD) and root mean square error (RMSE) of the simulated tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ with the observations, for different period selected to build the late wood tree-ring: February to October, February to may, may to October, and May to July.

Growth period	^{18}O isotopic composition			Detrended ^{13}C discrimination		
	correlation	NSD	RMSE	correlation	NSD	RMSE
February-October	0.54	0.75	2.27	0.46	0.53	0.56
February-May	0.52	0.90	2.04	0.14	0.43	0.64
May-October	0.45	1.04	2.12	0.45	0.54	0.56
May-July	0.66	1.16	0.90	0.38	0.42	0.58

For the ^{13}C discrimination time-series, the results seem logical, as they are improving when removing the early growing season periods of the computation. Indeed, both correlation and NSD decrease (and become even non-significant) when only the early-months are selected ($r=0.24$ if we consider “February-to-May” to represent the late-wood). The growth period “May-October” provides better statistics ($r=0.45$, $\text{NSD}=0.54$) and even better than considering the “May-July” period ($r=0.38$, $\text{NSD}=0.42$).

The sensitivity to the selection of the growing season is even larger for the ^{18}O isotopic composition of the late-wood tree rings. If we consider the entire growing season (“February-October”) period, it results in a significant correlation between model and measurements ($r=0.54$). However, the correlation is still significant if only “February-May” is considered. The best statistics are obtained with the “May-July” period. Including the months after July for the computation of the tree ring ^{18}O signal (“May-October”) induce a strong decrease of the correlation. Overall, for this tracer the signal recorded in the late-wood cellulose carry the signal of the leaf water of the first half of the year, which is dominated by the ^{18}O isotopic signal of the winter and early spring precipitations.

We notice from table 5 that the correlation culminates if we consider the late-wood to be formed during the early summer period, indicating that this period drives most of the annual signal. We thus selected the May-July period for this site and applied it to the other sites as a first approximation.

Overall, these sensitivity tests tend to indicate that the cellulose signal is partly due to xylem water (thus soil isotopic composition buffering the precipitations ^{18}O isotopic signal) and partly due to photosyntates’ signal (thus isotopic composition depicting the climate conditions at the near-surface leaf level). This test does underline the major importance of the calibration of the f_0 factor depicted in the above section.

3.2 Results for Fontainebleau

The results are discuss for the cored trees covering the longest period, 1901-2000, and for the model forced with CRU-NCEP meteorology.

3.2.1 Year to year variations in tree-ring width, $\Delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$

Figure 5 displays the year-to-year variations of the modeled and observed tree-ring width, $\Delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ signal for the Fontainebleau site. For all three tracers, the correlation coefficients between the modeled and measured time-series are significant ($r=0.45$ or above, up to 0.55 for $^{13}\Delta$). This underlines the ability of the model to capture part of the processes explaining the IAV of each tracer.

For ^{18}O and ^{13}C time-series, the mean over the whole period was corrected to that of the measurement, given that our primary focus is on the IAV. Indeed, for Fontainebleau there is a constant bias of 4.5‰, in excess, in the modeled $^{13}\Delta$ annual value. For the ^{18}O time-series in Fontainebleau, there was only a 0.3‰ constant excess in the modeled value of the ^{18}O isotopic composition of the cellulose.

Overall, the IAV is in relatively good agreement between the model and the measured batch of trees. The

NSD vary in a [0.7-1.2] range for the different tracers. The isotopic tracers have a slightly under-estimated IAV in the model, while the tree-rings' width IAV is slightly over-estimated.

These results first indicate that the monthly CRUNCEP forcing files, used to model tree ring tracers over the entire century, allows to capture the main year to year climate forcing variability.

We then notice that the model can capture most of extreme events observed in the data. For example, the severe drought of 1976 is well captured in all three tracers by the model. However, as discussed previously, the lack of a proper representation of the 1-year lag-effect of extreme events in the model is underlined by the tree-rings' width time-series: while the modeled tree is recovering perfectly in 1977 and producing an average size tree-ring width, the measured trees didn't, and for the 2 following years, the trees produced tree-rings that were only half the size of the time-series mean value. We will discuss this issue in next paragraph.

For the $\Delta^{13}\text{C}$, we notice clearly some periods of good agreement with the observations, where the correlation is much higher than the mean correlation of 0.46, and period where the model variability is not always in phase with the observations, such as for instance the periods [1955-1965] or to a lower extend [1980-2000]. We also notice similar contrast for the $\delta^{18}\text{O}$ signal, but the periods of lower correlation do not correspond between the two tracers. These differences first indicate that the causes of model data mismatches are not the same for the three tracers.

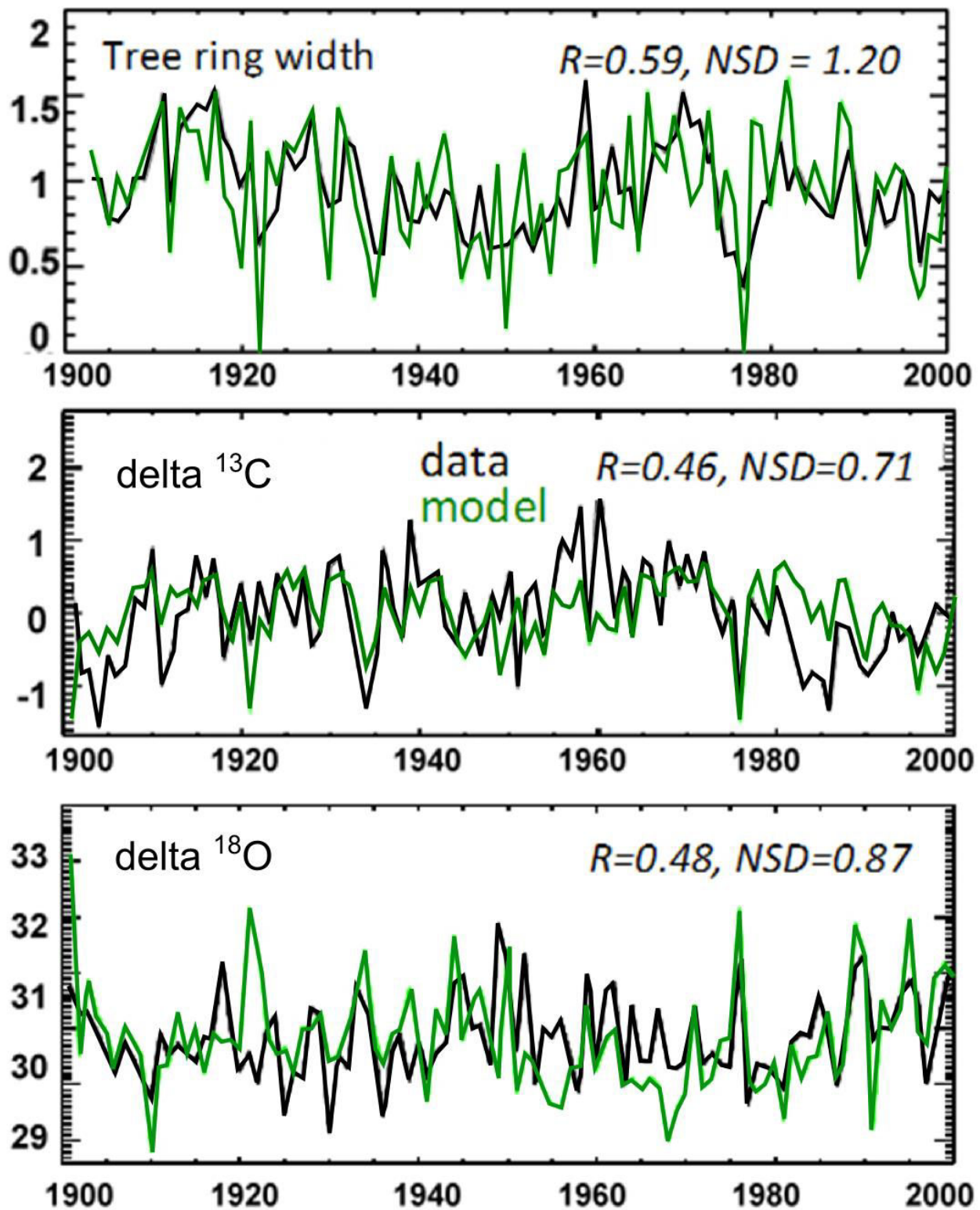


Figure 5: Modeled and observed year to year variations of the tree-ring width, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ for the Fontainebleau site. Correlation (R) and normalized standard deviation (NSD) are reported for each tracer.

3.2.2 Temporal autocorrelation for the different tracers

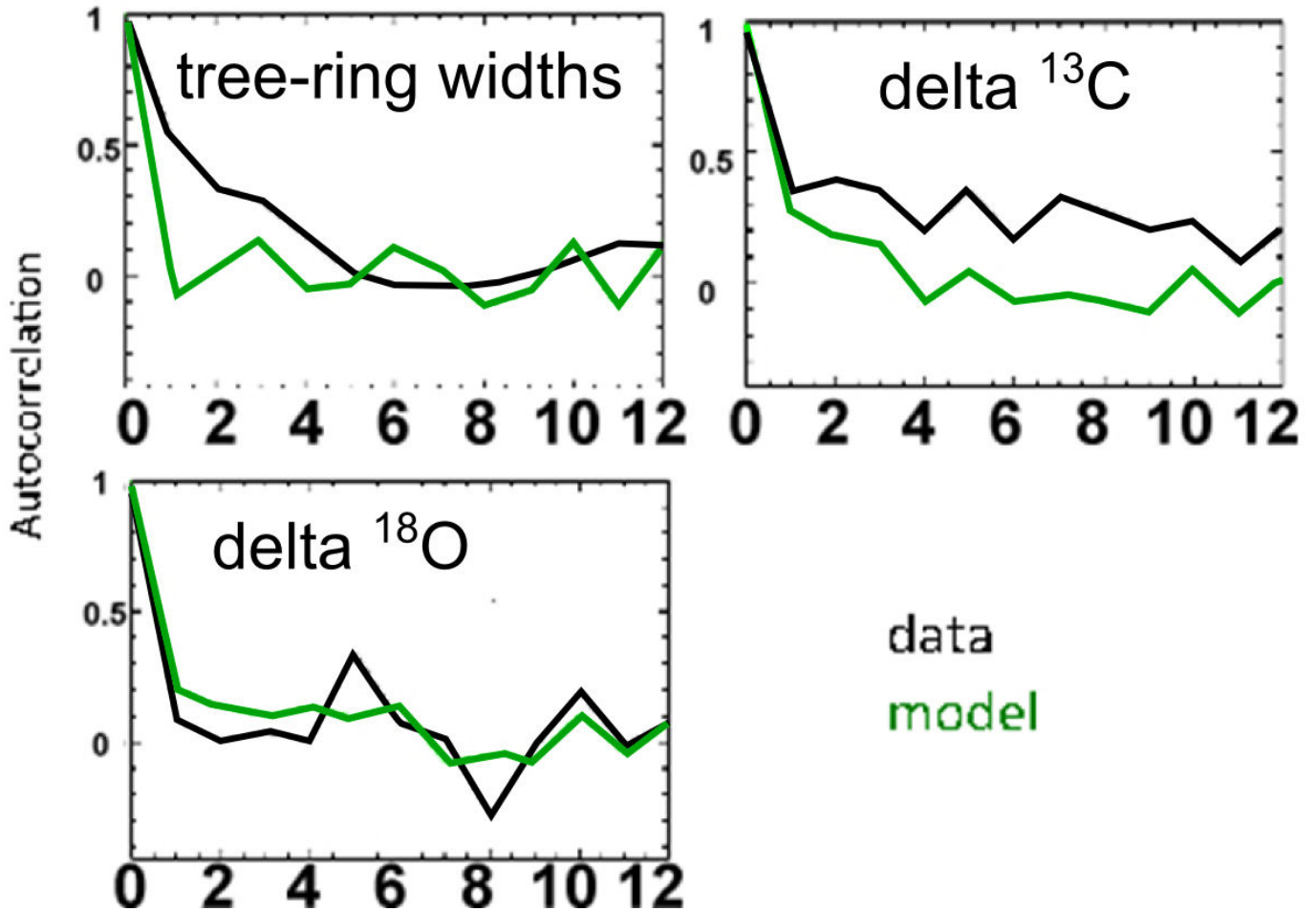


Figure 6: Temporal autocorrelation as a function of the time lag (in years) for the modeled and observed times series of tree-ring width, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$.

There is a clear lack of autocorrelation in the tree-ring widths modeling compared with observations: the autocorrelation is significant for 4 years in the cored trees, while it is nearly zero at one year in the model. Such discrepancies indicate the clear lack of processes in ORCHIDEE that carry over effects from one year to the next, such as for instance the existence of a large reserve pools of carbon that could be affected by any extreme year (i.e. with low productivity).

Considering the ^{13}C isotopic composition, once again, the model, if taken without the mixing of carbohydrates produced the previous year (f_c factor equal to 0), is showing autocorrelation way below the measured one in the cored trees (resp 0.2 and 0.38 value after 1 year in Fontainebleau, Table 3). For a value of $f_c = 0.1$, the autocorrelation reaches 0.28 after 1 year, which is in much better agreement with the observations (0.38 in Fontainebleau). Considering the ^{18}O isotopic tracers, the autocorrelation is overestimated (0.2 in the model after 1 year, when measured one is as low as 0.1). This difference is however not statistically significant. We noticed in table 4 that varying the f_0 factor did not affect too much the auto-correlation values.

The main difference thus arises in the tree ring widths. Because of the strong mismatch that last for lags up to three years, the model is expected not to catch the lag-effect due to severe events, such as extreme droughts. Extreme events can indeed lead to carbon pool depletion in plant reservoirs, which in turn can

delay the onset of the growing season the following year or “weaken” trees which can then suffer from insects attacks the next years. This is of major importance to represent extreme events. These impacts may last for more than one year after an extreme event, as seen in figure 5, with 1976 event for example, which was a very dry year in France. This typical anomaly is clearly captured by both model and measurements at Fontainebleau site (Fig 5). However, the model allows a quasi-recovery in 1977 in terms of tree-growth, when the measurements show that the trees have still thinner tree-rings than usual in the cored samples for the next 2 years.

3.3 Results at all sites: tree-ring width, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$

Figure 7 summarizes the results for all sites with a Taylor diagram representation (NSD and correlation coefficient between model and observations, represented on a single graph, Taylor, 2001), with one color per site. The target point is the circle, with both NSD and correlation equal to 1. Each point's location on a radial line corresponds to the correlation coefficient between the modeled and the measured time-series, while the radial distance corresponds to the NSD. Note that the distance on the diagram between the target point and each symbol corresponds to the centered root-mean-square (RMS) difference between the modeled and the measured time-series, normalized by the standard deviation of the measurement. The RMS represents an integrative measure of pattern difference.

Figure 7a shows the results over the maximum available time-series, over the periods presented in table 1. Figure 7b shows the results when only the years after 1950 are taken into account. In general, we notice that using a more recent period does not improve the representation of the tree-ring widths inter-annual variations in the model. However, for both isotopes, using only the post-1950 period significantly improves the correlation coefficient between modeled and measured time-series. This comes with a more accurate representation of the precipitation distribution, and thus, a better representation of evapo-transpiration that controls part of the ^{18}O signal and a better representation of the stomatal conductance that primarily controls the ^{13}C signal.

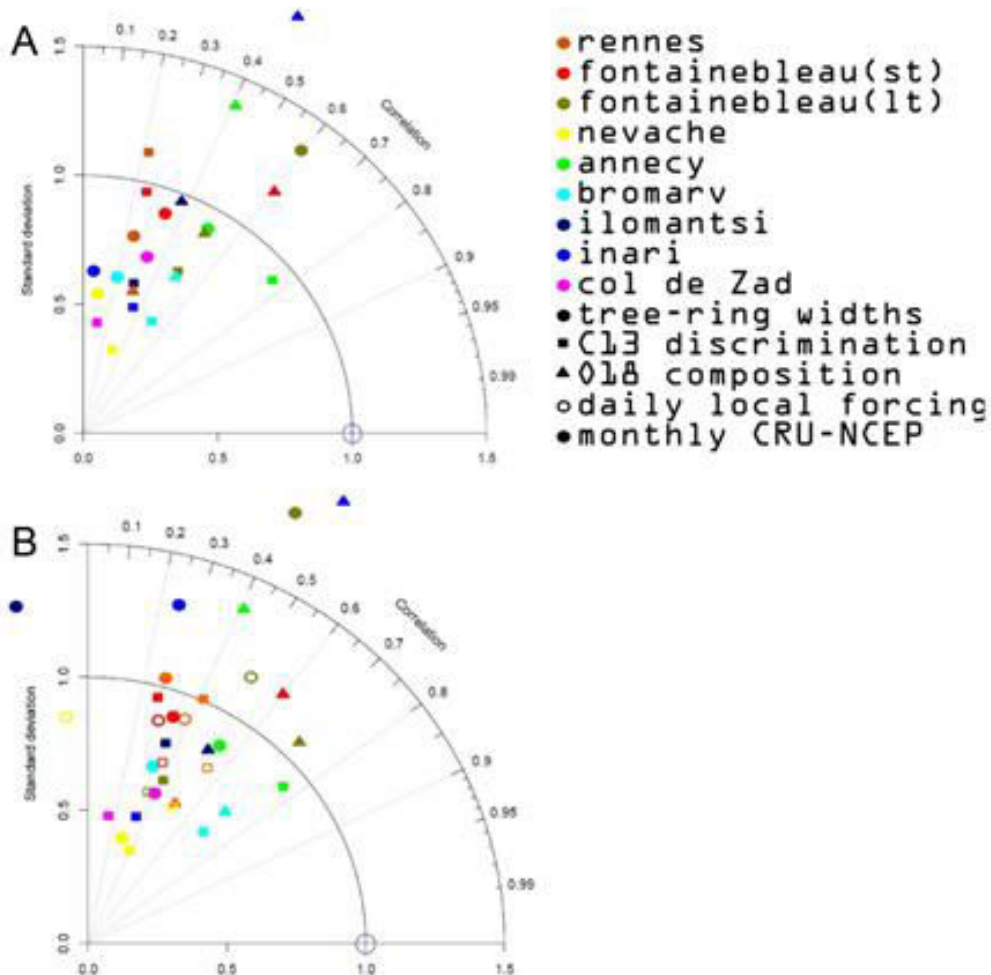


Figure 7: Taylor diagram showing the correlation and standard deviation of the model time series with respect to the observations for all sites used in this study (see table 1). Different symbols represent different tracers (see legend) while different colors represents different sites. For Fontainebleau site there is two realizations depending on the measured record (either long time series or shorter time series). Panel A displays the results for the entire record (1900 – end of the series) while panel B correspond to the same statistics but for a shorter period: 1950 – end of the series.

Plain symbols are the results obtained when using the CRU-NCEP meteorological forcing files, while empty symbols are those obtained when using the daily local meteorological forcing data. We notice that using local meteorological at daily time-step improves the correlation and/or NSD, but not always with a significant level. For example, ^{18}O isotopic composition are the time-series that show the highest correlation with the measurements, especially when we only use the post-1950 meteorological ($r > 0.4$ and up to 0.75).

Figure 7 clearly shows that tree-ring widths and ^{18}O isotopic composition modeled time-series have a relatively good standard deviation, with NSD values between 0.55 and 1.4. However, for the ^{13}C discrimination, the model has a tendency to under-estimate the IAV that is actually measured in the cored trees at the same locations. We also notice that the temperate PFTs have a better NSD representation than the boreal species (Ilomantsi, Inari, Bromarv) which are either significantly under-estimated for the isotopic compositions, or in a rough approximation for the tree-ring widths representation (NSD equals either 0.6 or 1.35).

4 Discussion

4.1 Potential causes for model data discrepancies

Tree-ring width:

The model is able to reproduce the inter-annual variations of the tree-ring widths, especially in the temperate sites (and especially for broadleaf PFT). At Nevache site, there are proven records of insects attacks on the cored trees that are not modeled. Only abiotic effects are included in ORCHIDEE like in all global process-based models. The lack of representation of this process in the code is amplified by the fact that these sudden attacks affect the trees for 2 or 3 years of recovery. This explains partly why the correlation coefficient is very low at Nevache site, and also why the NSD is under-estimated.

Tree-ring $\Delta^{13}\text{C}$:

For ^{13}C , ORCHIDEE-FM is not able to reproduce the mean isotopic value naturally recorded by tree-rings. The constant bias between measured and simulated ^{13}C discrimination series range between 3.5 and 5‰, where the model always over-estimates the ^{13}C discrimination compared with what is measured in tree-ring cellulose. The mean values are shown in table 6.

Table 6: Mean measured and observed ^{13}C discrimination at different sites.

Site	Measurements Mean (‰)	Model mean (‰)
Rennes	17.6	22.1
Fontainebleau (st)	16.8	21.5
Fontainebleau (lt)	17.2	21.5
Annecy	17.5	21.9
Bromarv	18.1	22.2
Ilomantsi	17.6	22.6
Inari	18.0	23.1

Danis et al. 2012 found similar results and proposed an explanation for Fontainebleau's site, that could be linked to strong anthropogenic effect and/or canopy effects that would modify the mean $\delta^{13}\text{C}$ of the atmospheric CO_2 compared to background values that are used. Both effects would affect the CO_2 level and the ^{13}C composition in the same way as burning fossil fuel does. They thus suggest that the constant bias could be due to the input data, rather than their model itself. However, such explanation is difficult to maintain given the high and nearly constant over-estimation for all the sites we simulated. When we check the individual time-series, we notice that the model represents more accurately the extreme peaks in tough growing conditions (1976's drought for example), but is not able to reproduce the large growth rate observed when good climatic conditions occur.

Moreover, there is a difference between photosynthates and cellulose ^{13}C isotopic composition, due to fractionation caused by biochemical processes after the photosynthesis, as described in Schmidt and

Gleixner, 1998. These isotopic modifications are included using a constant term, Δ_{c_p} . Values for Δ_{c_p} given in the literature range between -2 ± 2 ‰ (Boutton, 1996) and 2‰ (Verheyden, 2005). Our modeling approach is using a value for Δ_{c_p} of 0,7‰ as proposed in the optimization done by Danis et al. (2006), which might be over-estimated as shown in table 6.

Even with this constant bias between the model and the measurements, ORCHIDEE-FM simulates the right magnitude or even under-estimates the amplitude of the inter annual variations for ^{13}C : NSD ranging between 0.5 and 1.1, if we except the site of Nevache that is subject to insects attacks.

Tree-ring $\delta^{18}\text{O}$:

Table 7: Mean measured and observed $\delta^{18}\text{O}$ at different sites.

site	Measurements Mean (‰)	Model mean (‰)
Rennes	30.4	29.5
Fontainebleau (st)	30.5	30.9
Fontainebleau (lt)	30.9	30.9
annecy	29.9	30.2
Bromarv	25.6	28.1
Ilomantsi	26.3	26.2
Inari	26.1	24.0

The mean values of measured and modeled time-series for the different studied sites are shown in table 7, and confirm the south-north gradient of depletion in the absolute values of the measured ^{18}O isotopic composition of the cored trees. The model is able to represent this depletion as well, but the shift between modeled and measured time-series isn't constant, with a constant bias between measures and model ranging from 0 to 2.1‰ depending on the location.

Between Fontainebleau “st” and “lt” time-series (Two different sets of batch trees, differing by their length), the field analyzes revealed a big difference in the water storage capacity of the soil: the “st” stand grew on a soil with 50% more soil water capacity. In the model, there is only one time-serie available, since the grid point covers both sites. As seen in figure 7, the simulation overestimates the IAV (NSD = 1.2) compared with the measurements at the “st” stand, while IAV for the “lt” stand is slightly under-estimated (NSD = 0.9). This indicates that the soil hydric stress plays a crucial role and that with the standard soil hydrology model, ORCHIDEE more closely represents the low soil water content site (“lt”)

The case of Fontainebleau underlines the limitation of using 0.5°-resolution grid, to simulate individual trees, given the spatial variations of edaphic properties in a few hundred meters area. However, the comparison of modeled and measured ^{18}O isotopic compositions can help us quantifying the over- and under-estimations of drainage, evaporation and recycling of moisture water processes.

Thus, improving the simulation of ^{18}O isotopic compositions cannot be addressed without improving the representation and estimation of the residence time of water in the soil, which, as we will see, is a good tracer to calibrate water-stress function, such as water storage capacity of the soil, roots' depth, etc... Risi et

al. (2010) checked the ^{18}O profiles in the soil and stem water simulated by ORCHIDEE and noticed a constant bias of smaller variability than the measurements, which could be due to lack of representation of some local processes or spatial heterogeneity that are not correctly captured by the model. In any case, this should lead to a smaller NSD of isotopic composition of the absorbed water, and as a consequence there should be a systematic bias of too low standard deviation of the modeled cellulose $\delta^{18}\text{O}$ time series. However, we modeled sites with NSD values greater than 1, indicating that either the IAV of the $\delta^{18}\text{O}$ time series of the photosynthates is over-estimated, or that the stem water proportion in the final cellulose $\delta^{18}\text{O}$ time series signal is still under-estimated. Note that Risi et al. (2010) diagnosed over-estimated $\delta^{18}\text{O}$ values in the leaf in summer by up to 8‰. These over-estimated values were interpreted as a consequence of neglecting the diffusion in leaves.

Finally, note that ORCHIDEE was also proven to under-estimate the proportion of bare soil evaporation to total evapo-transpiration in the coupled run with the transport model LMDZ: less than 10% versus 38% in the measurements. This would indicate that the continental-effect might be under-estimated, which cumulated with the small modeled surface enrichment of soil $\delta^{18}\text{O}$ values, could contribute to biases in the year to year variation soil ^{18}O content. However this needs further investigation as we obtain nearby sites where the mean of the $\delta^{18}\text{O}$ values is positively or negatively biased (Inari versus Bromary sites).

4.2 Sensitivity to meteorological forcing

As seen on figure7, the use of better “resolution” (both in terms of proximity and temporal frequency) for meteorological forcing files (gridded model quantities versus local observed forcing) improves both correlation and NSD values in a significant way, especially for the modeled $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition, which needs accurate representation of the quantity and timing of the precipitations (on the top of their isotopic content).

For the Alpine regions, however, the use of “local” meteorological forcing, even at daily time-step resolution, didn’t improve the correlation (on the contrary, it induces a drop from 0.3 to -0.1 for tree-ring widths representation). This is because the meteorological station and the stand where the trees were selected from are not located in the same valley, and the weather recorded in the nearby valley is significantly different than the weather at the cored stand (principally du to altitude differences and orientations of the valley). In this area, using the CRU-NCEP interpolation system is even providing better results. The general good fit of the simulated time-series when using CRU-NCEP forcing files (compared to the use of local meteorological data) is reinforcing our confidence to use this data set to model some sites (Finland) where we have no access to daily local meteorology forcing data.

4.3 Potential of tree-ring width, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to optimize model parameters

$\delta^{18}\text{O}$, $^{13}\Delta$ and tree-ring widths time-series provide complementary information given that i) they result from

different processes, thus responding to different factors (water cycle in the soil processes more predominant in the $\delta^{18}\text{O}$ final signature, for example), ii) they allow to fit the absolute values of the time-series when compared with the measurements ($^{13}\Delta$ and tree-ring widths, for example), and iii) they address signals appearing during different periods of the growing season (entire growing season, starting at photosynthesis onset, for the tree-ring widths, as opposed to only the late-wood for the isotopic time-series).

We already used this complementarity to calibrate the role of buffer reservoirs (the soil signature in the final cellulose $\delta^{18}\text{O}$ time-series through f_0 , the previous years' ^{13}C signature when the previous years' carbon pool is remobilized, through f_c ...) and take into account dampening effects. However, we now try to address the potential of using all three tracers simultaneously to optimize soil hydric-stress and photosynthetic parameters. Before applying a formal optimization Bayesian procedure, we discuss the results of sensitivity tests on these “photosynthetic-related” parameters for the Fontainebleau site. Table 8 depicts 6 different photosynthetic-related parameters in the model chosen for this sensitivity test. (Note that this test will be improved using an ensemble of values for the tested parameters)

Table 8: Description of the main parameters tested.

Photosynthetic parameters	Function description	Value (standard and new value change for the sensitivity test)
Root profile = humeste	Root density at soil surface, R_0 As used in the equation : $R(z) = R_0 \cdot e^{-z_{root} \cdot z}$ It influences the exponential function calculating the root efficiency at pumping water in depth	Std = 1. Test = 1.5
Soil depth = dpu	Fixes the soil water reservoir depth	std = 2. Test = 5.
Photosynthetic capacity = vcmx	Imposes a limitation on the rate of photosynthesis (how fast the CO_2 molecules are assimilated within the leaf, and fixed on the RuBisCO enzyme)	Std = 35. Test = 75.
Intercept of hydric stress function (%)	Point that depicts under which percentage of extractible soil water available the plants start to suffer from hydric stress. Consequences: (1) lower hydric potential at root level (2) thus stomata enclosure and (3) then reduced photosynthetic maximal activity.	Std = 0.5 Test = 0.8

As shown in table 9, varying these key photosynthetic-related parameters already induces large variations, both in NSD and correlation, at the Fontainebleau site that is not exposed to the most critical water stress among all the different environments. This indicates a significant potential for improving water-stress representation in every climatic conditions encountered on our sites.

Note that an optimization procedure is under implementation, and should take advantage of the availability

of all three tracers for long time periods, in many different climatic regions. We should be able to fit all parameters simultaneously to find a better mean agreement for the three tracers. Each tracer gives additional information on each parameter, since the response to each modeled tracer time-series isn't proportional to changes in a parameter, and since the tracers have different responses to each parameter. For example, even if tree-ring widths and $^{13}\Delta$ time-series share a 0.91 correlation coefficient over the 1960-2000 period at Fontainebleau when using the standard parameters, we can notice that here a change in the photosynthetic capacity decreases the NSD in the modeled tree-ring widths, but decreases the NSD in the modeled $^{13}\Delta$ time-series.

Table 9: Result of the sensitivity test for the three tracers in terms of Correlation (R) and normalized standard deviation (NSD) for the Fontainebleau site over the period 1901– 2000.

Photosynthetic parameters	Tree-rings widths	$^{13}\Delta$	$\delta^{18}\text{O}$
Standard case	R= 0.59 NSD=1.20	R= 0.46 NSD=0.71	R= 0.48 NSD=0.87
Root profile test	R= 0.34 NSD=0.98	R= 0.33 NSD=0.79	R= 0.23 NSD=1.00
Soil water depth test	R= 0.48 NSD=1.71	R= 0.39 NSD=0.89	R= 0.37 NSD=0.92
Photosynthetic capacity test	R= 0.53 NSD=1.16	R= 0.52 NSD=1.19	R= 0.43 NSD=1.07
Intercept of hydric stress function test	R= 0.43 NSD=0.94	R= 0.51 NSD=0.73	R= 0.41 NSD=1.02

Finally, a multi-layer model is currently under development, and should also help improve the precision of the representation of the hydric-stress parameters and processes linked with soil processes.

5 Conclusion

ORCHIDEE-FM is a global vegetation model, able to represent three tracers of the tree-rings: the tree-ring widths, and both their ^{13}C and ^{18}O isotopic signature. This paper has demonstrated and validated the ability of ORCHIDEE to simulate the tracers over various sites, facing a large range of climatic conditions and for several tree species. The modeled time-series were obtained for the entire 20th century on most of the sites, and for the first time all three tracers are given with absolute values directly comparable with measured proxies (tree-ring width are given in mm, and isotopic variables can be compared with the absolute values of the isotopic compositions measured on each site). Moreover, ORCHIDEE-FM output time-series reach a level of correlation coefficient and NSD as high as some models (MAIDENiso for example) especially tuned for this very location, and for longer period of times.

The three tracers are driven by separate processes and produced at different times of the year. The tree-ring widths consist in a full growing season signal, while the isotopes data are only measured in the late-wood of

the trees. The tracers are either predominantly determined by the signature of the products at the leaf level during photosynthesis (tree-ring width and ^{13}C) or consist into mixing photosynthates products with water isotopes mixing from soil water content, with a complete mechanistic reproduction of the hydrology in the soil water. While this paper insists on the model-measurements comparison at an inter-annual timescale, the model also offers a better understanding and calibration of parameters influencing the intra-annual timescale during a growing season. Following this idea, the potential of using this validated multi-sites multi-tracers modeling tool to optimize hydric-stress parameters has been addressed, and has fully proven its use.

Clear limitations of the model are also discussed in the paper, such as the influence of the time and space resolution of the meteorological forcing. Some lacks of process-based phenomenon in the code (such as the representation of a clear lag-effect that is measured but not represented in ORCHIDEE) are also addressed, and first steps for how to optimize the hydric-stress parameters are provided.

2. 6 Appendix

Appendix A1: ^{13}C fractionation processes in ORCHIDEE

We only considered C_3 species in this article. Thus, the photosynthesis is calculated following Farquhar *et al.* (1980) on a half-hourly time step.

$$^{13}\Delta = a + (b - a) \frac{C_i}{C_a}$$

where $a=4.4\text{‰}$ is the fractionation against $^{13}\text{CO}_2$ during the diffusion through air, $b= 27\text{‰}$ is the fractionation during carboxylation and C_i is the leaf internal CO_2 concentration (as simulated by ORCHIDEE).

For each year, the $^{13}\Delta$ value is calculated as the mean of $^{13}\Delta$ calculated at each timestep during the entire growing season in the aboveground organic matter weighted by the produced GPP.

$$^{13}\Delta(\text{year}) = \frac{1}{\sum_{n=g_start}^{g_end} GPP(n)} * \sum_{n=g_start}^{g_end} (^{13}\Delta(n) * GPP(n))$$

Where g_start and g_end stand respectively for the first and last time-steps of the growing season.

While transported between the leaf and the carbon reservoirs, the photosynthates are considered not to suffer any kind of fractionation. Thus, the discrimination value found in the carbon reservoirs equals the discrimination for the photosynthates at the leaf level, which may lead to a bias.

An analytical solution (Baldocchi, 1994) was used to couple the model of photosynthesis and the model of stomatal conductance.

To reproduce the fact that stomatal conductance decreases as soil moisture decreases, a water stress factor γ_w is applied. The stomatal conductance (g_s , in $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) is modified by γ_w in the Ball's equation as such:

$$g_s = m_1 \cdot \gamma_w \cdot A \cdot \frac{h_r}{C_a} + m_2$$

where m_1 (9 ppm^{-1}) and m_2 ($0.01 \mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) are two constants, A ($\mu\text{mol} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) the CO_2 assimilation rate, $h_r(\%)$ the air relative humidity and C_a (ppm) the concentration of atmospheric CO_2 .

The water stress factor γ_w itself is parameterized according to McMurtrie *et al.* (1990)

$$\gamma_w = \begin{cases} 1 & \text{if } \Theta > \Theta_1 \\ 1 - \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_1 - \Theta_0} & \text{if } \Theta_0 < \Theta < \Theta_1 \\ 0 & \text{if } \Theta < \Theta_0 \end{cases}$$

where Θ is the fraction of water available for the plant in the root zone (i.e $\Theta = 0$ at wilting point and $\Theta = 1$ at field capacity). $\Theta_0 = 0$ corresponds to full closure of the stomata. $\Theta_1 = 0.5$ corresponds to maximum opening of the stomata.

Wilting point and field capacity are defined from the observed maximum plant available water (PAW) and fixed at $184 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$ of soil. Note that possible nutrient limitations were not accounted for.

Appendix A2: ^{18}O fractionation processes in ORCHIDEE

Figure A.1 displays the main processes that control the water cycle within ORCHIDEE. For each process there is a specific fractionation associated to the transfer of ^{18}O in water, due either to kinetic or thermodynamic effects, briefly mentioned below.

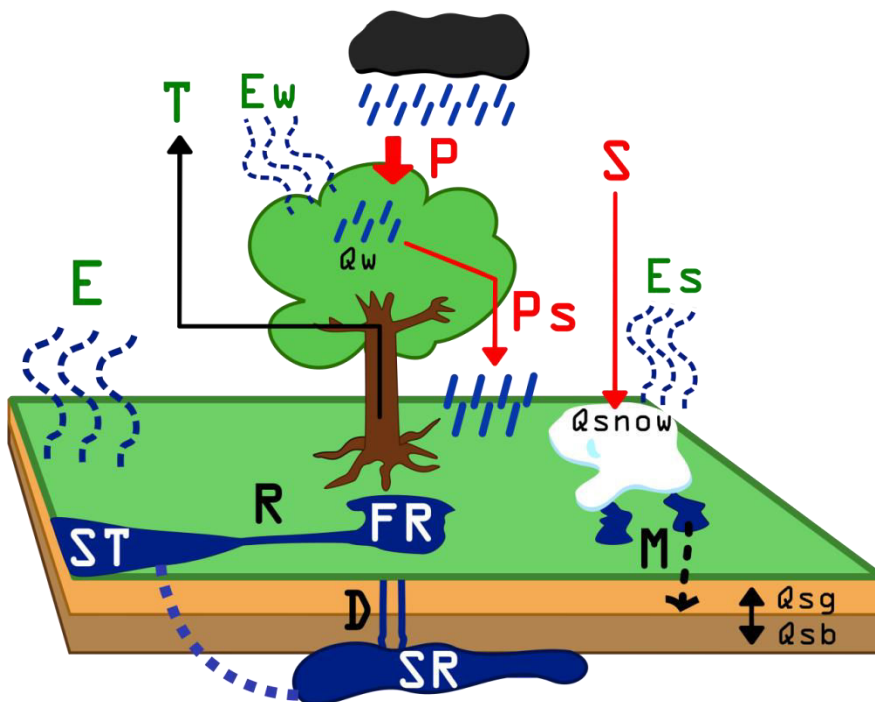


Figure A.1: Considered water pools are : superficial (q_{sb}) and bottom (q_{sb}) layers of the 2m-deep-soil, water intercepted by the canopy (q_w) and snow pack (q_{snow}). Simulated fluxes towards land surface are : total rain (P), snow (S). Some rain is intercepted by the canopy and only throughfall rain (P_s) arrives at the soil surface. Considered evaporation fluxes are : bare soil evaporation (E), evaporation of intercepted water (E_w), transpiration by the vegetation (T), and snow sublimation (E_s). Snow melt (M) flows from the snow pack to the soil (M). When exceeding the soil water capacity, water from rainfall and water from melt snow is converted into surface runoff (R) towards fast reservoirs (FR) and drainage (D) towards slow reservoirs (SR). A routing module then transfers surface runoff and drainage to streams (ST).

The exhaustive description of the parameterization of ORCHIDEE-O18 and LMDz-ISO version for phase change fraction is described in the article from Bony et al. 2008. Especially, the fractionation formulations and equilibrium coefficients at phase changes are not described in details here.

The root zone in the model is controlled via the parameter z_{root} (m^{-1}) which is an exponential depth scale of the root length profile (initially, $4 m^{-1}$, i.e. 70% of roots in the top 30 cm of soil). We consider an exponentially decreasing root density (R) with depth (z in m).

Surface runoff and drainage begin when the soil water content overcomes the soil holding capacity (i.e. 300mm water). The water in excess is shared at each time step, with 95% of it going in the drainage (with its composition equal to those of the soil water) pathway and 5% in surface runoff (with its composition equal to those of the excess inflow into the soil, i.e. precipitation and snow melt mixed) (Ngo-Duc, 2005).

The soil is split in a maximum of 30 layers with regards to isotopic individual layers, and at each time step, a diffusion of the isotopic compounds is calculated, using a simple Fick law.

Surface run-off water and drainage water are respectively separated between a fast and a slow reservoir, with residence times of respectively 3 and 25 days. The water from these reservoirs is poured into a stream reservoir with a residence time of 0.24 day. Streams are finally routed to the coastline, via the routing module.

The isotopic ratio of the evaporation flux from the soil is calculated accordingly to Craig & Gordon, 1965.

$$R_E(t) = \frac{R_t(t) - \alpha_{eq} * h * R_v(t)}{\alpha_K * \alpha_{eq} * (1 - h)}$$

Where $R_t(t)$ is the isotopic ratio of the soil water where evaporation occurs, $R_t(t)$ is the isotopic ratio of the atmosphere above the soil, h is the relative humidity, and α_{eq} and α_K are the fractionation coefficients at the kinetic equilibrium. The approximation $R_v(t) = R_v(0)$ is used.

At the leaf surface, the fractionation can be calculated either at stationary or at non-stationary state, using the following formulations, summed up in Figure A.2

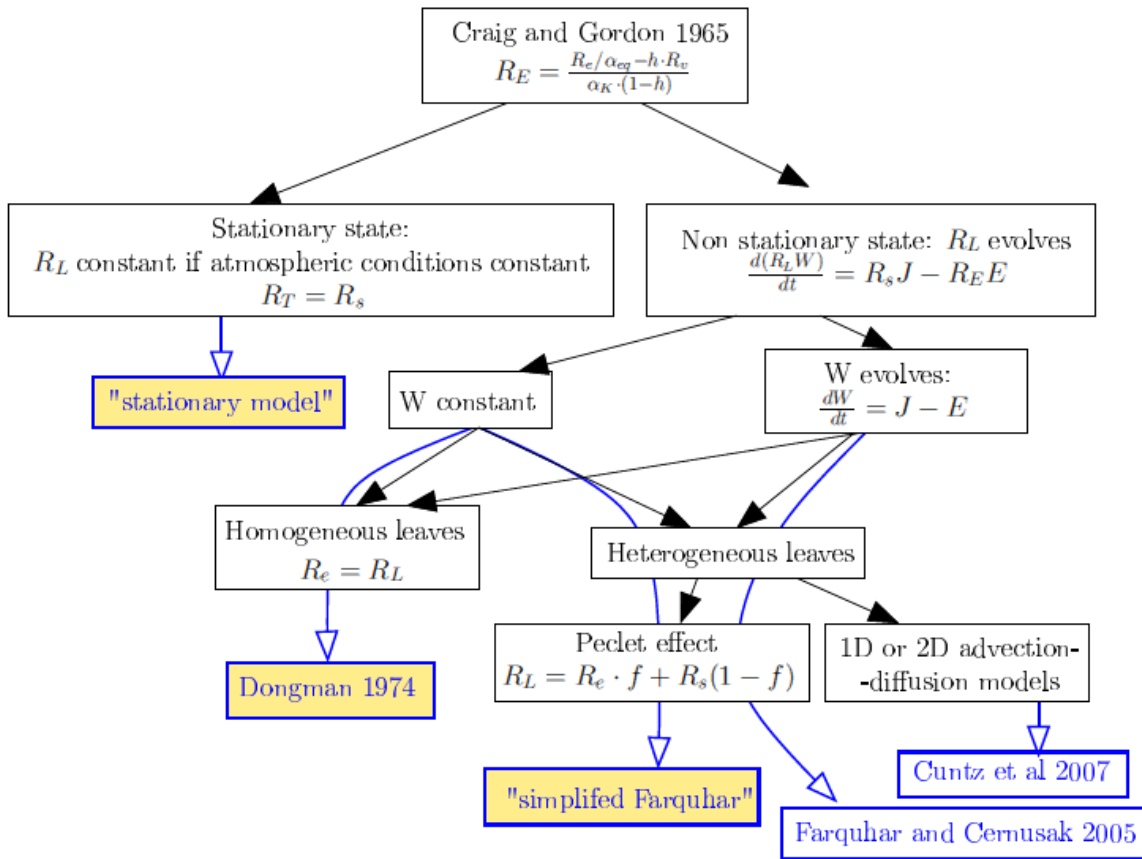


Figure A.2: Possible fractionation hypothesis (black rectangles), formulations (blue rectangles) and coded options in ORCHIDEE (yellow rectangles). R_E , R_S , R_L and R_T stand for isotopic ratio in the evaporation water, the soil water, the lamina water and the transpiration water respectively. f is the remaining fraction in the liquid. W is the leaf water content per surface. J is the absorption flux of water towards the leaf.

2.5 Compléments: prise en compte de l'auto-corrélation des signaux observés

Le concept d'effet-retard

L'autocorrélation des moyennes annuelles successives est significative pour les trois traceurs représentés dans les observations, notamment sur les sites présentant un climat aux saisons contrastées. En effet les valeurs de l'auto-corrélation peuvent atteindre 0.6 (pour les largeurs) pour un « retard » de un an (Fig. 6 du papier), et passent sous le seuil de significativité au bout de 4 ans. Le modèle ORCHIDEE s'est montré incapable de représenter cet « effet retard », observée dans les mesures sur cernes d'arbres, car très peu de processus pouvant engendrer une telle autocorrélation sont intégrés au modèle. En effet le modèle inclut bien un compartiment « réserves » mais son impact sur la croissance reste faible et limité au débourrement foliaire, et les effets mémoires liés au réservoir sol sont faibles compte tenu du schéma hydrique du sol relativement simple.

De ce fait, après une année particulièrement sèche et chaude (typiquement, 1976), le cerne suivant simulé pourra montrer une bonne croissance et des signatures isotopiques de périodes favorables à la croissance, alors que les observations montrent que l'arbre était encore marqué par la perturbation de l'année précédente. Pour pallier à ce manque de représentation d'un « effet mémoire », on pourrait proposer d'augmenter l'importance des ressources annuelles et de leur utilisation, ou modifier le schéma d'allocation des composés carbonés formés en fonction de l'historique du climat et de croissance de la plante.

Certaines études actuelles mènent un effort particulier pour quantifier et paramétriser l'effet de ces événements extrêmes climatiques sur la croissance des arbres, mais également la tolérance et la mortalité des espèces à ces perturbations (Hartl-Meier, 2014). En effet, dans un contexte de changement climatique où l'on pense que ces événements sont amenés à se multiplier, la quantification de l'impact de ces événements jouera un grand rôle dans notre capacité à estimer la réaction de la biosphère.

Tests pour incorporer un effet-retard dans le modèle ORCHIDEE :

Un test simple a été mené ici, afin de tenter de reproduire l'effet-retard sur les largeurs de cernes, dans le modèle ORCHIDEE. Ce test se décompose en 2 parties:

- Set 1: l'auto-corrélation est artificiellement augmentée à 0.5 pour les largeurs de cernes, tous les ans (une nouvelle série est calculée, où les valeurs à l'année « n » sont égales à la moyenne entre la sortie de simulation directe et la valeur à l'année « n-1 »).
- Set 2: l'auto-corrélation est uniquement augmentée les années suivant des années de très fortes ou très faibles croissances. Dans ce cas, la nouvelle année « n+1 » de chaque série est calculée en ajoutant une auto-corrélation de 0.4, c'est-à-dire en considérant que 60% du signal reste la sortie directe du modèle et que 40% est issue de la valeur à l'année « n-1 ». Pour l'année « n+2 », une corrélation de

0.2 est appliquée. Une année de croissance est considérée comme très forte (resp. très faible) si le cerne est deux fois plus grand (resp. petit) que la moyenne de taille des cernes de la série.

La table 2.6.1 montre les résultats en termes de corrélations et de déviation standard normalisée (entre modèle et mesures) pour la période de 1950 à maintenant, sur les divers sites testés.

site	Modèle Standard		Set 1 (tous les ans, auto-corrélation = 0.5)		Set 2 (uniquement après années exceptionnelles)	
	R	NSD	R	NSD	R	NSD
Rennes	0.27	0.8	0.32	0.75	0.36	1.52
Fontainebleau, st	0.33	0.93	0.51	0.71	0.55	1.14
Fontainebleau, lt	0.59	1.40	0.75	0.81	0.64	1.45
Annecy	0.53	0.91	0.40	0.61	0.59	1.47
Bromarv	0.21	0.6	0.37	0.59	0.50	1.31
Ilomantsi	-0.23	1.28	-0.36	1.06	-0.35	2.27
Inari	0.05	0.64	0.28	1.02	0.25	1.34

Table (2.6.1): Corrélation et déviation standard normalisée des séries de largeur de cernes, aux sites testés, comparées aux observations de terrain. La première colonne représente le modèle standard, tandis que les 2e et 3e colonnes représentent un test où l'auto-corrélation dans les largeurs de cernes simulées est artificiellement augmentée tous les ans ou après les années de croissances exceptionnelles, respectivement.

Ce test simple montre quel gain important on pourrait obtenir, notamment dans le cas où “l’effet-retard” est mime après les années de croissances exceptionnellement fortes ou faibles. En particulier, les coefficients de corrélation pour ces nouvelles séries modélisées sont presque tout le temps significativement améliorés.

CHAPITRE 3 : BILAN ATMOSPHERIQUE DU COS ET CONTRAINTE POTENTIELLE SUR LES FLUX BRUTS BIOSPHERIQUES

3.1 Introduction

Comme indiqué dans l'introduction générale (cf. § 1.3), les rapports de mélange annuels du COS troposphérique sont demeurés quasiment stables au cours de la dernière décennie (Montzka et al., 2007). Ces observations indiquent donc que le bilan entre sources et puits de ce gaz, pour la période actuelle, est quasiment à l'équilibre et que, contrairement aux émissions anthropiques de CO₂, celles de COS ne sont pas à ce point déterminantes (Fig. 3.3.2). C'était la conclusion à laquelle étaient en effet arrivés les auteurs d'un inventaire global des sources et puits de COS qui a longtemps fait référence en la matière, Kettle et al. (2002) en l'occurrence. Force est de constater que ce bilan équilibré l'était pour de mauvaises raisons puisque des études plus récentes (Montzka et al., 2007; Suntharalingam et al., 2008) ont fait état (1) de flux de COS absorbés par la végétation largement supérieurs aux flux évalués par Kettle et al. (2002) et (2) d'un temps de résidence de ce gaz dans la troposphère moins long que ce qui était admis jusque-là. L'ampleur de ce puits a conduit d'autres auteurs à évaluer également à la hausse les émissions de COS, dont celles d'origine océanique (Berry et al., 2013). C'est dans ce contexte général que s'inscrit mon étude du cycle biogéochimique du COS visant à appréhender et à modéliser la variabilité spatiale et temporelle du COS dans la troposphère. Pour cela, j'ai concentré mes efforts sur la quantification des principales composantes du budget global de ce gaz, à savoir la source océanique et les puits biosphériques (absorption par les plantes et les sols). Dans un second temps, j'ai évalué le potentiel du traceur COS (combiné au traceur CO₂) pour contraindre les flux biosphériques bruts de carbone (photosynthèse et respiration) calculés par les modèles de végétation dont la communauté scientifique dispose.

3.2 Re-évaluation des sources et puits de COS

Pour construire ce(s) nouveau(x) budget(s), je suis parti à la base de celui de Kettle et al. (2002) pour tout ce qui relevait des flux jugés de moindre importance et des flux pour lesquels je ne disposais pas d'inventaires plus récents. Il s'agit essentiellement des émissions de COS d'origine anthropique (émissions directes de COS et émissions indirectes issues de l'oxydation troposphérique du CS₂ industriel) et des émissions océaniques de CS₂. Les principaux flux revisités dans ce travail sont donc ceux résultant des émissions océaniques directe et indirecte de COS (via le sulfure de diméthyle (DMS)) et de l'absorption de ce gaz par les plantes (associée à la photosynthèse) et les sols.

Je ne décris ci-dessous la formation et la destruction du COS que succinctement puisque l'information est disponible dans mes deux articles traitant du cycle biogéochimique de ce gaz. . J'ai principalement utilisé plusieurs relations paramétriques tirées de la littérature scientifique ainsi que certaines analogies avec le comportement d'autres composés atmosphériques. Dans certaines circonstances, j'ai pu disposer de plus d'une relation paramétrique décrivant un même processus. J'ai ainsi pu conduire des tests de sensibilité et documenter la précision de mes estimations.

Les flux de COS entre les différents réservoirs ont ensuite été utilisés dans un modèle de transport atmosphérique (LMDz) permettant de simuler en tout point du globe les rapports de mélange de ce gaz dans l'atmosphère. J'ai pu confronter par la suite ces valeurs aux séries temporelles acquises au sein du réseau de stations atmosphériques de la NOAA. La confrontation modèles/mesures fournit un ensemble de contraintes sur les flux de surface de COS, tant sur leur intensité que sur leurs variations temporelles, annuelle et saisonnière. Ces données expérimentales peuvent également être assimilées dans les modèles dans le cadre de simulations dites inverses. J'ai ainsi pu optimiser mes estimations de flux de surface de COS jusqu'à obtenir des budgets à l'équilibre et identifier les processus-clés qui gouvernent la distribution spatio-temporelle du COS atmosphérique.

3.2.1 Emissions directe et indirecte d'origine marine

L'eau de mer se charge en COS à la fois par dissolution du COS troposphérique et par production interne d'origines photochimique et microbiologique. Le COS aqueux n'est pas inerte, puisque le pH légèrement alcalin de l'eau de mer favorise l'hydrolyse du COS. C'est le bilan des apports et des pertes qui va faire que les eaux de surface au contact de l'atmosphère vont dégazer ou consommer du COS. L'inventaire dressé par Kettle et al. (2002) met clairement en avant les incertitudes sur les flux océaniques directs de COS. Elles sont telles que ces auteurs estiment que le flux global air-mer annuel pourrait varier entre -110 GgS/an (l'océan est un puits de COS) et +190 GgS/an (l'océan serait une source). La photo-oxydation atmosphérique (par les radicaux hydroxyles) du DMS et du CS₂ produits à la surface des océans est une source indirecte de COS dans l'atmosphère qui, selon Kettle et al. (2002), surpasserait les apports océaniques directs de ce gaz. La communauté scientifique ne s'étant pas engagée dans une démarche de surveillance régulière des variations spatio-temporelles du COS aqueux comme dans celle du COS atmosphérique, j'ai donc pris le parti de les documenter en m'appuyant sur une description dans le modèle de transport océanique et de biogéochimie marine NEMO-PISCES des processus majeurs de production et de destruction du COS aqueux. Ce travail a donné lieu à une publication dans la revue Atmospheric Chemistry and Physics Discussion (ACPD, cf. §3.3).

Comme indiqué plus haut, je n'ai pas apporté la moindre modification à la répartition spatio-temporelle du flux air-mer de CS₂ proposée par Kettle et al. (2002). Je ne suis pas non plus revenu sur le pourcentage de 81% qui représente la part des produits d'oxydation atmosphérique du CS₂ sous forme de COS. J'ai donc

juste supposé qu'en chaque point de grille du modèle le flux indirect de COS correspondait à 81% du flux air-mer de CS₂. En ce qui concerne le DMS, dont l'oxydation atmosphérique est également source de COS, j'ai pu disposer de nouveaux champs de DMS calculés par le modèle NEMO-PISCES. J'ai utilisé une nouvelle version du module de production/destruction du DMS marin permettant de résoudre « le paradoxe du DMS estival », c'est-à-dire l'aptitude à accumuler du DMS à la surface des gyres subtropicales pendant la période estivale où la biomasse phytoplanctonique atteint ses plus bas niveaux de l'année. L'accumulation estivale de DMS résulterait de l'effet cumulé d'une carence en phosphore qui s'exercerait à la fois sur le phytoplancton (enrichissement en soufre de la matière organique particulaire d'origine phytoplanctonique) et sur les bactéries incapables de consommer le soufre organique dissous (Belviso et al., 2012). En effet, la production primaire ainsi que les mécanismes de production et de destruction de ce composé soufré sont sensibles à toutes sortes de facteurs limitants tels que la lumière et la disponibilité des sels nutritifs, celle du fer incluse. Malheureusement, le modèle PISCES ne représente pas correctement le cycle du phosphore puisque le phosphore organique dissous et sa reminéralisation ne sont pas encore pris en considération. Il en découle que l'épuisement estival des phosphates réduit la biomasse phytoplanctonique à des niveaux si faibles qu'il est impossible d'accumuler suffisamment de précurseur du DMS dans les eaux de surface des gyres subtropicales. Ce précurseur est le DMSP qui est calculé en multipliant la biomasse phytoplanctonique (diatomées et nanophytoplancton) par le rapport S/C de ces mêmes organismes. PISCES n'était pas capable de reproduire le « paradoxe du DMS estival » principalement pour cette raison malgré l'utilisation d'une part variable qui permettait d'accroître le rapport S/C du nanophytoplancton en régime oligotrophe. En procédant à un rappel aux données climatologiques de phosphates, les chercheurs du LSCE sont parvenus à maintenir suffisamment de biomasse en été pour synthétiser du DMSP. En ajustant quelques paramètres, ils sont parvenus à simuler une accumulation estivale de DMS en mer des Sargasses (site BATS) sans faire appel à de nouveaux mécanismes de production phytoplanctonique du DMS (Masotti et al., in prep.) que d'autres préconisaient (production de DMS proportionnelle à l'intensité de l'éclairement incident (Le Clainche et al., 2010)). Si l'intensité du flux global de DMS reste similaire à celle établie par Kettle et al. (2002), la répartition spatiale du flux air-mer laisse entrevoir de plus forts dégazages de DMS aux hautes latitudes de l'hémisphère sud et dans l'ouest de l'Atlantique Nord. Une fois émis dans l'atmosphère, on estime à 0.7% la part de DMS converti en COS par photo-oxydation (Barnes, 1994). Comme pour le CS₂, j'ai donc supposé qu'en chaque point de grille du modèle le flux indirect de COS correspondait à 0.7% du flux air-mer de DMS.

3.2.2 Absorption par les végétaux

Comme le montre la figure 3.2.2, les variations saisonnières du COS et du CO₂ à Mauna Loa sont quasiment en phase (maximum hivernal et minimum estival), à part que ce dernier se maintient quelques semaines de plus en automne. Ces variations illustrent l'important rôle que jouent les puits biosphériques (plantes et sols) dans les budgets respectifs des deux composés chimiques.

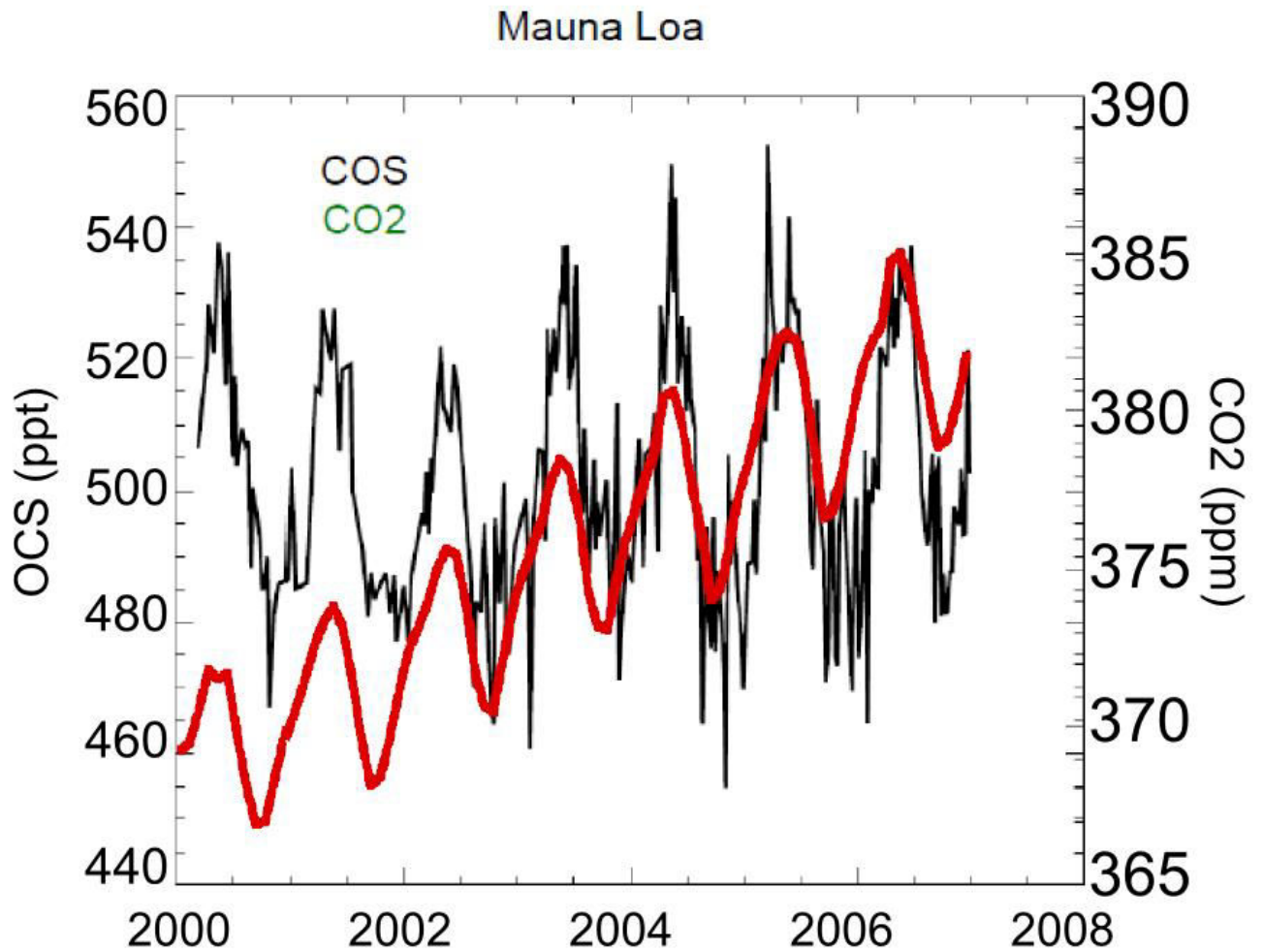
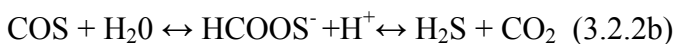
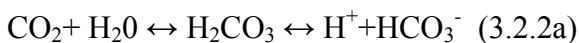


Figure 3.2.2 : Concentration en COS (noir) et en CO₂ (rouge) mesurées dans l'atmosphère, à Mauna Loa cours de la période 2000-2006

Les mécanismes physique et physiologique qui conduisent à l'absorption du COS et du CO₂ par les plantes sont assez bien connus. Tous deux diffusent dans les feuilles à travers les stomates puis subissent l'un une hydratation enzymatique réversible (CO₂), l'autre une hydrolyse enzymatique irréversible (COS), l'hydratation et l'hydrolyse étant catalysées par la même enzyme, l'anhydrase carbonique (CA) en l'occurrence:



L'hydratation du CO₂ et sa fixation sur des composés à 3 ou 4 atomes de carbone, elle-même catalysée par les enzymes de la photosynthèse, s'achève par la formation de glucides. L'hydrolyse du COS produit de l'hydrogène sulfuré (H₂S), une forme chimique du soufre directement assimilable pour la synthèse des

acides aminés soufrés. Force est de constater que notre compréhension de l'assimilation du COS par les plantes n'est pas aussi avancée que celle du CO₂, et que sa représentation de manière mécaniste dans les modèles de végétation commence à peine à prendre forme (Berry et al., 2013). Le modèle ORCHIDEE ne disposant pas d'un module mécaniste applicable au COS, j'ai donc modélisé l'assimilation du COS par les plantes à partir des informations disponibles sur l'assimilation relative du COS et du CO₂ tirées de l'article de Seibt et al. (2010). Il est utile de rappeler à ce stade que le rapport des vitesses de dépôt du COS et du CO₂ (Leaf Relative Uptake (LRU) en anglais) dont il est question dans l'article de Seibt et al. (2010) résulte non pas d'observations expérimentales mais d'un calcul puisqu'il est basé sur la discrimination du ¹³C au cours de la photosynthèse suivant Lloyd and Farquhar (1994), moyennant de plus une hypothèse sur l'intensité de la conductance interne du COS au cours de sa diffusion dans la feuille. Le LRU moyen qui en résulte (2,8 +- 0,3) s'avère plus élevé que la moyenne des mesures réalisées par d'autres. L'approche de Seibt et al. (2010) avait cependant l'avantage de discriminer les valeurs moyennes de LRU par types de biomes terrestres qu'ORCHIDEE est capable de prendre en compte. Les flux de COS ont donc été simulés en utilisant les flux bruts de photosynthèse calculés par le modèle et en calculant le produit GPPxLRU.

Pour obtenir plus de détails sur l'absorption du COS par la végétation et sa représentation dans les modèles, veuillez vous reporter au contenu de la seconde publication (cf. § 3.4).

La force de notre étude repose aussi sur l'utilisation de plusieurs modèles de flux bruts de CO₂ qui diffèrent par leur intensité et leur saisonnalité car calculés par différents modèles globaux de végétation (ORCHIDEE, LPJ et CLM4CN). Après transport des flux à l'aide du modèle LMDz, la comparaison aux observations des concentrations atmosphériques de COS simulées grâce à ces différents flux bruts de CO₂ nous a permis d'identifier les biais respectifs des modèles sélectionnés.

3.2.3 Flux liés aux sols

Les échanges de COS entre les sols et l'atmosphère ont largement été documentés à l'aide de chambres d'enfermement posées à même le sol. Cette technique continue d'être mise en œuvre moyennant quelques précautions. L'utilisation d'air synthétique exempt de COS est à proscrire puisque cela crée artificiellement un gradient de concentration favorisant le dégazage des sols. Le balayage des chambres doit donc être entrepris à l'aide d'air ambiant dont la teneur en COS est mesurée en entrée et en sortie de chambre (Maseyk et al., 2014 et références bibliographiques citées dans l'article). Associée à des analyseurs rapides du type laser IR, la technique des chambres d'enfermement s'avère idéale pour évaluer indépendamment les flux air-sol de COS obtenus par « eddy correlation » à l'aide des mêmes analyseurs rapides (Maseyk et al., 2014). Il est également possible de documenter les flux air-sol à l'aide de la méthode radon où les flux de COS sont calculés moyennant la connaissance des émissions locales de radon et la mesure du rapport COS/radon qui caractérise un événement d'absorption ou de production de COS par/depuis les sols (Belviso et al., 2013). Il en ressort que les sols sont le plus souvent absorbeurs de COS plutôt qu'émetteurs (Whelan et al., 2013 et références bibliographiques citées dans l'article). Cette capacité à absorber ou à produire du COS semble

fonction du degré d'oxygénation des sols puisque les sols oxygénés absorbent ce gaz alors que les sols anoxiques sont source de COS. La température est également un paramètre environnemental qui contrôle les échanges air-sol de COS. On soupçonne également que la teneur des sols en anhydrase carbonique joue un rôle important en la matière. A ce jour, il n'existe pas de modèle en mesure de simuler de manière mécaniste les échanges air-sol de COS. Dans la foulée des travaux de Kesselmeier et al. (1999), Kettle et al. (2002) avaient estimé l'absorption de COS par les sols à l'aide d'une relation paramétrique où intervenaient la teneur en eau des sols et leur température. Plus récemment, Berry et al. (2013) ont bâti leur estimation à partir de la respiration hétérotrophe qui résulte de la dégradation de la matière organique des sols. En ce qui nous concerne (cf § 3.4 pour plus de détail), nous avons choisi une approche nouvelle basée sur la connaissance du rapport des vitesses de dépôt au sol du COS et de l'hydrogène (Belviso et al. 2013) et des échanges à l'échelle planétaire d'hydrogène.

Enfin, il faut noter que la plupart des études précédentes traitant des échanges air-sol avaient négligé la production de COS par les sols anoxiques. Cette prise en compte est une originalité de mon travail (**section 3.4**).

3.2.4 Autres composantes du budget global du COS

Les apports direct et indirect de COS à l'atmosphère par les volcans, si ils ont joué un rôle primordial à l'Archéen, semblent bien moindres actuellement. Leur contribution globale annuelle est estimée à environ 100 GgS. La fréquence variable des éruptions volcaniques et les difficultés rencontrées pour les prédire constituent des obstacles majeurs à la prise en compte dans les modèles des émissions volcaniques. Comme d'autres, j'ai négligé cette contribution.

Comme indiqué dans l'introduction générale (cf section § 1.3), l'analyse des bulles d'air emprisonnées dans les glaces du pôle Sud révèle que les teneurs en COS sont allées croissant depuis le début de l'ère industrielle (au cours des 200 dernières années) mais que celles-ci sont à présent quasiment stables. Le budget du COS comporte donc une composante anthropique. Certaines industries rejettent des quantités plus importantes de COS que d'autres. C'est le cas de l'industrie automobile, de l'industrie textile, des industries produisant ou utilisant le CS₂ et des centrales à charbon. A défaut de nouveaux inventaires et ne disposant pas d'éléments pour en bâtir un nouveau moi-même, je me suis donc appuyé sur l'existant c'est-à-dire sur l'inventaire réalisé par Kettle et al. (2002) après celui de Watts (1999) et celui de Chin and Davis (1993).

Les feux de biomasse (naturels ou d'origine anthropique) sont également à l'origine d'émissions de COS vers l'atmosphère. Leur contribution a été modélisée en supposant qu'un total de 70 GgS an⁻¹ de COS (Nguyen et al., 1995) pouvait être distribué spatialement et temporellement proportionnellement aux flux de CO₂ établis à l'aide de mesures satellitales (Van der Werf et al., 2010).

Enfin, les pertes de COS résultant de l'oxydation par les radicaux hydroxyles du COS atmosphérique (estimées à 100 GgS an^{-1}) ont été prises en compte également de manière originale en les distribuant spatialement et temporellement sous forme d'un puits situé au sol.

3.3 Modélisation du cycle biogéochimique du COS: les échanges océan-atmosphère

3.3.1 Résumé de l'article

Dans le but de modéliser le cycle biogéochimique du COS, j'ai d'abord réévalué les échanges air-mer de ce gaz en implémentant dans le modèle NEMO-PISCES les principaux processus de formation et de destruction du COS dans l'eau de mer, puis en comparant les résultats des simulations (distributions verticale, horizontale et temporelle des concentrations de surface de COS) aux observations. Le flux air-mer de COS semble en effet à ce jour comme l'un des plus incertains dans le cycle biogéochimique du COS, tant par l'incertitude de l'intensité des échanges, que de leur répartition spatiale et la méconnaissance de leur variation saisonnière.

Si, au niveau global, le cycle biogéochimique du COS semble équilibré, ce n'est pas le cas pour l'instant pour les modèles proposés, où les sources surpassent les puits de plusieurs centaines de GgS an^{-1} . Un des flux possiblement mal représenté étant potentiellement le flux direct de COS, et aucune ré-estimation n'ayant été proposée entre l'estimation de Kettle et al. (2002, modélisation forward, 40 GgS an^{-1}) et l'optimisation inverse de Berry et al. (2013, 630 GgS an^{-1}), il m'a paru bon de représenter de manière mécaniste les processus marins et de comparer les flux individuels ainsi obtenus aux données de terrain.

Le travail de modélisation a été réalisé dans le code NEMO-PISCES, un modèle de circulation océanique et de biogéochimie global. Pour cela, j'ai utilisé plusieurs relations paramétriques disponibles dans la littérature, décrivant la production photochimique et microbiologique du COS, son hydrolyse chimique et la ventilation de ce gaz. Les processus de production photochimique et microbiologique de COS sont tous les deux paramétrés en fonction de l'absorption à 350 nm (UV A) de la matière organique dissoute colorée (CDOM) de surface. J'ai donc étudié avec soin la sensibilité des taux de production de COS par voies photochimique et microbiologique à la manière de représenter la distribution globale du CDOM marin. J'ai également évalué les effets sur l'hydrolyse du COS du choix entre deux relations paramétriques utilisant la température de surface de l'eau de mer. Les différents scénarios combinant diverses approches de la production et de la destruction du COS marin, indiquent que les émissions marines se situeraient dans une fourchette allant de 573 à 3997 GgS yr^{-1} très largement supérieure à celle de l'inventaire de Kettle et al. (2002) qui a longtemps fait référence en la matière (-110 à $+190 \text{ GgS yr}^{-1}$). Les valeurs les plus élevées restent toutefois peu probables, puisqu'elles correspondent au résultat d'une simulation qui surestime très

certainement la photo-production de COS. En revanche, les scénarios intermédiaires, notamment celui échangeant 813 GgS yr^{-1} avec l'atmosphère, sont ceux qui fournissent le meilleur accord avec les observations (concentration aqueuse de COS, flux local air-mer). Le scénario à 813 GgS yr^{-1} est compatible quantitativement avec celui de Berry et al. (2013), ainsi que qualitativement puisque leurs distributions spatio-temporelles sont assez proches. Ce scénario permettrait d'équilibrer le bilan des sources et puits de COS en supposant que l'estimation de l'absorption de COS par les plantes et les sols proposée par Berry et al. (2013) est correcte.

3.3.2 Article

Cet article a été soumis au journal ACP. Il a été accepté en discussion et donc publié dans ACPD.

NB : La bibliographie correspondante est incluse en fin de thèse

A NEW MODEL FOR THE GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF CARBONYL SULFIDE. PART 1: ASSESSMENT OF DIRECT MARINE EMISSIONS WITH AN OCEANIC GENERAL CIRCULATION AND BIOGEOCHEMISTRY MODEL

T. Launois¹, S. Belviso¹, L. Bopp¹, C.G. Fichot² and P. Peylin¹

[1] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE Saclay), IPSL, CEA, CNRS, UVSQ, CE Saclay, Bât 703 L'Orme des Merisiers, 91191, Gif-sur-Yvette, France

[2] Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA

Correspondence to: T. Launois (thomas.launois@lsce.ipsl.fr)

Abstract

The global budget of tropospheric carbonyl sulfide (OCS) is believed to be at equilibrium because background air concentrations have remained roughly stable over at least the last decade. Since the uptakes of OCS by leaves (associated to photosynthesis) and soils have been revised significantly upwards recently, an equilibrated budget can only be obtained with a compensatory source of OCS. It has been assumed that the missing source of OCS comes from the low-latitude ocean, following the incident solar flux. The present work uses parameterizations of major production and removal processes of organic compounds in the NEMO-PISCES Ocean General Circulation and Biogeochemistry Model to assess the marine source of OCS. In addition, the OCS photo-production rates computed with the NEMO-PISCES model were evaluated independently using UV absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter (derived from satellite ocean color) and apparent quantum yields available in the literature. Our simulations show global direct marine emissions of COS in the range of 573-3997 GgS yr⁻¹, depending mostly on the quantification of the absorption rate of chromophoric dissolved organic matter. The high estimates on that range are unlikely, as they correspond to a formulation that most likely overestimate photo-production process. Low and medium (813 GgS yr⁻¹) estimates derived from the NEMO-PISCES model are however consistent spatially and temporally with the suggested missing source of Berry et al. (2013), allowing thus to close the global budget of OCS given the recent estimates of leaf and soil OCS uptakes.

1 Introduction

Carbonyl sulfide (OCS) is a long-lived sulfur-containing trace gas with direct and indirect effects on the radiation budget of the atmosphere (OCS being both a tropospheric greenhouse gas and a source of sulfur aerosols to the stratosphere). But these radiative effects are low compared to the radiative forcings of greenhouse gases (GHG) and tropospheric aerosols of anthropogenic origin (Brühl et al., 2012 and references therein). But because OCS is the most abundant sulfur-containing gas in the atmosphere, it contributes for a large portion to the stratospheric sulfate layer during volcanically quiescent periods (Notholt et al., 2003). OCS also participates in some key reactions within the global carbon cycle, especially reactions associated with leaf photosynthesis and soil microbial activities (Berry et al., 2013 and references therein). As such, it holds great promises for the studies of plant physiology, terrestrial ecosystem production and the global carbon cycle thanks to its potential use as a tracer for canopy photosynthesis, transpiration and stomatal conductance (Wohlfahrt et al., 2012 and references therein).

Measurements of OCS from the global air-monitoring network of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) provided compelling evidence for the existence of a major sink of this gas in the continental boundary layer, mainly attributed to biospheric uptake (Montzka et al., 2007; Campbell et al., 2008). The uptake of OCS by plants was originally modeled to be no more than a few hundreds of GgS yr⁻¹ (Kettle et al., 2002), but it has been recently revised upwards (Montzka et al., 2007; Suntharalingam et al., 2008, Berry et al., 2013). Soils could also play a role in the budget of OCS. It is still a strong matter of debate but recent estimates suggest that much more OCS is taken up by soils than initially proposed (few hundred of GgS yr⁻¹; Berry et al., 2013). Since background air concentrations have remained roughly stable over at least the last decade (Montzka et al., 2007), the global budget of tropospheric OCS is believed to be at equilibrium. Kettle et al. (2002) proposed an initial global budget of OCS with ocean and anthropogenic sources compensating for the main uptake by vegetation. However, because deposition fluxes of OCS to vegetation and soils are much higher than proposed initially, an equilibrated budget can only be obtained with a compensatory source of OCS. Berry et al. (2013) assume that the missing source of OCS comes from the oceans. This missing source has been inferred through a simple inversion approach that optimizes sources and sinks based on global measurements of atmospheric OCS levels collected in the NOAA network. This inversion pointed towards a larger global oceanic source of OCS with higher proportions of tropical emissions than previously established.

The ocean is believed to be the largest source of atmospheric OCS (Chin and Davis, 1993; 2002; Berry et al., 2013). It contributes to OCS in the troposphere by direct emission of this gas, and by large emissions of carbon disulfide (CS₂) and dimethylsulfide (DMS) quickly oxidized into OCS (with an approximate lifetime of 1 day) (Koch et al., 1999; Chin et al., 2000; Kloster 2006). However, estimates of sea-air fluxes of OCS and their spatial distributions remain largely unknown. Kettle et al. (2002) simulated direct global oceanic OCS fluxes from -110 GgS yr⁻¹ (a sink) to 190 GgS yr⁻¹ (a source to the atmosphere), while previous estimates based on field observations suggested global direct oceanic OCS emissions from 160 to 640 GgS

yr⁻¹ (Chin and Davis, 1993; Watts, 2000). Both studies suggested sea-air OCS emissions mainly take place at mid- and high-latitudes.

OCS concentrations in the ocean sub-surface show a strong diurnal cycle with a mid-afternoon maximum, suggesting that photo-production is a major source of marine OCS (Ferek and Andreae, 1984; Xu et al., 2001; Von Hobe et al., 2003). In addition, OCS can also be produced in marine waters rich in organic material even when no light is available. This pathway is therefore called dark-production, and its rate seems proportional to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption coefficient (Von Hobe et al., 2001 and 2003). Finally, OCS surface concentrations and fluxes are also strongly influenced by the continuous temperature- and pH-dependent hydrolysis of OCS to carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) (Von Hobe et al., 2003).

The present work reassesses the marine source of OCS using the 3D oceanic NEMO-PISCES Ocean General Circulation and Biogeochemistry model with process-based parameterizations of the main OCS production and removal processes (Fig. 1).

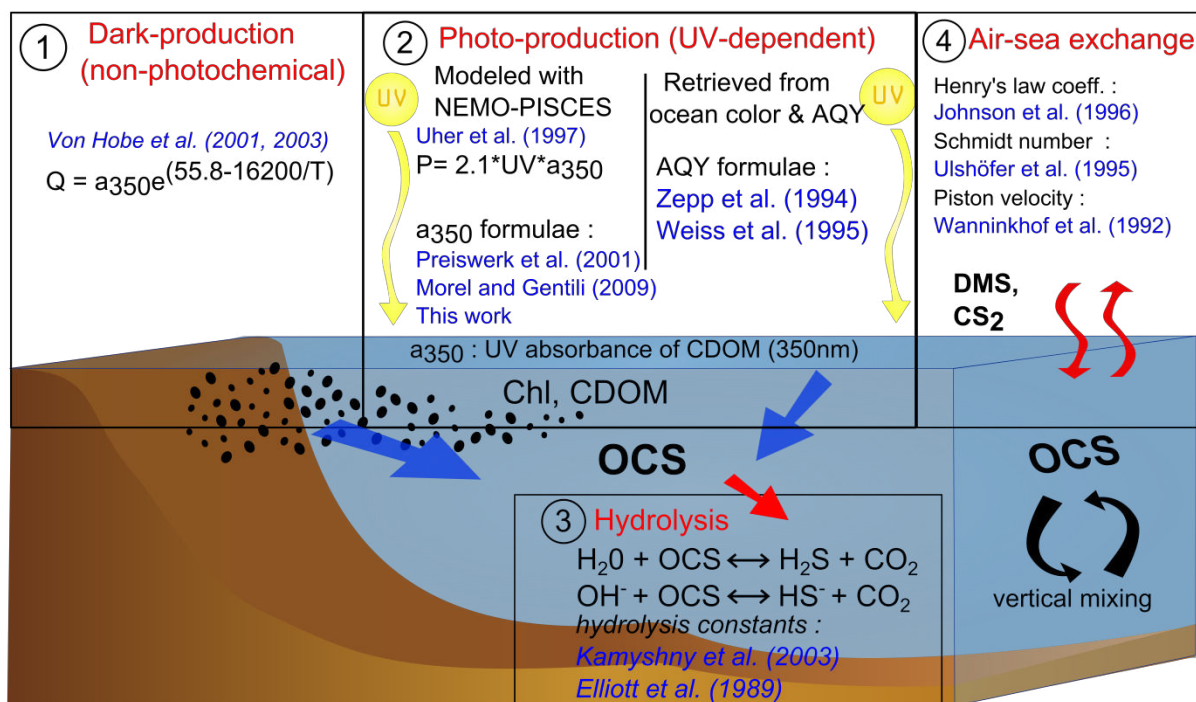


Figure 1: Main production and removal processes implemented in the NEMO-PISCES OGCM to simulate the marine OCS cycle: dark-production, photo-production and hydrolysis. Of central importance is the UV absorption coefficient at 350 nm of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) which is derived from modeled Chl concentrations using three different relationships linking a_{350} to Chl. The simulated photo-production rates of OCS were evaluated independently using the model of Fichot and Miller (2010) and published apparent quantum yields (AQY). Aqueous OCS is removed by hydrolysis (two different formulations of the hydrolysis rate are used), lost or absorbed at the air-sea interface and mixed both

vertically and horizontally. Studies relevant for sensitivity tests and model parameterization presented in this paper are displayed in blue. Oceans also emit DMS and CS₂ which are later oxidized in OCS in the atmosphere. These indirect sources of OCS are not detailed in the present study.

The present study proposes two independent approaches to quantify the photo-production of OCS. The dark-production rate implemented in the NEMO-PISCES model follows the formulation of Von Hobe et al. (2001, 2003). As parameterizations found in literature for both dark- and photo-production of OCS are related to the UV absorption coefficient of CDOM at 350 nm, sensitivity tests are performed using three different formulations for this variable. Sensitivity tests are also performed on hydrolysis, exploring two different formulations. In the result section, vertical profiles and global maps of OCS concentrations and OCS sea-air fluxes obtained with the NEMO-PISCES model are compared with in-situ measurements. Finally, the quantities and spatial distributions of global OCS emissions modeled in the present work are evaluated against previous global estimates.

2 Methods

2.1 Description of NEMO-PISCES and experimental design

In this study, we use the Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies (PISCES) ocean biogeochemical model. As a detailed description of the model parameterizations is given in Aumont and Bopp (2006), the model is only briefly presented here. The model has 24 compartments, including four living pools: two phytoplankton size classes/groups (nanophytoplankton and diatoms) and two zooplankton size classes (microzooplankton and mesozooplankton). Phytoplankton growth can be limited by five different nutrients: nitrate, ammonium, phosphate, silicate and iron. The internal concentrations of chlorophyll for both phytoplankton groups are prognostically simulated with Chlorophyll-to-Carbon ratios computed as a function of light and nutrient stress. There are three nonliving compartments: semi-labile dissolved organic matter (with remineralization timescales of several weeks to several years), small and large sinking particles. In addition to the version of the model used in Aumont and Bopp (2006), we also include here a prognostic module computing OCS concentrations in seawater.

PISCES is coupled to the general circulation model Nucleus for European Modelling of the Ocean (NEMO, Madec et al. 1998). A release of the model is available for the community (<http://www.nemo-ocean.eu/>). Here, we use the global configuration ORCA2 with a resolution of 2° x 0.5-2° and 31 vertical levels (with a ~10m-resolution in the first 200m). NEMO-PISCES is first run 3,000 years to obtain an equilibrated state, forced in offline mode by the Consortium for Oceanic Research and Education (CORE2) Normal Year Forcing, (Large and Yeager (2008)) and initialized with climatological nutrient data. The OCS module is then only run two additional years as it converges towards equilibrium much more rapidly. The results presented in this study correspond to the last year of this simulation.

2.2 Parameterizations of OCS production and removal processes implemented in NEMO-PISCES

The clear diurnal cycle of sea-surface OCS concentrations with peak values during mid-afternoon suggests photochemical processes play an important role in the production of OCS. Organo-sulfur compounds with thiol groups (-SH), such as cysteine and methyl mercaptans (CH₃SH), have been suggested as OCS precursors (Ferek and Andreae, 1984; Flöck et al., 1997; Ulshöfer et al., 1996). Moreover, measured CH₃SH diurnal cycles were coherent with the hypothesis that its photo-destruction could lead to OCS production (Xu et al., 2001). Because no global map of CH₃SH is available, we followed parameterizations of OCS photo-production found in literature which relate photo-production rate of OCS to the UV irradiance intensity at the sea surface and to the efficiency of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) available to absorb this UV radiation. The quantification of this photochemical process can be amenable to remote sensing because of its critical dependence on ocean UV and visible optical properties. Additional parameterizations were needed to complete the description of OCS formation and destruction processes in NEMO-PISCES. We therefore implemented specific modules to calculate the formation of OCS via dark-production (a light-independent pathway) and the hydrolysis rate of OCS in sea waters. Finally, air-sea exchanges of OCS were described in an analogous way to Fick's diffusion law.

2.2.1 UV light penetration in seawater:

Surface irradiance received at each grid point is a function of cloud coverage. Deduced surface UV irradiance is taken equal to 4.4% of the total light received at sea surface. UV penetration at depth in marine waters in NEMO-PISCES was taken equal to the penetration calculated with the deep blue wavelength for visible light attenuation coefficient. As this is a rough approximation and might lead to over-estimating maximum depth penetration for UV irradiance, we set the UV value to zero for layers deeper than 30 m, which corresponds to the average depth at which less than 10% of surface UV irradiance penetrates for marine waters containing less than 1 mg m⁻³ of chlorophyll (Bricaud et al., 1995; Tedetti et al., 2007).

2.2.2 Parameterization of CDOM absorption coefficient at 350 nm (a_{350})

As the calculation of CDOM concentration in NEMO-PISCES was not possible due to insufficient knowledge on the controlling processes, formulations relating a_{350} to chlorophyll quantities were used. Since a_{350} is of central importance in our simulations, sensitivity tests were performed using three different a_{350} formulations.

Morel and Gentili (2009) and Preiswerk et al. (2000) deduced CDOM absorption coefficients at a given wavelength from in situ measurements, and then extrapolated the absorption coefficient of CDOM at 350 nm by using the following standard exponential relation:

$$a_{CDOM}(\lambda) = a_{CDOM}(\text{ref}) * e^{(-S*(\text{ref}-\lambda))} \quad (1)$$

where S is the spectral slope coefficient of CDOM between λ and the reference wavelength (ref).

a) a_{350} from Morel and Gentili (2009)

The parameterization of a_{350} from Morel and Gentili (2009) is based on spectral reflectances of the ocean over Case 1 waters (for which the optical properties of CDOM closely follow the optical properties of phytoplankton, as defined in Morel, 1988). Spectral reflectances were derived from ocean color remote sensing data at several wavelengths to allow separation between CDOM and chlorophyll reflectance signatures. Deduced relation between CDOM absorption coefficient and chlorophyll concentration has been established by remote-sensing on Case 1 waters as:

$$a_{CDOM}(400) = 0.065[\text{Chl}]^{0.63} \quad (2)$$

b) a_{350} from Preiswerk et al. (2000)

The second parameterization was taken from Preiswerk et al. (2000) who deduced a_{350} from modeled CDOM absorption coefficient at 440 nm. To model a_{440} , satellite ocean color data were used as a proxy for chlorophyll concentration and combined with the relation of Garver and Siegel (1998), Eq. (3):

$$\text{per}(a_{440}) = -26 [\log(\text{chl})] + 26 \quad (3)$$

$$a_{PH,440} = 0.0448\text{chl} \quad (4)$$

$$\text{per}(a_{440}) = \frac{a^{440}}{a_{PH,440} + a^{440}} * 100\% \quad (5)$$

where $a_{PH,440}$ is the absorption coefficient of the phytoplankton at 440 nm, and $\text{per}(a_{440})$ is the percent of the total non-seawater absorption coefficient at 440 nm (due to CDOM).

c) a_{350} from MODIS *Aqua* ocean color

A relationship between a_{350} and chlorophyll-a was developed in this study using MODIS *Aqua* ocean color data collected continuously between July 2002 and July 2010. Monthly climatologies of MODIS *Aqua* chlorophyll-a surface concentrations were used, and MODIS *Aqua* remote-sensing reflectances were used to derive corresponding monthly climatologies of a_{350} for the global surface ocean. The SeaUV algorithm developed by Fichot et al. (2008) was used to estimate the diffuse attenuation coefficient at 320 nm, $K_d(320)$, from the remote-sensing reflectances. A ratio $a_{CDOM}(320)/K_d(320) = 0.68$ derived from an extensive set of *in situ* measurements was then used to calculate the absorption coefficient of CDOM at 320 nm, a_{320} , from $K_d(320)$ (Fichot and Miller, 2010). A spectral slope coefficient of 0.0198 derived from the same *in situ* data set was then used to calculate a_{350} from a_{320} using Eq. (1).

The a_{350} data from the twelve monthly climatologies were regressed on the corresponding MODIS *Aqua* chlorophyll-a concentrations using the fourth-order polynomial shown in Eq. (6).

$$\ln(a_{350}) = 0.5346C - 0.0263C^2 - 0.0036C^3 + 0.0012C^4 - 1.6340 \quad (6)$$

where $C = \ln([\text{Chl}])$, and $[\text{Chl}]$ has units of mg m^{-3} , and a_{350} has units of m^{-1} .

2.2.3 OCS photo-production rates as modeled in NEMO-PISCES

OCS photo-production is primarily induced by the interaction of UV radiation and natural photosensitizers in CDOM (Ferek and Andreae, 1984; Flöck et al., 1997). Therefore, Uher et al. (1997) photo-production parameterization takes into account the incident UV irradiance and OCS production efficiency (apparent

quantum yield, AQY). An AQY represents the spectral efficiency of a photochemical process (e.g., photochemical production of OCS), and is generally determined in the laboratory by normalizing the quantity of OCS produced during solar exposure to the amount of photons absorbed by CDOM during that same solar exposure. Since measurements of AQY showed large variations depending on the location and the season, the authors decided to normalize the measured AQY by the absorption coefficient of CDOM available for the reaction at the same location. Therefore, the relation obtained in North Sea water for offshore measurements is the following:

$$P = 2.1 UV a_{350} \quad (8)$$

where P is the OCS photo-production rate ($\text{pmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), UV is the incident irradiance integrated from 295 to 385nm (W m^{-2}). The 2.1 coefficient comes from normalization of measured photoproduction constants by measured CDOM absorption coefficient values at 350 nm, and has a unit of $\text{fmol L}^{-1} \text{s}^{-1} \text{W}^{-1} \text{m}^3$.

2.2.4 Parameterization of OCS dark-production rates

Dark-production efficiency relies on available organic matter. Microbial activities are suggested as main precursors for the OCS dark-production pathway, but their exact nature and the mechanisms underlying this process are poorly known. Therefore the formulation from Von Hobe et al. (2001) was implemented in NEMO-PISCES, which happens to relate dark-production rates to CDOM absorption coefficient too.

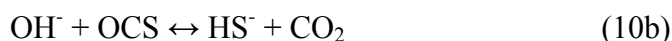
Von Hobe et al. (2001, 2003) calculated dark-production rates with the assumption that after dawn, OCS concentrations reach a steady-state when dark-production and hydrolysis rates compensate each other. Hydrolysis rates were calculated following the Elliott et al. (1989) formulation based on laboratory experiments to determine dark-production rates. Measurements during a campaign in the Sargasso Sea and use of previously published dark-production rates give the following temperature-dependent relation for dark-production:

$$Q = a_{350} e^{(55.8 - \frac{16200}{T})} \quad (\text{T in K}) \quad (9)$$

Where Q is the dark-production rate in $\text{pmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

2.2.5 Hydrolysis of OCS

OCS is chemically removed in seawater through reaction with H_2O or OH^- :



OCS hydrolysis rate measurements were done in the dark, using filtered water, therefore cancelling the potential impact of parallel dark-production. Reactions 10a and 10b are actually composites of complex mechanisms involving several intermediates, and concentrations that have been used to calculate hydrolysis rates are much larger than observed in seawater, which may lead to some errors.

We performed sensitivity tests to illustrate the impact of hydrolysis constant formulation using two parameterizations. Both Kamyshny et al. (2003) and Elliott et al. (1989) parameterizations relate the value of OCS hydrolysis constant to the marine water pH and its temperature, following respectively:

$$k_{hydr_Kamyshny} = e^{(24.3 - \frac{10450}{T})} + \frac{k_w}{[H^+]} e^{(22.8 - \frac{6040}{T})} \quad (T \text{ in K}) \quad (11a)$$

$$k_{hydr_Elliott} = 4.19E^{-12} e^{(-\frac{12110}{T})} + \frac{k_w}{[OH^-]} 1.41E^{18} e^{(-\frac{-11580}{T})} \quad (T \text{ in K}) \quad (11b)$$

With k_w the ion product of marine water, $[OH^-]$ and $[H^+]$ the OH^- and H^+ activities.

Both hydrolysis constant rates, as function of temperature, are represented in the case of $pH=8.2$ in Fig. 2.

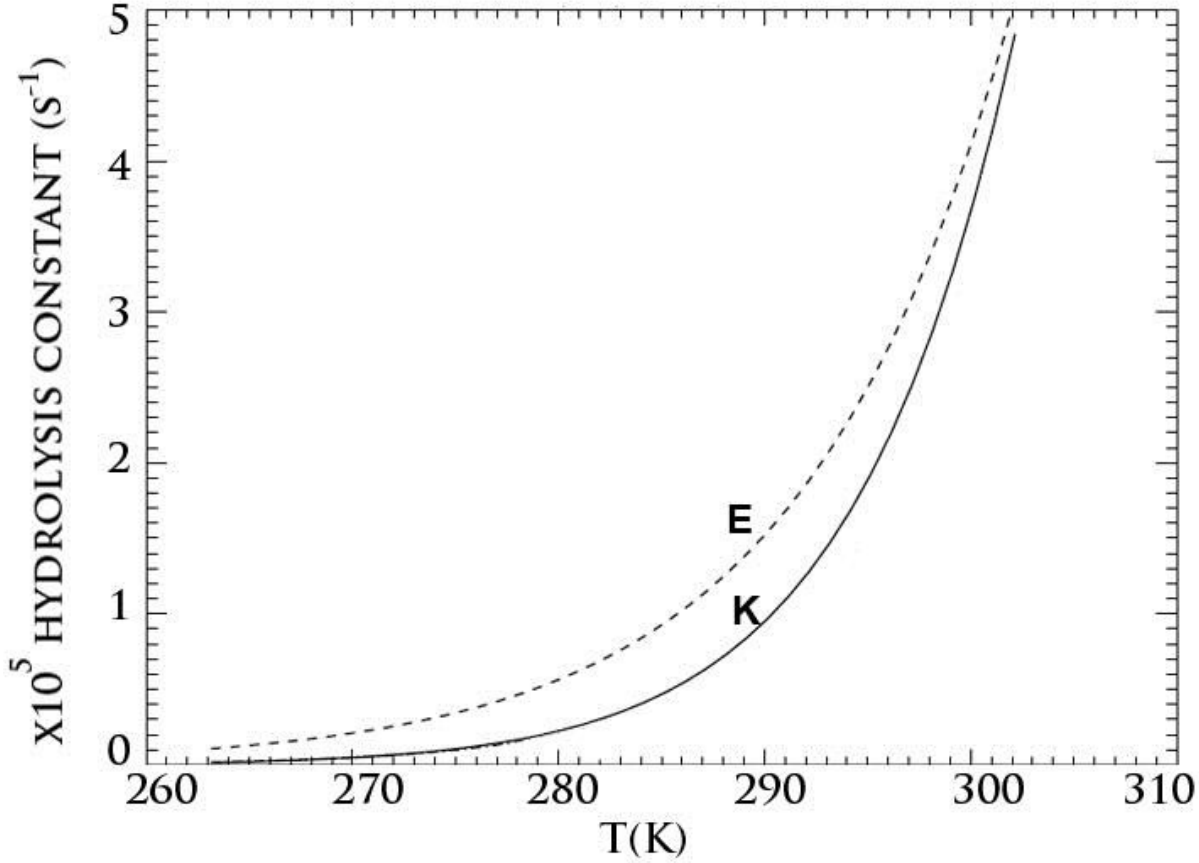


Figure 2: Temperature dependence of hydrolysis rates implemented in NEMO-PISCES. The relationships are represented for $pH = 8.2$, and taken from Elliott et al. (1989) (E, dashed line) or Kamyshny et al. (2003) (K, solid line).

2.2.6 OCS sea-to-air fluxes

OCS exchange between the ocean and the atmosphere can be described in an analogous way to Fick's diffusion law. The sea-air OCS flux depends on the OCS concentration in sea water and the partial pressure of OCS in air:

$$F_{OCS} = k_{water} \left([OCS]_{aq} - \frac{[OCS]_{atm}}{H} \right) \quad (12)$$

where F_{OCS} is the sea-air flux ($\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), $[OCS]_{aq}$ and $[OCS]_{atm}$ are the OCS concentration at sea surface and in the atmosphere respectively (in pmol m^{-3}). The atmospheric OCS concentration $[OCS]_{atm}$ over sea surface was constantly imposed, assuming an atmospheric mixing ratio of 500 ppt. Through H , the Henry's

law constant, the sea-air OCS flux also depends on temperature, calculated following Johnson et al. (1986):

$$H = e^{(12722 - \frac{3496}{T})} \quad (T \text{ in K}) \quad (13)$$

k_{water} is the piston velocity (in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) for OCS. The coefficient is deduced from the Schmidt number of OCS and depends on surface wind speed, and is calculated with the relation of Wanninkhof (1992):

$$k_{\text{water}} = [0.3u^2 + 2.5 * (0.5246 + 0.016256T + 0.00049946T^2)] * \sqrt{\frac{660}{S_{\text{OCS}}}} \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C}) \quad (14)$$

Where u is the wind speed (in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Note that Kettle et al. (2002) used similar parameterizations for the sea-surface exchange coefficient and the same relation from Wanninkhof et al. (1992) to model the global OCS flux at sea surface than the ones presented in this work.

S_{OCS} is the Schmidt number for OCS (dimensionless), deduced as suggested by Ulshöfer (1995) from kinetic viscosity (ν) and diffusion coefficient (D) (both in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), respectively derived from:

$$S_{\text{OCS}} = \frac{\nu}{D} \quad (15)$$

with:

$$\nu = (1.792747 - 5.126103E^{-2}T + 5.918645E^{-4}T^2) * 1E^{-6} \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C}) \quad (16)$$

$$D = \left(10^{\left(\frac{-1010}{T}\right) - 1.3246}\right) * 1E^{-4} \quad (T \text{ in K}) \quad (17)$$

2.3 An independent appraisal of photo-production rates

The photochemical model of Fichot and Miller (2010) was used to calculate monthly climatologies of depth-integrated photo-production rates of OCS in the global ocean. Briefly, the photochemical model used three components to calculate depth-resolved photochemical rates in the global ocean: 1) a radiative transfer model for the determination of cloud-corrected UV-visible (290-490 nm) downward scalar irradiance, 2) the SeaUV algorithm (Fichot et al., 2008), used to calculate the spectral diffuse attenuation coefficient of UV and CDOM absorption coefficient (290-490 nm) from satellite ocean color data, and 3) published AQY for the photochemical process of interest. A few AQY for OCS have been published, but they exhibit considerable variability with values varying by a factor of >7 depending on the environment considered (Kettle et al., 2002; Zepp et al. 1994, Weiss et al., 1995a and 1995b, Cutter et al., 2004). The AQY of Weiss et al. (1995a) (open ocean) and that of Zepp et al. (1994) (coastal ocean) were used in this study. Small modifications to the original photochemical model were also made, including the use of MODIS *Aqua* ocean color data (instead of SeaWiFS), and the use of a 2 nm spectral resolution (instead of 5 nm). The photoproduction rates are later compared to the NEMO-PISCES simulated rates and to other cruises measurements (e.g. Cutter et al., 2004).

3 Results

The absorption coefficient of CDOM at 350 nm (a_{350}) increased monotonically with chlorophyll

concentration for low chlorophyll contents. The different a_{350} -chlorophyll relations used in this paper led to large differences in a_{350} estimates, especially at high chlorophyll levels in seawater (Fig. 3).

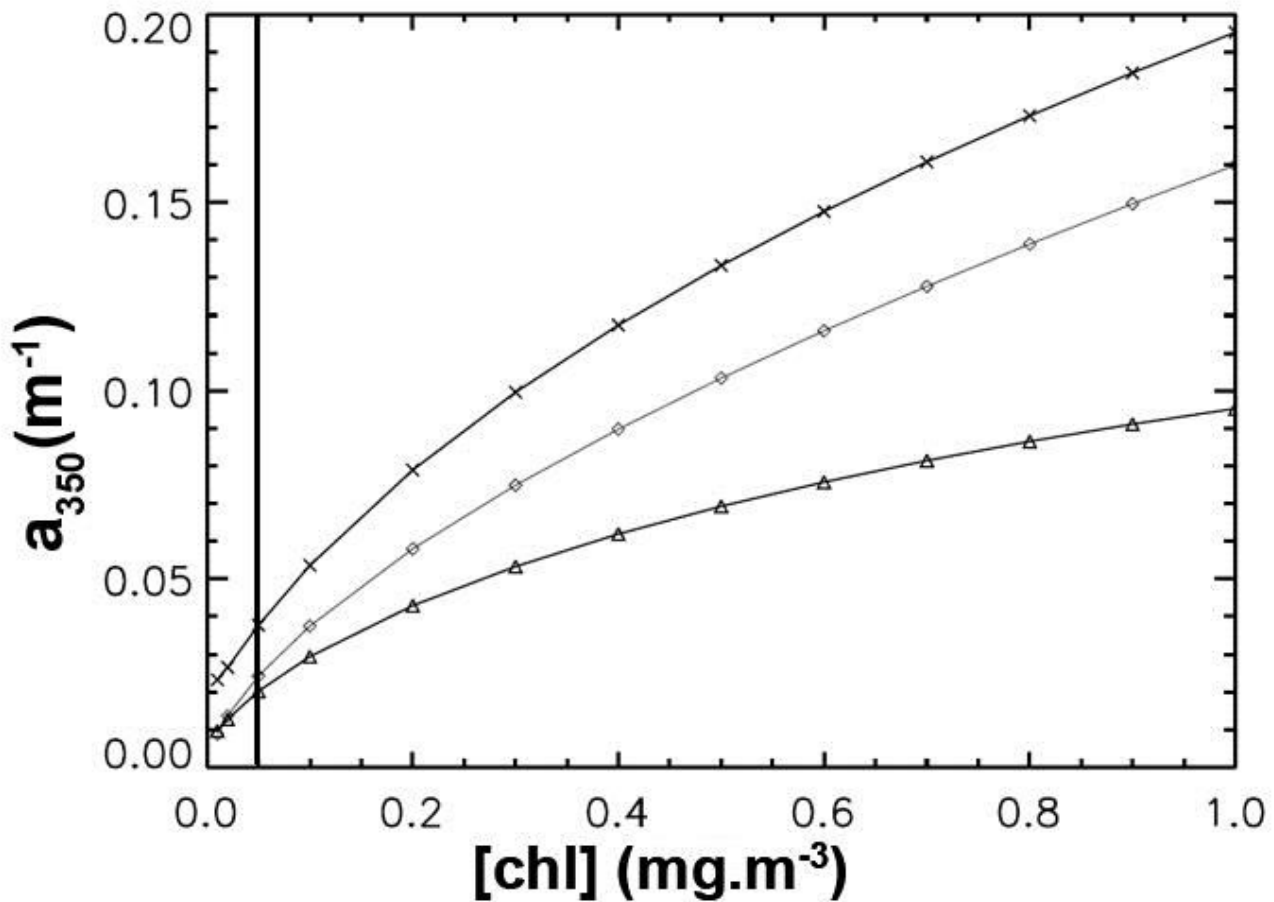


Figure 3: Relationships implemented in the NEMO-PISCES model between UV absorption coefficients for CDOM at 350 nm and chlorophyll concentrations. The 3 respective relationships are from Morel and Gentili (2009) (diamonds), Preiswerk et al. (2000) (triangles) or issued from this study, based on MODIS-*Aqua* ocean color (crosses). Chlorophyll concentrations in NEMO-PISCES have a fixed minimal value of 0.05 mg.m^{-3} (thick vertical line).

Estimates of a_{350} obtained with the relation based on MODIS aqua ocean color, that we proposed (Eq.(6)), provided values two to three times larger than a_{350} values obtained with the relation from Preiswerk et al. (2000). Since both photo- and dark-production are modeled as linear functions of a_{350} , underestimating/overestimating chlorophyll concentrations directly lead to underestimates/overestimates OCS production. Therefore, the evaluation of chlorophyll concentration is of capital importance in the present work.

3.1 Evaluation of chlorophyll concentration at the global scale

Modeled annual mean surface chlorophyll concentrations from NEMO-PISCES compared relatively well with SeaWiFS chlorophyll observations (Fig.4).

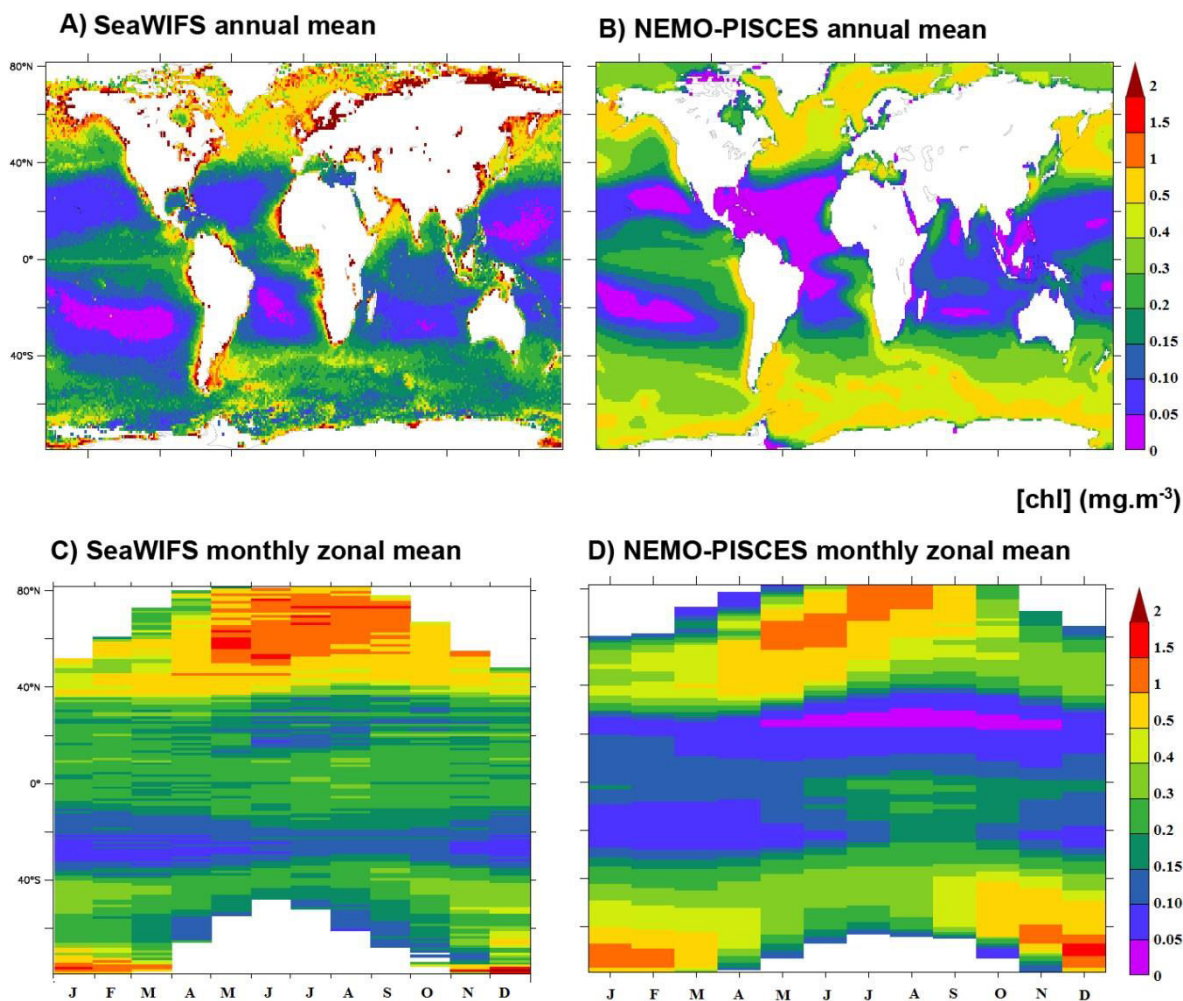


Figure 4: Comparison of remotely sensed observations of chlorophyll (left panels) with simulations performed using the NEMO-PISCES model (right panels). Top panels (a, b) represent maps of annual mean chlorophyll concentration (mg.m^{-3}). Bottom panels (c, d) represent latitude-time maps of chlorophyll.

The model correctly represented main spatial patterns with for instance high latitudes showing higher annual mean chlorophyll concentrations and a stronger seasonal cycle. Observed mid- and high-latitude chlorophyll levels showed values three to four times larger than chlorophyll levels in tropical regions, which was also well captured with NEMO-PISCES. However, the model generally underestimated the chlorophyll concentration in the most oligotrophic subtropical zones of the global ocean.

3.2 Evaluation of the depth-distribution of a_{350} and OCS concentrations at the BATS site

In order to provide an evaluation of modeled vertical distributions of OCS concentrations, in this subsection we present vertical monthly mean profiles of a_{350} and OCS concentration from 1D simulation runs with NEMO-PISCES for the BATS site (31°N , 64°W). Wherever possible, we compared these simulated profiles with relevant in situ measurements. In situ measurements for OCS concentrations remain scarce at this point, especially the ones evaluating the individual contribution of each of the OCS formation and

destruction processes. Therefore, the cruise measurements around the BATS site from Cutter et al. (2004) are often used as a reference.

3.2.1 Vertical profiles for a_{350}

Our MODIS-*Aqua* based extrapolation (Eq. (6)) resulted in the highest values of simulated a_{350} (up to 0.15 m^{-1} , both in January and in August), while the parameterization from Preiswerk et al.(2000) resulted in a_{350} values that were about twice as low (Fig. 5), consistent with the difference in the respective a_{350} -chlorophyll formulations (Fig. 3).

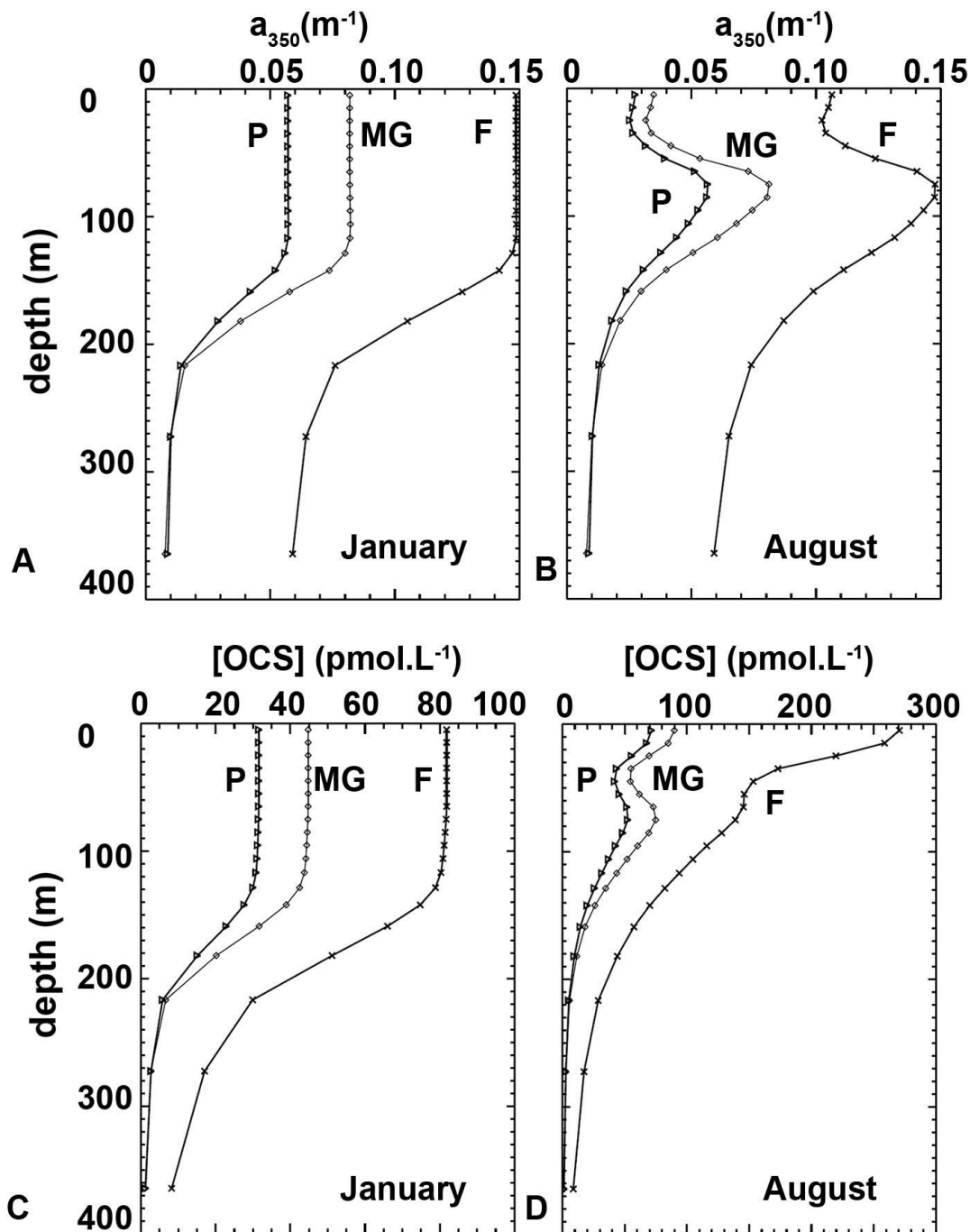


Figure 5: Monthly mean vertical profiles of a_{350} (top row) and OCS concentration (bottom row) in January (left column) and August (right column) simulated by NEMO-PISCES in a 1-D run at the Bermuda Atlantic

Time Series (BATS) site. The different a_{350} profiles are calculated using the formulations of Morel and Gentili (2009) (MG, diamonds), Preiswerk et al. (2000) (P, triangles) or based on MODIS-*aqua* data (F, black line). Symbols used on OCS concentration profile on bottom row indicate which a_{350} -chlorophyll relation was used in the simulation.

Values for a_{350} deduced from Morel and Gentili (2009) (Eq.(2)) gave an intermediary result. The pronounced August maximum around 80 m depth (Fig. 5, B) reflected a chlorophyll content maximum at this depth (a_{350} is monotonically increasing for low levels of chlorophyll). On the contrary, low a_{350} values near the surface translated a local minimum in the chlorophyll content. Note also the quick decrease of chlorophyll concentrations, and therefore the decreasing a_{350} , for depths below 80 m in August. In January the mixed layer was 120m-thick in NEMO-PISCES at the BATS site (Fig. 5, A). Chlorophyll content (thus a_{350}) remained important and constant over the first 120 m of the ocean before an abrupt decrease in the pycnocline. For both January and August, chlorophyll concentrations and a_{350} values became negligible below 200m, with the exception of a_{350} calculated with the relation proposed in this work.

3.2.2 Vertical OCS concentration profiles

Differences in a_{350} estimations using the relations in Eq. (2) to Eq. (7) led to 3-fold difference between the most extreme near-surface OCS maximum concentrations simulated by NEMO-PISCES (from 100 to 300 pmol L⁻¹ in August and from 30 to 85 pmol L⁻¹ in January). In the photic zone (the first 30 m below the surface, as implemented in NEMO-PISCES), August subsurface OCS concentrations (Fig. 5, D) were clearly driven by the photo-production (vertical profile of photo-production not shown here). Where the influence of UV-light irradiance is smaller or negligible (below 30 m in August or in the entire water column in January), OCS concentration profiles are driven by the predominant dark-production (vertical profile of the dark-production contribution not shown here). Therefore, in these layers, OCS concentrations mostly followed the chlorophyll content profiles. Thus, OCS concentration profiles simulated with NEMO-PISCES in January showed a drop below the mixed layer (below 120m), and became negligible below 200m. In August, the highest concentrations were found at the surface. A second peak of OCS levels was found around 80 m depth, where chlorophyll content peaks. Deeper, the OCS concentrations decreased, down to negligible values below 200m.

OCS concentrations simulated with NEMO-PISCES showed very large values in the few first meters under the surface, averaging 70, 90 or even 270 pmol L⁻¹ in August at BATS site, depending on the a_{350} -chlorophyll relation used. Some OCS levels measured with buoys during a field campaign in August 1999 at BATS peaked at 150 pmol L⁻¹ in the first 3 meters (Cutter et al. 2004), showing a potential to reach such high values. The simulation using Morel and Gentili (2009) formulation for a_{350} -chlorophyll showed the best agreement with these observations.

The lower OCS concentrations in deeper layers reflected the quick removal of OCS by hydrolysis in the model (vertical profile of the hydrolysis contribution not shown here). This behavior fit well with the estimated short lifetime of the OCS molecule in marine waters, ranging between 4 and 13.4 hours, according to the models of Elliot et al. (1989) and Radford-Knoery and Cutter (1993), respectively.

3.3 Spatial and seasonal variability of OCS production and removal processes

3.3.1 Surface a_{350} patterns

Absorption coefficients of CDOM at 350 nm (a_{350}) simulated using NEMO-PISCES were evaluated for the different formulations of a_{350} against the annual climatology of a_{350} derived from MODIS *Aqua* ocean color as in Fichot and Miller (2010). The MODIS *Aqua*-derived a_{350} (Fig. 6, panel A) showed minimal values in the subtropical gyres, and maximum values in coastal regions and at high latitudes (higher than 45°N and 45°S). Note that the MODIS *Aqua* derived values should not be considered as direct observations but only as an independent estimate relying on a generic relation (i.e., a statistical model).

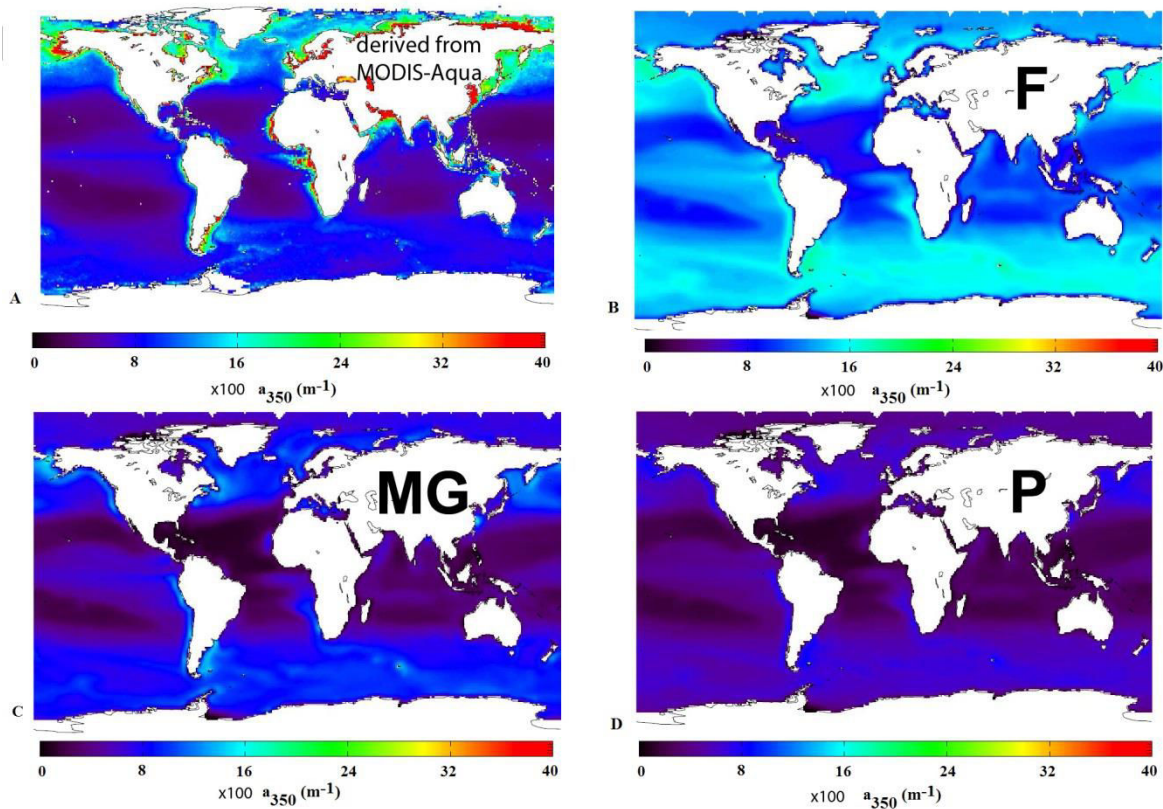


Figure 6: Comparison between annual mean surface absorption coefficient of CDOM at 350 nm: (A) retrieved from MODIS-*Aqua* satellites data, using SeaUV model (Fichot et al., 2008) and a_{320}/K_{d320} ratio from Fichot and Miller (2010) and a_{350} maps simulated with the NEMO-PISCES model using the relation described in Morel and Gentili (2009) (MG, panel C), Preiswerk et al. (2000) (P, panel D) or proposed in this work (F, panel B).

Regions where a_{350} was not accurately modeled also suffered from biases in simulated chlorophyll values. Therefore the highest a_{350} values observed near the coasts were not represented in NEMO-PISCES due to its limited spatial resolution. Additionally, the simulated chlorophyll maps (thus those of a_{350} as well) showed a higher contrast between low and high latitudes than the SeaWiFS derived observations (Fig. 4). In tropical regions (30°S-30°N), especially in the Atlantic Ocean, the Indian Ocean and in the Western Pacific Warm Pool, chlorophyll levels simulated by NEMO-PISCES were underestimated by a factor of two compared to the SeaWiFS chlorophyll observations (Fig. 4). As these are regions of warm ocean waters favorable to OCS dark-production, the consequence might be an underestimation of OCS production in these regions. Finally, NEMO-PISCES-simulated chlorophyll levels at mid- and high-latitudes were similar for northern and southern oceans, with average values around 0.5 mg m^{-3} . However, chlorophyll concentrations deduced from satellite observations showed average mid- and high-latitude values around 0.2 mg m^{-3} in the Southern Hemisphere and 0.5 to 1 mg m^{-3} in the Northern Hemisphere. Thus, the NEMO-PISCES model overestimated the chlorophyll concentrations by a factor of 2 over most of the mid- and high-latitudes of the Southern Hemisphere - especially in the Pacific Ocean and south of Australia (Fig. 4). Therefore, our modeled OCS production in the Southern Hemisphere is likely overestimated.

The different a_{350} -chlorophyll relations used in the present work (Eq. (2), Eq. (3) and Eq.(6)) led to simulated values of a_{350} differing by as much as a factor of three. The CDOM absorption coefficient values obtained with the formulations of Preiswerk et al. (2000) and Morel and Gentili (2009) were similar to the MODIS-derived estimates for low- and mid-latitudes (below 60°S and 60°N), but largely underestimated at high latitudes in the Northern Hemisphere, with values two to three times smaller than the MODIS-derived estimates (Fig. 6). Conversely, the formulation presented in this work (Eq. (6)) correctly reproduced the observed levels of a_{350} in the northern high latitudes, but clearly overestimated the values for CDOM absorption coefficient at low latitudes and in the Southern Hemisphere: simulated a_{350} values in some subtropical oligotrophic regions reached values three to four times higher than the MODIS derived values.

3.3.2 Photo-production rates

In the present study, the a_{350} -dependent NEMO-PISCES model and the AQY dependent photochemical model from Fichot and Miller (2010) were used to provide two independent estimates of OCS photo-production rates. Sensitivity tests were performed on the annual global OCS photo-production over the entire water column (from the sea surface to the ocean floor). Both models were run with different formulations of a_{350} (NEMO-PISCES model) or using different AQY (Fichot and Miller photochemical model) from the literature.

The AQY estimates used were collected in open ocean environments (Weiss et al., 1995a) and coastal environments (Zepp et al., 1994), respectively. Large uncertainties around AQY estimations depending on the measurement location led to large differences in the estimates of global OCS photo-production. Global OCS photo-production modeled with Fichot and Miller's model (2010) thus ranged from 876 to 5,500 GgS

yr⁻¹ (Table 1) Extremely high AQY values have been measured on the continental shelf (Cutter et al., 2004), but were not considered appropriate to represent the global average ocean. Using this last value would have led to 37,700 GgS yr⁻¹ of OCS global photoproduction, far above observed photo-production levels and other model estimates.

Table 1: Annual global photo-production of OCS in the entire water column simulated with the NEMO-PISCES model (using the three different a_{350} formulations presented in this paper) or with the photochemical model derived from Fichot and Miller (2010) (FM in the table)(using two different apparent quantum yields estimates). F: a_{350} parameterization assembled in this work; MG: a_{350} parameterization presented in Morel and Gentili (2009); P: a_{350} parameterization presented in Preiswerk et al. (2000).

Parameterization used in the runs	Total photo-produced OCS in the entire water column (GgS yr⁻¹)
NEMO-PISCES + F	4540
NEMO-PISCES + MG	1910
NEMO-PISCES + P	1390
FM + AQY from Weiss et al. (1995a)	876
FM + AQY from Zepp et al. (1994)	5500

Both the photochemical model from Fichot and Miller (2010) and the NEMO-PISCES model led to similar spatial distributions of OCS photo-production (Fig. 7).

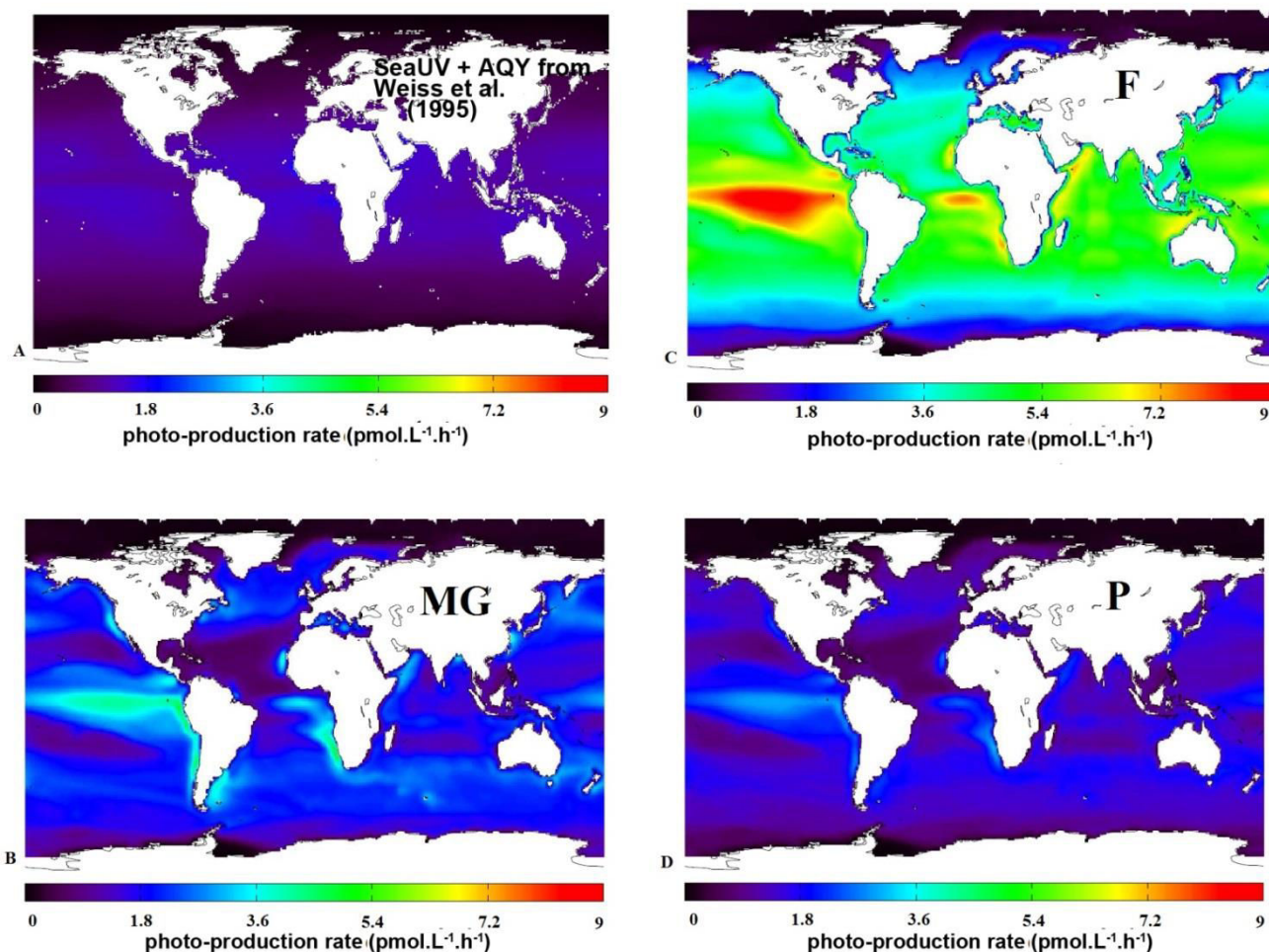


Figure 7: Annual mean photo-production rates integrated over the entire water column simulated with the photochemical model of Fichot and Miller (2010) and using the apparent quantum yield of Weiss et al (1995a) (panel A). Comparison with annual mean photo-production rates integrated over the entire water column simulated with the NEMO-PISCES model using a_{350} formulations from Morel and Gentili (2009) (panel C), Preiswerk et al. (2000) (panel D) or proposed in this study (panel B).

Indeed, the yearly photo-production of OCS was mostly concentrated in subtropical regions, whichever model was used. However, the highest photo-production rates were found in mid-latitude regions (40-60°N and 40-60°S) during the period of maximum irradiance, as can be seen in the time-latitude diagram in Fig. 8 (panel A).

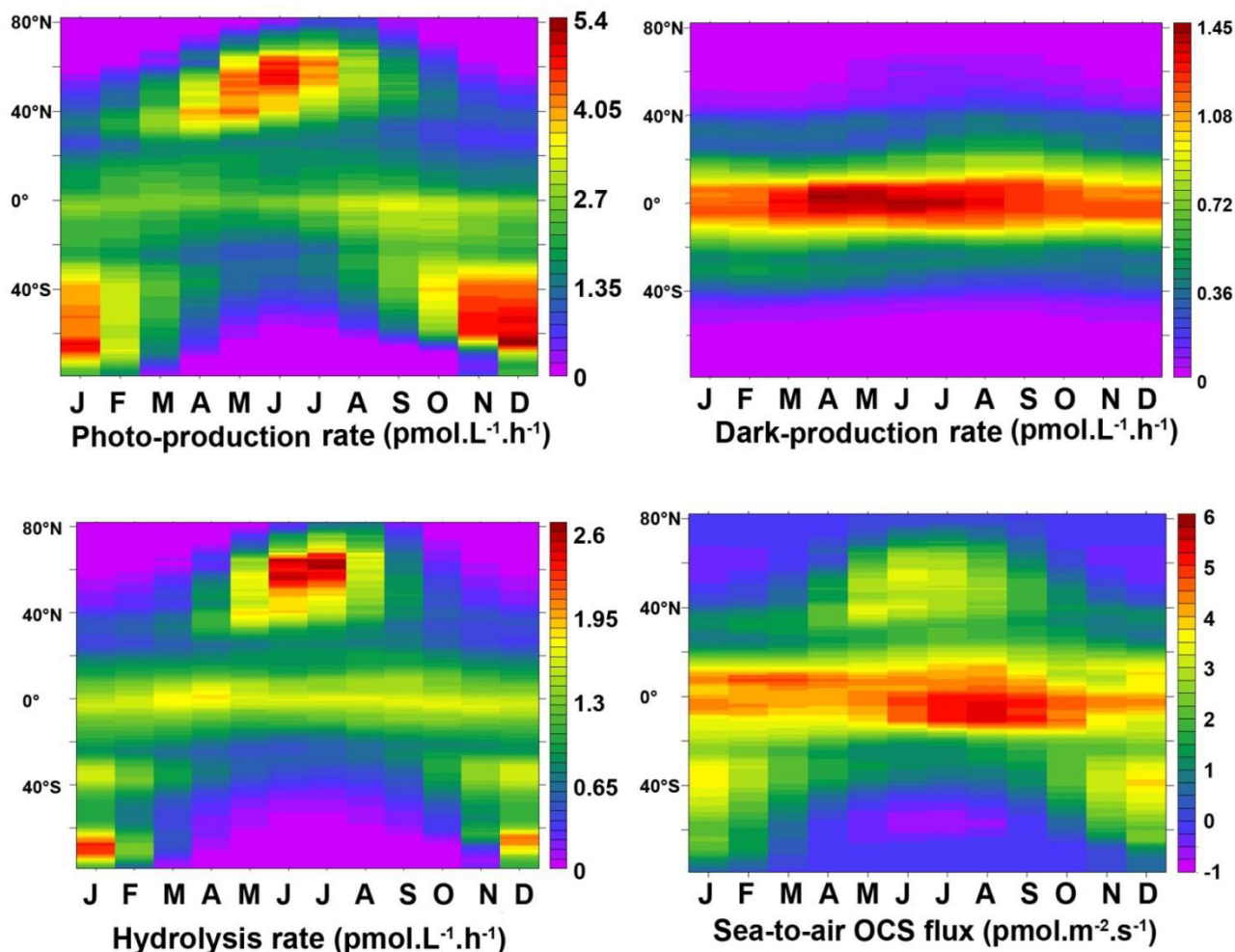


Figure 8: Latitude-time plots comparing relative importance of individual processes for OCS production (top row) and removal (bottom row) in NEMO-PISCES surface layer. Sea-air exchanges are displayed in bottom right panel are displayed with positive fluxes when OCS is outgassed towards the atmosphere. All runs were performed using Morel and Gentili (2009) formulation to calculate a_{350} and Elliott et al. (1989) formulation of hydrolysis constant.

Depending on the value of the driving parameter for the 2 models used (AQY or a_{350} , respectively), large uncertainties existed over the total quantities of OCS photo-produced. Global photo-production of OCS for the NEMO-PISCES model and the photochemical model from Fichot and Miller (2010) are compared in Table 1.

Table 2: Yearly global OCS flux emitted from ocean to the atmosphere (in GgS yr⁻¹) depending on the different parameterizations presented in previous work and in this work. F: a_{350} parameterization presented in this work; MG: a_{350} parameterization presented in Morel and Gentili (2009); P: a_{350} parameterization presented in Preiswerk et al. (2000).

Study	Method	Annual flux (GgS yr ⁻¹)	
Interpolation of observations			
Chin and Davis (1993)	sea surface OCS supersaturation ratios ^a	200 to 900	
Watts (2000)	OCS surface concentration ^b	300*	
Forward modeling			
	AQY/a₃₅₀	hydrolysis constant	
Kettle et al. (2002) ^c	AQY	Elliott et al., 1989	40**
Berry et al. (2013) ^d	from Kettle et al. (2002)	from Kettle et al. (2002)	736
This work standard run	a ₃₅₀ from MG	Elliott et al. (1989)	813

^asea surface OCS supersaturation ratios from open oceans, upwelling zones and coastal regions

^bOCS surface concentration from estuarine, coastal and open ocean environments

^cBased on UV irradiance and apparent quantum yields from the literature. Lowest and highest boundaries of the estimates correspond to the lowest and highest AQY used.

^d136 GgS yr⁻¹ taken from Kettle upper estimate. Added source of 600 GgS yr⁻¹ necessary to equilibrate the global budget.

* 100 GgS yr⁻¹ from open ocean and 200 GgS yr⁻¹ from coastal shores

** uncertainty range: between -110 GgS yr⁻¹ +190 GgS yr⁻¹

When using the a₃₅₀-based model NEMO-PISCES, the range of the global OCS photo-production was reduced but still large, with estimates between 1,390 and 4,540 GgS yr⁻¹, depending on which formulation was chosen to calculate a₃₅₀. These values were in rather good agreement with the range obtained with the AQY-based photochemical model from Fichot and Miller (2010).

The photochemical model from Fichot and Miller and NEMO-PISCES showed lower OCS photo-production rates than in situ measurements, irrespective of the a₃₅₀ formulation. For instance, Cutter et al. (2004) estimated August photo-production rates up to 10 or 15 pmol L⁻¹ h⁻¹ in the Sargasso Sea, which is above the values of 4 to 9 pmol L⁻¹ h⁻¹ obtained by running the NEMO-PISCES model (with implemented Eq. (3) and Eq. (6) respectively) (Fig. 7).

3.3.3 Dark-production rates

Dark-production is a linear function of a₃₅₀ (Eq. (9)). However, temperature appears to be the main driver of global OCS dark-production as simulated by NEMO-PISCES. The time-latitude representation of dark-production rates (Fig. 8, panel B) showed that the maximum values were located at low latitudes, in warm

marine waters, despite the fact that these regions correspond to the lowest a_{350} values (Fig. 6). The dark-production rates in these regions remained relatively constant throughout the year. On the contrary, chlorophyll-rich waters at higher latitudes, leading to higher a_{350} values (Fig. 6) corresponded to colder marine waters and thus limited dark-production rates (due to the temperature dependency in Eq. (9)).

Measurements from Von Hobe et al. (2001) at the BATS site showed dark-production rates of 1 to 1.5 $\text{pmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$. NEMO-PISCES results showed a very good agreement with this data, with rates of 0.8 $\text{pmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ in August at BATS (not shown). In the study of Cutter et al. (2004), calculated dark-production rates reached 4 $\text{pmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ in August, significantly above the simulated range by NEMO-PISCES. Von Hobe et al. (2001) estimated that dark-production produces around 50% of OCS at these low latitudes. In the NEMO-PISCES model, dark-production only represented 34% of the OCS produced at low latitudes, and 66% of OCS is photo-produced.

3.3.4 Hydrolysis rates

Figure 2 presents the hydrolysis reaction constant as a function of temperature for a given pH, as given by the Kamysny et al. (2003) and Elliott et al. (1989) formulations. Both formulations relate the OCS hydrolysis to the OCS concentration and to the seawater pH (Eq. (11a) and Eq. (11b)). At a given pH, the difference between the two formulations was leading to a 50% difference in the hydrolysis constant for seawater temperatures above 12°C (Fig. 2). A comparison between time-latitude maps of the hydrolysis rate (Fig. 8, panel C) and the OCS concentration (in Fig A1) suggests that OCS hydrolysis rates in NEMO-PISCES are largely driven by OCS levels. These spatio-temporal variation patterns only slightly differ around the equator, where marine waters are somewhat less alkaline, which leads to a limitation of the OCS hydrolysis rate through pH influence. Simulations run with two different hydrolysis parameterizations (based on Eq. (11a) or Eq. (11b)) provide global OCS emissions diverging by a factor of 2.5 (see Fig. 10).

3.3.5 Surface concentration patterns

Maps of annual mean surface OCS concentration patterns at sea surface simulated with NEMO-PISCES are presented on Fig. 9 (right column).

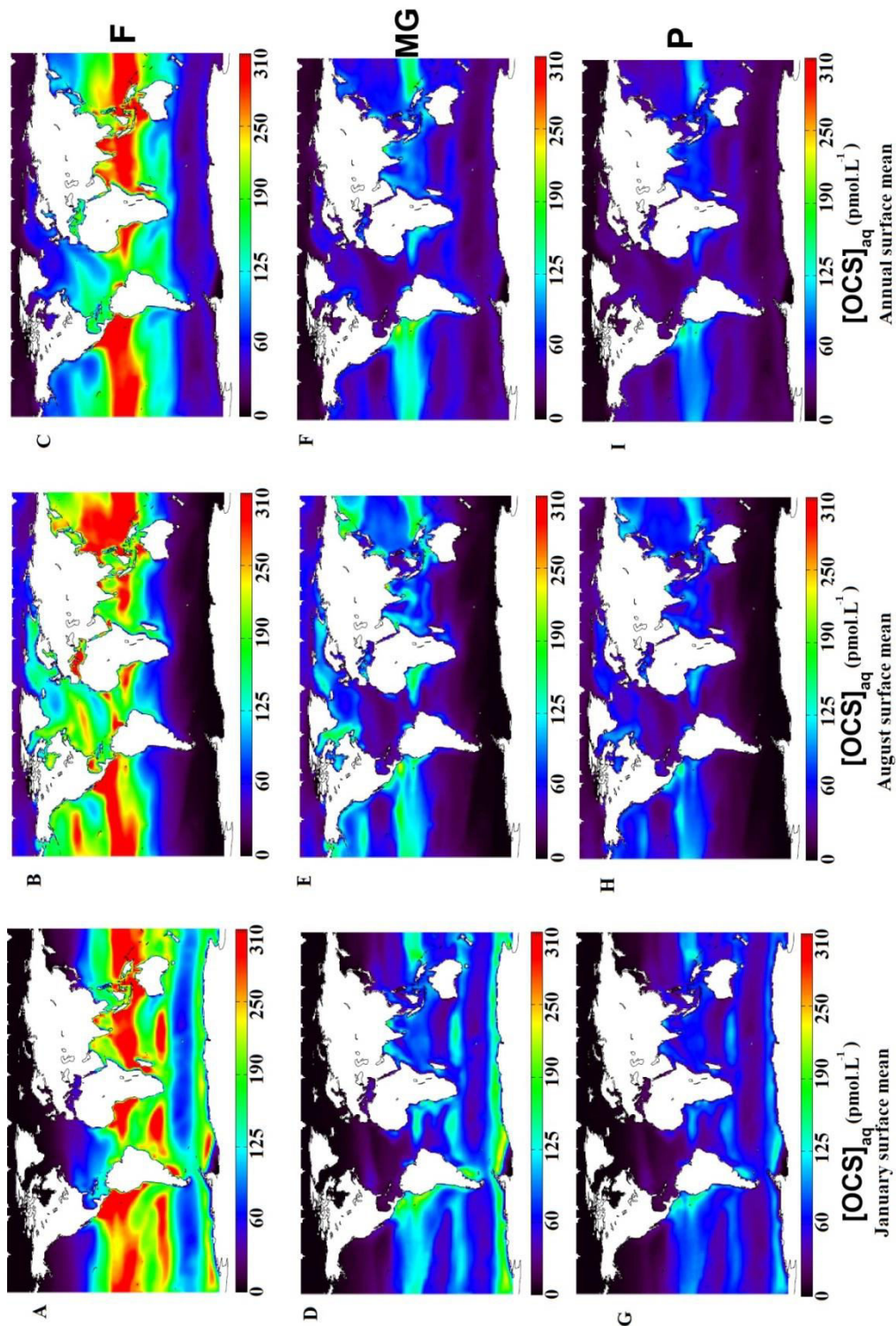


Figure 9: Monthly mean surface OCS concentrations for January (left column), August (central column) and annual mean (right column) simulated with NEMO-PISCES. The three simulations differ in the relationship used to calculate a_{350} from chlorophyll: MODIS *Aqua*-derived, proposed in this study (F, upper row), from Preiswerk et al. (2000)(P, central row) or Morel and Gentili (2009)(MG, lower row).

NEMO-PISCES simulations produced maximum annual mean OCS levels in equatorial and sub-tropical regions, where dark-production was maximal and photo-production was constantly active. In low latitude marine waters, OCS concentrations remained nearly constant throughout the year (Fig A1 and Fig. 9).

However, the model showed a strong seasonal variability of OCS concentrations for mid- and high latitudes, with roughly a factor 10 difference between maximal and minimal OCS concentration levels reached throughout the year. These spatial distributions and the intra-annual variation amplitudes were relatively independent of the formulation used in NEMO-PISCES to calculate a_{350} .

OCS concentrations measured near European shores and estuarine regions over the year, showed large spatial and temporal variability (Uher, 2006). Measured OCS concentrations in estuarine regions ranged between 258 pmol L⁻¹ in winter and 433 pmol L⁻¹ in summer, while more limited values were measured near shores ranging from 40 pmol L⁻¹ in winter to 100 pmol L⁻¹ in summer. Von Hobe et al. (2003) also measured summer OCS surface maximum levels reaching 120 pmol L⁻¹, in an upwelling region near the Portuguese coast. When using the MODIS-*Aqua*-based a_{350} formulation (Eq. (6)) which gives the best representation of a_{350} in the region (Fig.6), simulated OCS concentrations in estuarine regions range between 50 pmol L⁻¹ in winter and 300 pmol L⁻¹ in summer, while more limited values were also simulated near shores ranging from 30 pmol L⁻¹ in winter to 100 pmol L⁻¹ in summer (Fig. 9). NEMO-PISCES matches correctly the seasonal amplitude of OCS concentrations measured in these areas and represents quite accurately the absolute values measured near the shores in these cruises. However, as expected, the lack of resolution of the model translates into an under-estimation of the estuarine concentrations.

The formulation used to calculate a_{350} values did not affect the global spatial distribution of OCS concentrations, but it largely influenced the absolute value of the simulated OCS concentrations. For instance, maximal OCS concentrations in tropical sub-surface waters were estimated close to 300 pmol L⁻¹ with the MODIS-*Aqua*-based a_{350} formulation (Eq. (6)), while Morel and Gentili (2009) (Preiswerk et al., 2000)-based estimates only reached one half (one third, respectively) of these modeled maximal concentrations (Fig. 9). Note that the formulation of Morel and Gentili (2009) led to results that were in better agreement with the campaign measurements described in section 3.2.2 (Cutter et al, 2004; von Hobe et al., 2001).

4 Discussion

The limited number of studies which have attempted to quantify OCS production and removal processes individually have yielded widely differing results. Several parameterizations for each process have been proposed and each parameterization remains poorly constrained. In this section we present our “best guess” formulations for the individual OCS-related processes in the NEMO-PISCES model.

Measurement campaigns used to determine dark-production functions are particularly scarce. The dark-production parameterization that we used is related to the CDOM absorption coefficient at 350 nm, as a parameterization of the link with organic matter content and biological activity in marine environments. However, there is no rationale for dark-production to be dependent of colored organic matter content (CDOM, chlorophyll) since this process occurs at times when no light is available.

In a rare example of observation-based dark-production parameterization effort, von Hobe et al. (2003) used an experimental setup that allows them to equate the OCS dark-production rate to the hydrolysis rate, and thus expressed the first as a function of a measurement of the latter. In their estimate of the hydrolysis rate, von Hobe et al. (2003) use the Elliott et al. (1989) formulation for the OCS hydrolysis constant. Thus, our use of the von Hobe et al. (2003) dark-production parameterization is consistent with the choice of the Elliott et al. (1989) parameterization for OCS hydrolysis.

As previously described, simulated a_{350} values can be far from the observed values in warm water regions depending on the a_{350} formulation used (Fig. 6). This potentially leads to the largest errors in the dark-production rate estimates. In this context, we have found the Morel and Gentili (2009) a_{350} parameterization to perform best when evaluated against a_{350} values derived from MODIS-*Aqua* data at low latitudes, as well as at high latitudes in the Southern Hemisphere (section 3.3.1). This formulation may, however, lead to an underestimation of a_{350} at high latitudes in Northern Hemisphere.

We have chosen the Uher et al. (1997) formulation for photoproduction associated with the Morel and Gentili parameterization for a_{350} (Eq. (2)) and the Elliott formulation for the hydrolysis constant as the standard parameterizations for OCS processes in NEMO-PISCES, based on the arguments above. Time-latitude diagrams for photo- and dark-production, hydrolysis and surface OCS fluxes using these parameterizations are represented in Fig. 8. The time-latitude diagram representing the surface layer OCS concentration with the same settings is shown in Fig A1.

The standard run of NEMO-PISCES suggests most OCS is produced photochemically. Even at low latitudes, where warm water regions favor dark-production of OCS, photo-production represents 66% of OCS production pathway (Fig. 8). In this simulation, low latitudes are the only regions where dark-production rates compensate for hydrolysis removal of OCS. The highest annual mean OCS concentrations modeled using best guess parameterizations range between 100 and 200 pmol L^{-1} and are encountered around the equator, especially in Central and Eastern Pacific Ocean. At mid and high latitudes, simulated annual mean OCS concentrations are included between 10 and 60 pmol L^{-1} . These regions show higher seasonal amplitude in OCS concentrations, especially around 60°N and 40°S, where periods of irradiance maxima (resp. minima) lead to simulated OCS concentrations of 150 pmol L^{-1} (resp. 10 pmol L^{-1}). In these regions, simulated levels are largely consistent with in situ measurements from Cutter et al. (2004) and Von Hobe et al. (2003).

Surface OCS concentrations simulated by NEMO-PISCES are the main driver of the model's sea-air OCS fluxes (Fig. 8, panel D and Fig A1). The regions with the highest sea surface OCS concentrations (tropics and mid-latitudes during maximal irradiance seasons) are the regions emitting the largest quantities of OCS. Multiple measurement campaigns (Rasmussen, Khalil and Hoyt, 1982; Ferek and Andreae, 1983; Uher, 2006) have shown that coastal environments can have OCS concentrations 5 to 10 times higher than those measured at the surface of open ocean waters in oligotrophic regions. As shown in Fig.6, MODIS-derived a_{350} reach maximal values along shores but the NEMO-PISCES model does not represent these localized

maxima due to the poor model resolution in these regions. These narrow areas have an important potential in OCS production and show under-estimated OCS concentrations in NEMO-PISCES.

Air-sea exchange of OCS is also enhanced by warm surface waters and strong winds (Eq. (12)). Both variables have a noticeable impact on the simulated OCS surface fluxes, especially at low latitudes. In fact, NEMO-PISCES simulations show the highest OCS emissions around the equator even if some mid- and high-latitude oceanic regions show higher OCS sea surface concentrations for some periods of the year: OCS outgassing rates in July along the Equator are twice as important as outgassing taking place in Northern mid-latitudes in the same period (Fig. 8, panel D), despite the mid-latitudes showing surface OCS concentrations 60% higher than those simulated around the Equator.

We have investigated the sensitivity of the sea-air fluxes to the parameterizations of OCS production and removal processes. Global and regional annual sea-air OCS fluxes obtained in these tests are summarized in Fig. 10.

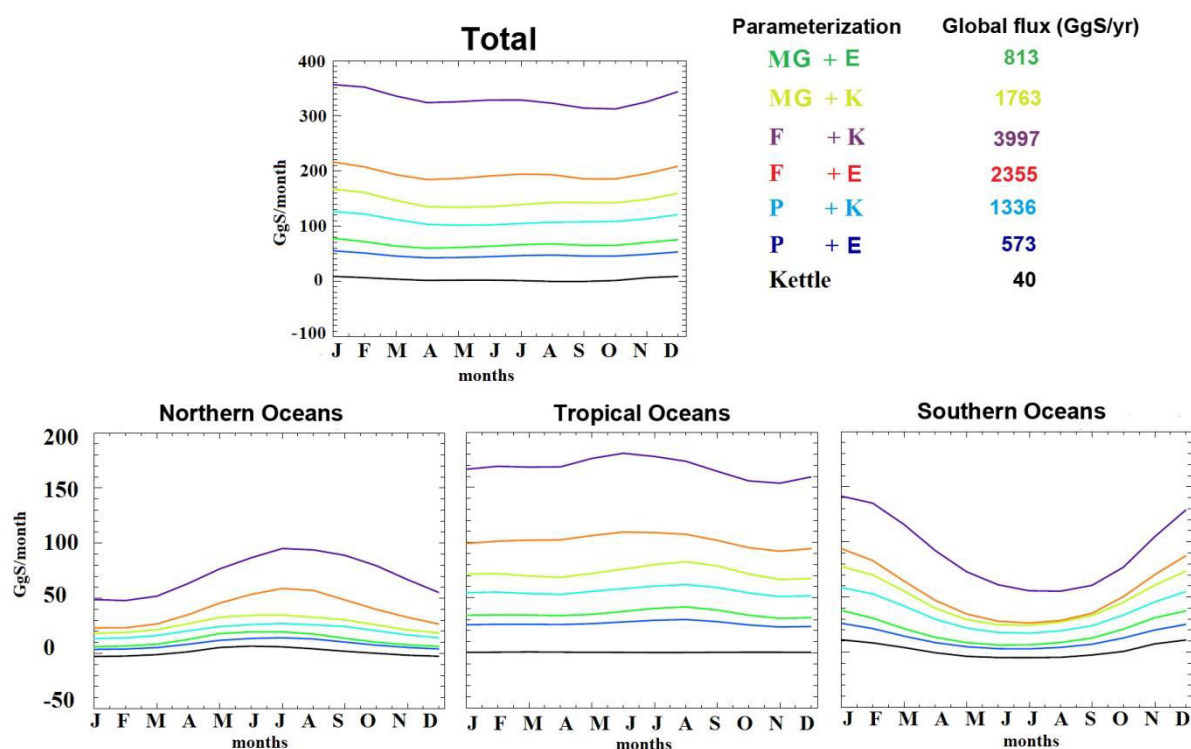


Figure 10: Global and regional monthly mean sea-air fluxes for 6 different parameterizations of the NEMO-PISCES model. Kettle et al. 200X (black line) is shown as a reference. Each colored line represents a set of parameters: first name refers to the equation used to calculate the UV absorption coefficient of CDOM at 350 nm and the second name refers to the hydrolysis constant formulation. Global fluxes on top row, Northern Oceans (30°N-90°N, bottom left), Tropical region (30°S-30°N, bottom center), Southern Oceans (30°S-90°S, bottom right). F: a_{350} relation assembled in this study; MG: a_{350} relation from Morel and Gentili (2009); P: a_{350} relation from Preiswerk et al. (2000); E: hydrolysis constant from Elliott et al. (1989); K: hydrolysis constant from Kamyshny et al. (2003)

Simulated fluxes by Kettle et al. (2002) are also represented on the figure 10 (black line) for comparison. While the different parameterization choices lead to a large spread in the simulated OCS fluxes towards the

atmosphere, NEMO-PISCES consistently produces higher estimates of the global sea-air OCS fluxes than the ones previously estimated by Kettle et al. (2002). Total emitted OCS simulated using the “best guess” parameterization of NEMO-PISCES reaches 813 GgS yr^{-1} , far above the modeled direct source of 40 GgS yr^{-1} from Kettle et al. (2002) and consistent with the revised global oceanic flux based on atmospheric measurements and a model for leaf uptake, proposed by Berry et al. (736 GgS yr^{-1}). Extrapolations of measurements carried out in the Mediterranean sea and the Indian ocean by Mihalopoulos et al. (1992) led to an independent estimate of 213 GgS yr^{-1} , markedly lower than the mean annual global flux simulated with NEMO-PISCES. Kettle et al. (2002) described the global direct exchange of OCS between the ocean and the atmosphere as highly uncertain, and pointed out the fact that in some of their simulations, some regions of the ocean behaved like sinks of atmospheric OCS at certain periods of the year. Some regions at extreme high latitudes also act like a sink of atmospheric OCS in NEMO-PISCES for certain periods of the year (Fig. 8, panel D).

- The different parameterizations available for the different processes presented in this paper lead to different global flux estimates, ranging from 573 GgS yr^{-1} (when using the CDOM absorption coefficient values obtained with the formulations of Preiswerk et al. (2000) and the higher values of the Elliot-based hydrolysis constant) to 3997 GgS yr^{-1} (when using the MODIS-derived a_{350} and the lower values of the Kamyshny-based hydrolysis constant). Our “best-guess” parameterization of NEMO-PISCES shows the best agreement with the in situ evaluation of the individual processes, and stands in the lower part of the range of OCS direct annual emissions by ocean at a global scale.
- Changing the parameterization also changes the seasonal amplitude of the simulated OCS flux by up to a factor five for Northern and Southern Hemisphere oceans but no significant change is noticeable on the seasonal amplitude of OCS fluxes in the tropical region.

Recent efforts to constrain global OCS fluxes have led to a growing number of measurements and consequent revisions of soil and vegetation uptake estimates. Multiple recent studies have suggested that soil and vegetation uptakes were underestimated in the new assessments of the global OCS cycle and have suggested a global sink for both of up to 1000 GgS yr^{-1} , much larger than the initial estimates of approximately 300 GgS yr^{-1} (Berry et al., 2013; Suntharalingam et al., 2008). Knowing that atmospheric OCS levels show no trend over the last two decades (Montzka et al., 2007), the global cycle of OCS is expected to be balanced on a global scale. In order to compensate re-estimated sinks based on a mechanistic description of leaf OCS uptake (using SIB3 land surface model), Berry et al. (2013) have suggested that the ocean provides the missing source. Using a simple inversion approach to optimize the oceanic missing source, given known land natural and anthropogenic fluxes, the authors evaluated that the ocean should emit 736 GgS yr^{-1} . Moreover, the best-fit optimization used by the authors revealed that the missing source should be concentrated over the low latitudes in order to best fit the atmospheric data recorded at NOAA stations.

Using our “best guess” parameterization for NEMO-PISCES leads to relatively constant global OCS outgassing throughout the year, with a seasonal amplitude of only 10%. Tropical regions (30°S-30°N) emit the major part of the OCS, and represent up to 45% of the total emitted OCS towards the atmosphere. Tropical exchanges show almost no variation throughout the year. Northern and southern oceanic regions at mid- and high latitudes (higher than 30°N and 30°S, respectively) participate to 20% and 35%, respectively, of the OCS global flux towards atmosphere each year (Fig A2).

Despite the consistency in terms of global OCS fluxes quantities and spatial distribution between best guess parameterizations of NEMO-PISCES and indirect oceanic source estimate from Berry et al. (2013), the simulated outgassing using NEMO-PISCES show a large envelope when using the different possible parameterizations. Most of them lead to much larger global flux estimates than previous studies, ranging between 573 and 3997 GgS yr⁻¹. Higher estimates for OCS fluxes with NEMO-PISCES result from using hydrolysis constant from Kamyshny et al. (2003) or a_{350} calculation proposed in this present work. Kamyshny-based hydrolysis constant is not consistent with the Elliot-based hydrolysis constant used to determinate OCS dark-production implemented in NEMO-PISCES. Moreover, calculation of a_{350} proposed in this work was demonstrated to lead to large over-estimations of the a_{350} values compared with the observational data. Both parameterizations lead to very large estimates of OCS fluxes towards the atmosphere, which are not likely since they would lead to highly unbalanced atmospheric OCS budget.

5 Conclusion

At a global scale, the ocean is supposed to be the largest direct and indirect source of OCS to the atmosphere. Recent studies (Suntharalingham et al., 2008; Berry et al., 2013) pointed out the need to re-evaluate the global OCS sinks, signaling a possible underestimation in previous assessments. There is currently no trend in the atmospheric levels of OCS (Montzka et al., 2007), thus increased sinks have to be compensated by a source, currently missing from the global OCS budget. The recent inversion study of Berry et al. (2013) and previous Atmospheric Chemistry Experiment ACE observational analysis of Barkley et al. (2008) have suggested that a large part of this missing source should be ocean outgassing at low latitudes.

Previous studies of the OCS production and removal processes in the ocean have only led to poor constraint of the potential global sea-air fluxes. Moreover, numerical simulations have led to relatively small modeled global fluxes of OCS outgassed to the atmosphere. In this study we have selected different parameterizations for the most important OCS production and removal processes, which we then implemented in the 3D NEMO-PISCES ocean model.

Simulated fluxes with this model showed a potential for large global OCS fluxes, with our best guess simulation reaching a net emission of OCS up to 800 GgS yr⁻¹, much larger than previous estimated ranges. Moreover, the resulting spatial distribution of these fluxes supports the assumed key role of tropical regions, where warm marine waters can produce high levels of OCS with little organic matter. Our modeled

ocean-atmosphere OCS fluxes were concentrated in the equatorial and subtropical regions, which accounted for half of the global OCS outgassing to the atmosphere. This result is in good agreement with the necessary distribution of the missing oceanic source of OCS that would be consistent with the atmospheric OCS concentration gradients (north south gradient for instance), measured at the different stations of the NOAA network. The uncertainties around OCS fluxes, however, will remain very large until a wide array of measurements focusing on the individual processes is available, to accurately calibrate the relative importance of each marine OCS production and removal process.

Authors contribution

S. Belviso and P. Peylin designed the experiments. T. Launois did the bibliography research for process parameterizations and developed the NEMO-PISCES specific OCS module code and performed the simulations with the help from L. Bopp. C. Fichot run tests with the SeaUV model that he developed, allowing comparison of OCS photo-production rates with the results obtained with NEMO-PISCES. T. Launois prepared the manuscript with contributions from all co-authors.

Acknowledgements

The authors wish to thank Elliott Campbell who shared simulation results from Kettle et al. (2002) and allowed the comparisons done in this work. We also thank Alina Gainusa-Bogdan for improving the manuscript.

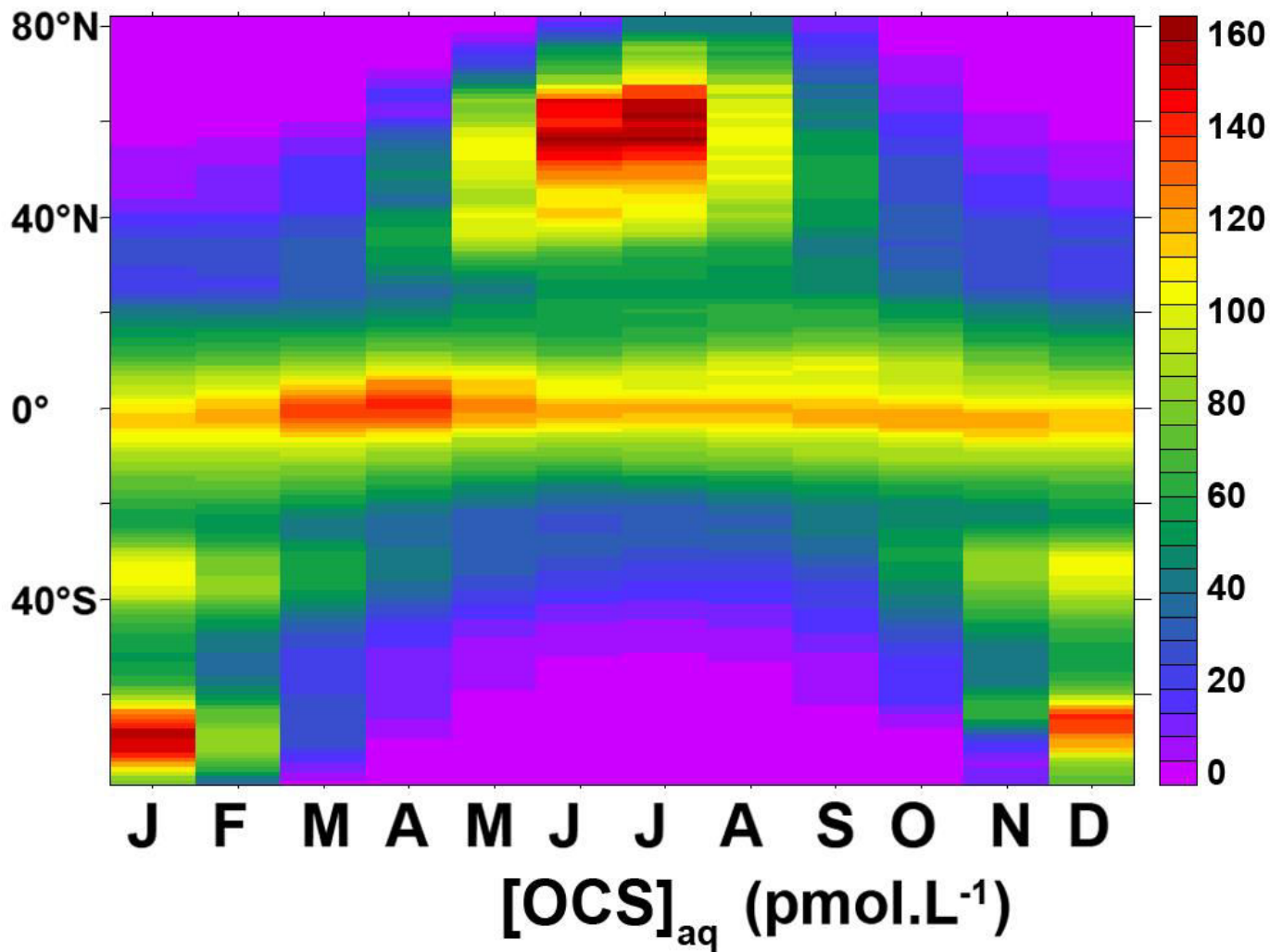


Fig A1: Latitude-time plot of zonal monthly mean concentration of OCS simulated with the NEMO-PISCES model using the a_{350} parameterization from Morel and Gentili (2009) and the hydrolysis constants established by Elliott et al. (1989).

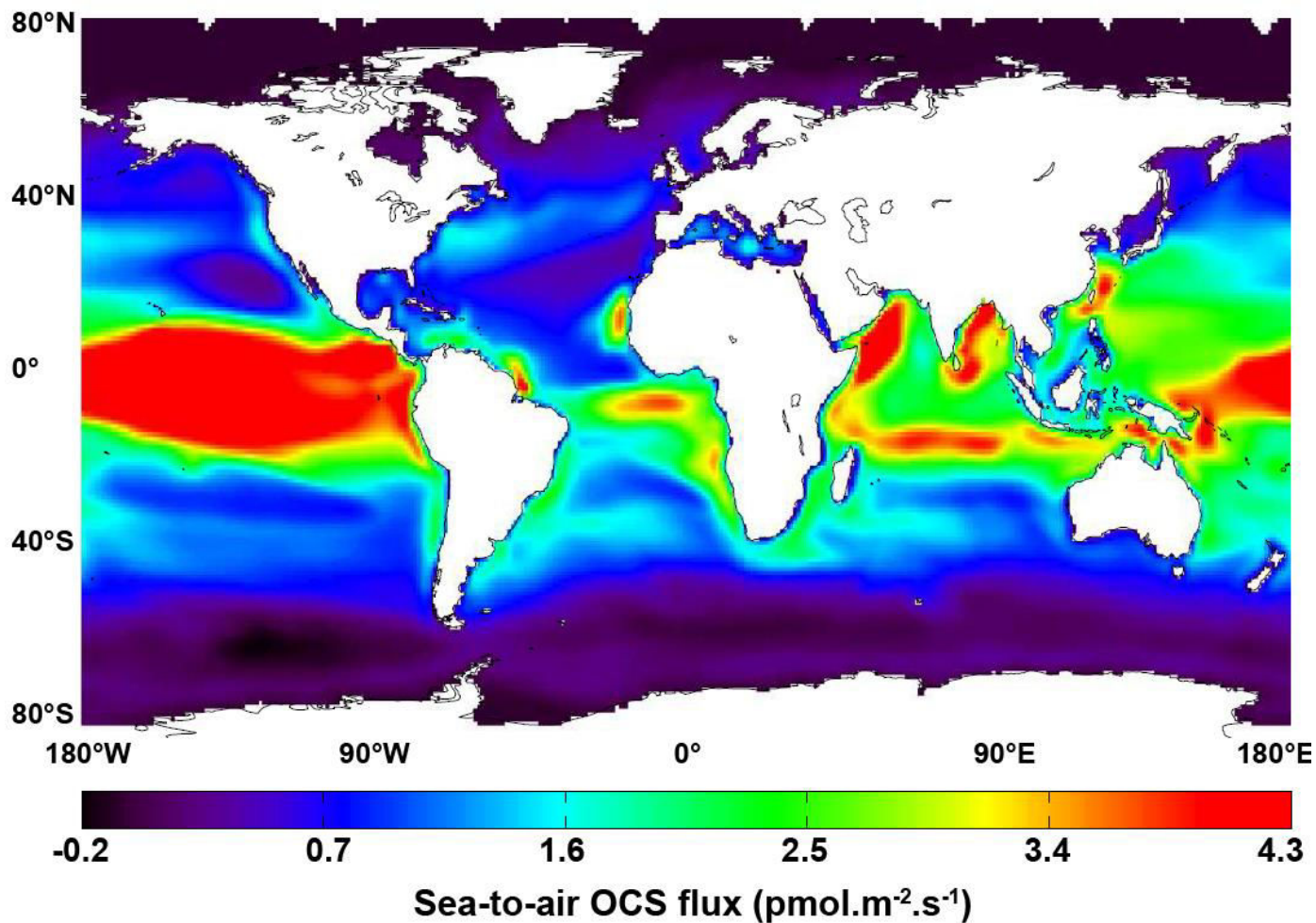


Fig A2: Annual mean sea-air OCS fluxes map simulated with NEMO-PISCES and the parameterizations of Morel and Gentili (2009) and Elliott et al. (1989) for a_{350} and the hydrolysis constant, respectively. Positive fluxes denote OCS outgassing towards the atmosphere. The piston velocity used to calculate surface fluxes was taken from Wanninkhof (1992)

3.4 Un nouveau bilan de COS atmosphérique: Evaluation d'un ensemble de modèles de flux de COS et contraintes potentielles sur les flux bruts biosphériques

3.4.1 Objectifs et résumé de l'étude

Cette section fait l'objet d'une publication scientifique, où nos objectifs sont i) de proposer un nouveau bilan complet et équilibré des sources et puits de COS atmosphérique et ii) d'analyser et de quantifier la contrainte obtenue sur les flux brut biosphériques, en comparant les concentrations atmosphériques simulées de COS (après transport des flux avec le modèle de transport atmosphérique LMDz) aux mesures du réseau de la NOAA (Fig. 3.4.1).

Ce travail repose sur plusieurs hypothèses importantes proposées par différentes études précédentes, telles que i) une relation de proportionnalité entre l'absorption de COS par les plantes et le flux de GPP, ii) l'importance significative de l'absorption de COS par la végétation sur la concentration atmosphérique de COS, et iii) une relation nouvelle de proportionnalité de l'absorption du COS par les sols avec l'absorption de H₂.

La première hypothèse découle de mesures à petites et grandes échelles qui ont montré qu'au premier ordre, CO₂ et COS suivaient des voies d'absorption analogue. Nous avons utilisé la relation :

$$F_{\text{COS}} = \text{GPP} * \text{LRU} \quad (3.4.1)$$

où F_{COS} est le flux de COS simulé, GPP le flux de GPP d'un modèle de biosphère et LRU l'absorption relative de COS et de CO₂ (« leaf relative uptake »).

La seconde hypothèse a été testée et confirmée dans le papier présenté ici. Si des modifications des flux air-mer et air-sol induisent de changements importants du budget global, et donc de la tendance des concentrations à long terme, ce sont bien les flux de COS entre l'atmosphère et la végétation qui ont, et de loin dans l'Hémisphère Nord, le plus d'influence sur la phase et l'amplitude du cycle de COS saisonnier.

Enfin la troisième hypothèse reste sous tendu essentiellement par quelques études (mesures) très récentes dont Belviso et al. (2013) ainsi que par des mesures non encore publiées (Chen et al., communication personnelle)

Notons enfin que ce travail utilise de manière cruciale le modèle de transport atmosphérique LMDz pour simuler les concentrations atmosphériques en COS à partir des différents flux de surface modélisés. Pour cela nous avons utilisé un transport pré-calculé (matrice de sensibilité des concentrations atmosphériques aux flux de surface en tout point du globe et pour tous les pas de temps mensuel) qui repose sur la linéarité entre concentrations simulées et flux de surface. Ceci est en fait vrai uniquement pour un traceur passif comme le CO₂. Dans le cas du COS, sa destruction photochimique dans l'atmosphère rompt cette linéarité. Néanmoins le puits photochimique de COS est suffisamment faible pour que au premier ordre nous

puissions utiliser une telle approche.

Nous avons dès lors représenté les flux de COS en utilisant la GPP de plusieurs modèles de biosphères actuels (ORCHIDEE, LPJ, NCAR-CLM4). Ces modèles ont été choisis sur la base d'une inter-comparaison récente (exercice TRENDY, Sitch et al., 2014), où ces modèles présentaient des intensités et des phases différentes dans leur estimations de la GPP.

Le budget total annuel obtenu pour les différents modèles a montré une tendance à surestimer les puits de COS par rapport aux sources. De ce bilan, résulte donc une tendance négative sur la concentration atmosphérique en COS, simulée, qui est en désaccord avec l'absence de tendance observée dans les mesures sur les 20 dernières années (Montzka et al., 2007).

Les variations saisonnières simulées montrent, elles, de grands contrastes selon le modèle de biosphère utilisée, notamment concernant la phase et l'amplitude du signal atmosphérique en COS. Compte tenu de la dépendance des concentrations global modélisée à la GPP des modèles de biosphère, et de l'influence majeure du flux biosphérique de COS sur la concentration simulée, les contrastes et les biais systématiques apparus lors de cette étude sont des marqueurs exploitables de possibles biais actuels dans la représentation de la GPP dans les modèles de biosphère.

Une meilleure représentation des concentrations de COS a été obtenue par l'intermédiaire d'un schéma d'optimisation des flux de surface. Ce schéma a permis d'optimiser (coefficient multiplicateur global) chaque source et puits de COS afin de maximiser l'accord modèle mesures en termes de concentrations atmosphérique de COS. Ce type d'inversion est similaire aux premières inversions atmosphériques pour le CO₂ ou un seul coefficient annuel par source était optimisé. Les résultats de cette optimisation inverse ont conduit à une réduction drastique de l'absorption par les sols et la biosphère (-30%, limite tolérée pour les variations), notamment lorsque les modèles LPJ et ORCHIDEE étaient utilisés. Ces modifications ont permis de corriger la tendance du COS et d'obtenir un bilan atmosphérique de COS équilibré, mais la phase de la concentration atmosphérique en COS n'a été que peu améliorée (compte tenu d'une optimisation annuel et non mensuelle).

Les biais persistant ont été étudié pour chacun des modèles de biosphère, notamment sur la phase et l'amplitude du signal atmosphérique. Un travail parallèle et complémentaire a été menée sur la représentation des concentrations de CO₂ aux mêmes stations, pour les mêmes modèles, en investiguant les rôles respectifs des flux de GPP et de respiration sur le signal CO₂. Les informations croisées ainsi obtenues entre COS et CO₂, ont permis de souligner des erreurs de représentations actuelles possibles de la GPP et de la respiration sur les trois modèles utilisés, ainsi que de proposer des corrections de ces flux :

- Pour le modèle ORCHIDEE, nous avons montré que la GPP des écosystèmes boréaux était dans la version utilisé très largement surestimée.
- Pour le modèle NCAR-CLM4, nous avons montré que la phase de la GPP pour l'hémisphère nord était probablement biaisée avec une absorption du CO₂ au printemps trop rapide

Pour le modèle LPJ, nous avons montré des problèmes principalement sur la respiration estimé par ce modèle avec des valeurs probablement trop forte durant l'été pour les écosystèmes de l'hémisphère nord.

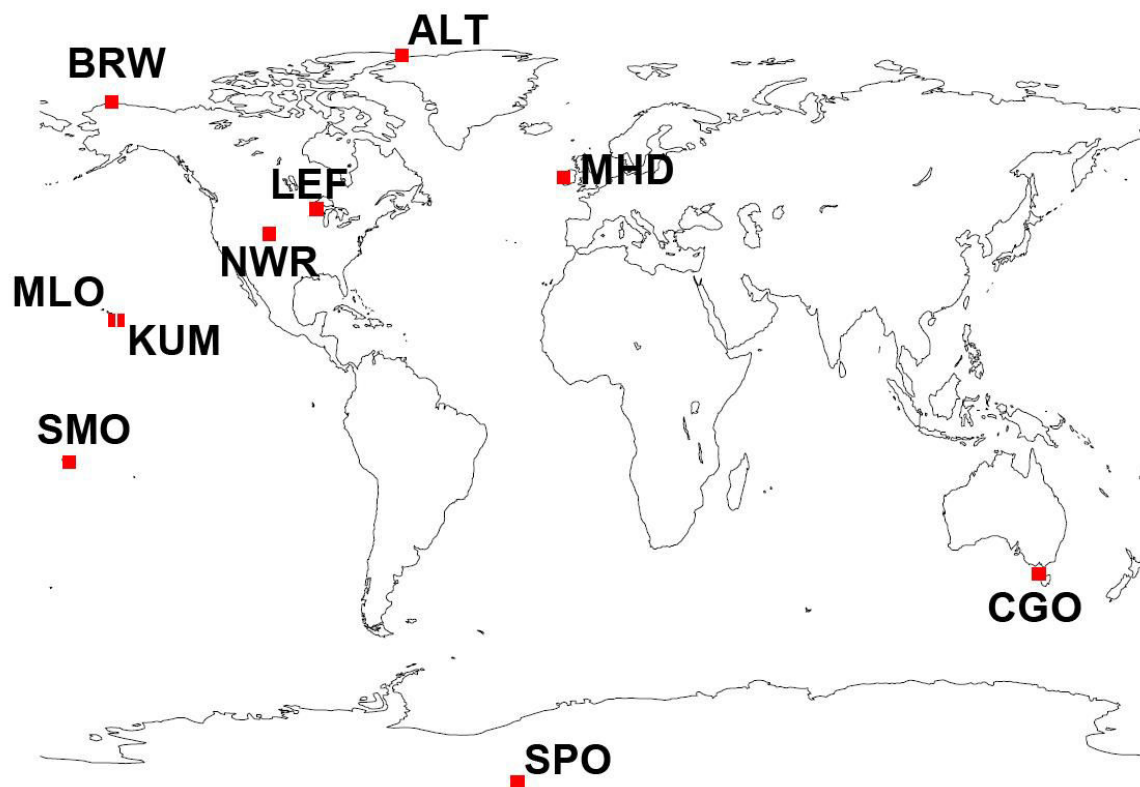


Figure 3.4.1: localisations des stations au sol du réseau de la NOAA/ESRL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Earth System Research Laboratory/Global Monitoring Division Flask Program), mesurant les taux de mélange de COS plusieurs fois par mois depuis environ 2000 (pour la plupart des sites).

3.4.2 Article

Cet article sera soumis très prochainement au journal ACP, après incorporation des commentaires d'un co-auteur (S. Levis).

NB: La bibliographie correspondante est incluse en fin de thèse

A NEW MODEL OF THE GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF CARBONYL SULFIDE, PART 2: USE OF OCS TO CONSTRAIN GROSS PRIMARY PRODUCTIVITY OF CURRENT VEGETATION MODELS

T. Launois¹, P. Peylin¹, S. Belviso¹, B. Poulter¹ and S. Levis²

[1] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), IPSL, CEA, CNRS, UVSQ, CE Saclay, Bât 701 L'Orme des Merisiers, 91191, Gif-sur-Yvette, France

Correspondence to: T. Launois (thomas.launois@lsce.ipsl.fr)

[2] National Center for Atmospheric Research (NCAR), Boulder, Colorado, USA

Abstract

Experimental studies have revealed clear analogies in the diffusional pathway in leaves of carbonyl sulfide (OCS) and carbon dioxide (CO₂), and that vegetation is a major sink in the atmospheric budgets of both compounds. The leaf relative uptake (LRU, the normalized ratio between OCS and CO₂ plant deposition velocities), is currently used in experimental and modeling studies to relate OCS uptake by plants to gross primary production (GPP). Here we used OCS to obtain constraints on the annual, seasonal and spatial variations in GPP of three dynamic global vegetation models (LPJ, NCAR-CLM4 and ORCHIDEE) which exhibit contrasted global photosynthetic carbon fluxes (120, 130 and 160 PgC yr⁻¹, respectively) and different seasonal phase for the GPP fluxes. For that, we used the GPP*LRU approach for the vegetation OCS sink, where LRUs were taken from the inventory of Seibt et al. (2010), together with new parameterizations of the non-photosynthetic sinks of OCS (oxic soils and atmospheric oxidation) and of its biogenic emissions (from oceans and anoxic soils). Forward and inverse simulations of OCS atmospheric concentrations were carried out using the global atmospheric transport model LMDz and the database assembled by NOAA/ESRL. Although the new oceanic and soil emissions contributed about 800 and 100 GgS yr⁻¹, respectively (altogether they represented 80% of total emissions), all forward simulations still displayed slightly negative annual trends because of unbalanced budgets (in our study, sinks overcome sources by several hundreds of GgS yr⁻¹). The present study proves the amplitude of the atmospheric OCS seasonal variations to be mainly dictated by the vegetation sink all over the Northern Hemisphere, but not in the Southern Hemisphere. Thanks to the predominant influence of the GPP-based vegetation fluxes on the OCS and CO₂ atmospheric levels (especially in the Northern Hemisphere), complementary information

retrieved from the comparison between modeled and observed atmospheric OCS and CO₂ levels allowed for bias recognition in the present GPP representations. The inverse optimization of surface fluxes, which allowed for global budget re-equilibration, imposed large reductions (-30%) of soil and vegetation uptakes, rather than increases in biogenic emissions. Overall, the use of OCS atmospheric observation provided for the first time coherent diagnostics suggesting that: i) for the ORCHIDEE model, the terrestrial gross carbon fluxes in the high latitudes of the Northern Hemisphere are currently too large (too large GPP during summer time), ii) for the NCAR-CLM4 model, the GPP is out of phase with an uptake of carbon by northern high latitude ecosystems that occurs too early in spring and the overall seasonal variation of GPP is on average too small, and iii) for the LPJ model, the GPP is also slightly out of phase for northern high latitude ecosystems, and that the respiration fluxes might be too large during the peak of the growing season on average in the Northern Hemisphere.

Introduction

The continental biosphere is an essential component of the climate system and of the carbon and water cycles: it has absorbed about a quarter of the CO₂ released in the atmosphere by anthropogenic activities (Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5), Climate Change 2013: The Physical Science Basis) and it modulates the water balance over land. In the context of climate change, the terrestrial biosphere activities can be heavily affected in particular by the assumed increase in climate extreme events (Grace and Rayment, 2000; Piovesan and Adams, 2000; Ciais et al., 2005; Schaphoff et al., 2006). These events can potentially reduce photosynthetic carbon assimilation or increase ecosystem respiration (e.g. the impact of the European heat wave in 2003 addressed by Ciais et al., 2005). Thus, quantifying carbon storage by ecosystems and predict their sensitivity to future climate change relies heavily on our ability to diagnose separately photosynthesis and respiration fluxes at different scales. Terrestrial gross primary productivity (GPP) remains poorly constrained at global scales, with recent estimates differing by 30-40 PgC yr⁻¹ (Beer et al., 2010; Sitch et al., in prep).

The net flux exchanged by an ecosystem (NEE) can be continuously measured by eddy correlation techniques at site level. However, GPP is not directly measurable. Indirect approaches have been proposed to estimate the biospheric gross fluxes (GPP and respiration), using for instance differences between night time and daytime NEE measurements (Reichstein et al., 2005, Lasslop et al, 2010) or combining different tracers including stable isotopologues of CO₂ (¹³C and ¹⁸O) (Knobl et al., 2005; Scartazza et al., 2004; Wingate et al., 2010). Underlying hypothesis still imposes limitations to these approaches, especially the poor knowledge of the isotopic signatures of different gross fluxes and their temporal variations when using ¹³C and ¹⁸O data. Moreover, extrapolation uncertainties are also brought when local measurements are used to calibrate or compare with large scale estimates.

The use of a new tracer, carbonyl sulfide (OCS), that is currently measured at several atmospheric stations, promises to bring new constraints on the gross fluxes. The concept is based on the existence of an absorption

of OCS by vegetation, directly linked to that of CO₂. Although there is compelling evidence that OCS uptake at the leaf scale is essentially a one way process (Sandoval-Soto, 2005; Seibt et al., 2010), the link between OCS absorption and photosynthesis is more complex than expected because OCS absorption also takes place during the night and because the leaf relative uptake ratios of OCS and CO₂ during photosynthesis vary with light (Maseyk et al., 2014). At larger scales (ecosystems, regions or continents), the link between OCS absorption and photosynthesis is also weaker than expected because soils take up atmospheric OCS too or can turn from a net sink to a net source, depending on soil water saturation. In global modeling studies where atmospheric OCS data can be used to obtain constraints on fluxes, there is no other option than to characterize the spatio-temporal variations in sources and sinks of this gas (Kettle et al., 2002, Suntharalingam et al., 2008, Berry et al., 2013).

Atmospheric records of OCS mixing ratios exhibit clear seasonal variations. Maximal and minimal values for OCS concentrations are observed in winter and summer, respectively and the seasonal variations of OCS are highly correlated with those of carbon dioxide (CO₂) (Montzka et al., 2004).

Here we used OCS to obtain constraints on the annual, seasonal and spatial variations in GPP of three dynamic global vegetation models (LPJ, NCAR-CLM4 (further referred as CLM4CN) and ORCHIDEE (further referred as ORC)) which exhibit contrasted global photosynthetic carbon fluxes (120, 130 and 160 PgC yr⁻¹, respectively). The differences in GPP concern not only the annual global total but also the phase and amplitude of the seasonal variations. All three tested DGVMs were chosen according to the contrasted results of the TRENDY experiment which compared trends in global and regional CO₂ fluxes over the last two decades (TRENDY experiment, Sitch et al., in prep.). For that, we have modeled the vegetation OCS sink as proportional to GPP and the leaf relative uptake (LRU), where LRUs were taken from the inventory of Seibt et al. (2010), together with new parameterizations of the non-photosynthetic sinks of OCS (oxic soils and atmospheric oxidation) and of its biogenic emissions (from oceans and anoxic soils). To evaluate our current understanding and representation accuracy of the OCS biogeochemical cycle and quantify the relative impact of each surface flux, we transported those fluxes using the atmospheric LMDz transport model and compared simulated OCS atmospheric concentrations and observations from a database assembled by NOAA/ESRL. In the next step, we defined uncertainties associated with each surface flux and optimized these fluxes with an inverse modeling approach to minimize the difference in OCS atmospheric concentrations between simulations and observations.

With the results of these simulations, we will successively investigate the following questions:

- How do our revised surface fluxes (oceanic emissions, soil and leaf uptakes) match with the temporal and spatial variations of atmospheric OCS ?
- What is the sensitivity of the phase and amplitude of the simulated seasonal cycles and the sensitivity of the latitudinal gradient of OCS concentrations to changes in surface fluxes?

- Given the current uncertainties on the surface fluxes, how well would optimized fluxes match with the observed time-series of atmospheric OCS ?
- Can we use the OCS atmospheric observations to benchmark the GPP simulated by current DGVMs, given the uncertainties on OCS surface processes?

In a first section, we describe our new set of tropospheric global sources and sinks of OCS and discuss the spatial and temporal distribution of the fluxes. In a second step, we investigate the resulting OCS atmospheric concentration using a forward modeling approach. We then analyze the results of the inverse approach in terms of model data fit and impact on the fluxes. We finally discuss the potential constraint from these results on the GPP of each DGVM.

2. Material and methods

2.1 Global surface fluxes of OCS

2.1.1 Sea-to-air emissions of OCS

OCS is emitted from the oceans to the atmosphere either directly, because surface waters are generally supersaturated in OCS, or indirectly through oxidation of atmospheric dimethylsulfide (DMS) and carbon disulfide (CS_2) which are both produced in the surface ocean. Oceans are a major source of OCS (Kettle et al., 2002). In Berry et al. (2013), the marine source accounted for 876 GgS yr^{-1} , about 74% of total sources, but this estimate was not well constrained since the authors increased the direct marine emissions of Kettle et al. (2002) by 600 GgS yr^{-1} to provide a balanced global budget of OCS (Table 1).

Table 1: Summary of forward and inverse simulations performed using the LMDz transport model and specific setups of surface fluxes. We compared three dynamic global vegetation models (DGVMs), carried out a series of sensitivity tests and optimized major fluxes (the allowed range of variations is expressed in %). ORC stands for ORCHIDEE. CLM4CN stands for NCAR-CLM4. v_{H_2} and v_{OCS} are the deposition velocities of H_2 and OCS.

		Simulations names	OCS leaf uptake ¹	OCS uptake by oxic soil ²	OCS oceanic emissions
FORWARD RUNS	MODEL INTER-COMPARISON	STD_ORC	GPP from ORC	v_{H_2} map (Morfopoulos et al. , 2012) $v_{OCS}/v_{H_2} = 0.75$	Direct: Launois et al.(2014) Indirect from DMS: Masotti et al. (in prep.) Indirect from CS ₂ : Kettle et al. (2002)
		STD_CLM4CN	GPP from CLM4CN	“	“
		STD_LPJ	GPP from LPJ	“	“
	SENSITIVITY TESTS	TEST_Ocean_±30	GPP from ORC	“	Increased/Decreased by 30%
		TEST_Soil_MORF_0.5:1	“	v_{H_2} map (Morfopoulos et al. , 2012) $v_{OCS}/v_{H_2} = 0.5$ (H. Chen pers. com.)	Direct: Launois et al.(2014) Indirect from DMS: Masotti et al. (in prep.) Indirect from CS ₂ : Kettle et al. (2002)
		TEST_Soil_MORF_1:1	“	v_{H_2} map (Morfopoulos et al. , 2012) $v_{OCS}/v_{H_2} = 1$ (Belviso et al., 2013)	“
		TEST_Soil_BOUSQ_0.5:1	“	v_{H_2} map (Bousquet et al. , 2011) $v_{OCS}/v_{H_2} = 0.5$ (H. Chen pers. com.)	“
		TEST_Soil_BOUSQ_1:1	“	v_{H_2} map (Bousquet et al. , 2011) $v_{OCS}/v_{H_2} = 1$ (Belviso et al., 2013)	“
	OPTIMIZATION	OPTIM_H-Er	±30%	±30%	-30 / +50%
		OPTIM_L-Er	±10%	±10%	±10%
OPTIM_LEAF_ONLY		±30%	±10%	±10%	
OPTIM_SOIL_ONLY		±10%	±30%	±10%	
OPTIM_OCEAN_ONLY		±10%	±10%	-30 / +50%	

¹ LRUs from Seibt et al. (2010) are used in all simulations, sensitivity tests and optimizations.

² Note that the OCS emissions by anoxic soils were kept unchanged between the simulations, and attributed a ±30% variation range in all optimization configurations.

All other surface fluxes are either described in the method section or directly taken from Kettle et al. (2002). They are attributed a ±10% variation range in all optimization configurations.

Here, the direct emissions are based on parameterizations of production and removal processes of OCS implemented in the NEMO-PISCES oceanic general circulation and biogeochemistry model (Launois et al., 2014). The main production pathway is photochemical, hence light dependent and favored by UV-absorbing chromophoric dissolved organic matter (CDOM). The second pathway, the so-called “dark production”, is temperature and organic-matter dependent. The two removal processes are hydrolysis (pH-dependent) and ventilation (dependent on temperature and wind velocity). In the standard run defined by Launois et al. (2014), the direct emissions of OCS were equal to 813 GgS yr⁻¹, with 45% of emissions coming from the tropical ocean, but other scenarios yielded marine fluxes in the range 573 – 1763 GgS yr⁻¹. To represent these high uncertainties on the marine OCS emissions, an allowed variation range of 70-150% of the initial simulation of the OCS marine emissions was used in the optimization process (Table 2).

Table 2: Overview of global budgets of carbonyl sulfide. Units are GgS.yr⁻¹. Shaded cells include new estimates which are compared with data from the recent literature. Only fluxes provided by Kettle et al. (2002) and in the present study have been transported using the LMDz model. DGVM stands for dynamic global vegetation models.

	PROCESSES	Kettle et al. (2002)	Montzka et al. (2007) ²	Suntharalingam et al. (2008)	Berry et al. (2013)	This study		
SINKS	DGVM used	not relevant	not relevant	not relevant	SiB3	ORC	LPJ	CLM4CN
	Plant uptake	-238	-1115	-490	-738	-1335	-1069	-930
	Soil uptake (oxic soils)	-130	-130	-130	-355	-510		
	Destruction by OH radicals	-120	-120	-120	-101	-100		
	Total sinks	-488	-1365	-740	-1194	-1945	-1679	-1540
SOURCES	Anoxic soils and wetlands	26	26	26	neglected	101		
	Direct oceanic emissions of OCS	39	39	230	639 ³	813		
	Indirect oceanic emissions of OCS (from DMS)	156	156		156	133		
	Indirect oceanic emissions of OCS (from CS ₂)	81	81		81*	81		
	Direct anthropogenic emissions of OCS	64	64	180	64*	64		
	Indirect anthropogenic emissions of OCS (from DMS and CS ₂)	116	116		116	116		
	Biomass burning	38	106	70 ¹	136 ⁴	70		
	Total sources	552	588	506	1192	1379		
	Net total	64	-776	-234	1	-566	-300	-161

¹Modification to Kettle et al. (2002): biomass burning data is from the total flux of Nguyen et al. (1995).

²Median fluxes taken from Montzka et al. (2007) as (max. - min.)/2.

³To provide a balanced global budget of OCS, Berry et al. (2013) increased the marine emissions of Kettle et al. (2002) by 600 GgS.yr⁻¹.

⁴An upper estimate supposedly taken from Kettle et al. (2002) and consistent with Montzka et al. (2007)'s new estimates.

*As proposed by Kettle et al. (2002) but incorrectly reported in Table 1 of Berry et al. (2013).

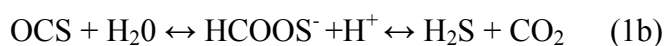
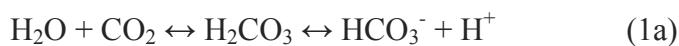
As suggested by Barnes et al. (1994), OCS accounts for 0.7% of the oxidation products of DMS. Since DMS exhibits a short residence time (Koch et al., 1999; Chin et al., 2000; Kloster et al., 2006), here we assumed that 0.7% of the marine emissions of DMS were instantaneously converted into OCS. For that, we used a new version of the prognostic module developed by Belviso et al. (2012) to compute seawater DMS concentrations and DMS air-sea fluxes. This module, embedded within NEMO-PISCES as that of OCS, improves the representation of DMS dynamics in subtropical waters (Masotti et al., in prep.).

CS₂ emissions from oceans were not computed with NEMO-PISCES but taken from Kettle et al. (2002). We here assumed that 87% of the marine emissions of CS₂ were instantaneously converted into OCS (Barnes et al., 1994)

2.1.2 Uptake of OCS during photosynthesis

Basic principles of the leaf uptake of OCS and CO₂

OCS and CO₂ both diffuse through plant stomata. Since OCS is a heavier and larger molecule than CO₂, it diffuses less rapidly than CO₂ (Berry et al., 2013, and references therein). CO₂ and OCS are both hydrated in leaves by the enzyme carbonic anhydrase (Protoschill-Krebs and Kesselmeier, 1992; Protoschill-Krebs et al., 1995 and 1996; Stimler et al., 2010), following:



However, HCOOS⁻ and H₂S are found at very low concentrations in plant cells and soil water (Stimler et al., 2010). Given that H₂S formation is exergonic, thus spontaneous, the hydration of OCS leads irreversibly to H₂S (Schenk et al., 2004). Thus, contrary to CO₂, irreversible hydrolysis of OCS is expected during photosynthesis (Wöhlfahrt et al., 2012; Simmons et al., 1999; Stimler et al., 2010). When CO₂ produces carbohydrates after carboxylation catalyzed by the enzymes Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase-oxygenase (Rubisco) or Phosphoenolpyruvate Carboxylase (PEP-Co), H₂S is used for synthesis of aminoacids and proteins. Note that OCS is a potential substrate for RuBisCO too, but CO₂ is favored over OCS by a factor 110 for species studied by Lorimer & Pierce (1989). Stimler et al. (2010) noted that no significant cross-inhibition was measured between OCS and CO₂ uptakes.

Selected Terrestrial biosphere models

We selected three DGVMs with contrasted GPP estimates and various seasonal features: ORC (Krinner *et al.*, 2005), CLM4CN (Bonan and Levis, 2010; Lawrence et al., 2011) and LPJ (Sitch et al., 2003) All three models participated into an inter-comparison exercise of trends in global and regional CO₂ fluxes over the last two decades (TRENDY). We thus used the simulated GPP from this exercise (see <http://dgvm.ceh.ac.uk/>), in which all meteorological forcing were standardized. We took the simulated GPP over the 1990-2009 period from the “S2” reference simulations that include the impact of climate change and atmospheric CO₂ increase. In the present paper, we focus on the phase and amplitude of the GPP seasonal cycle from each model, using GPP to compute the uptake of OCS by leaves (as described below).

Parameterization of OCS uptake by plants for each model

In the study of Berry et al. (2013), the OCS leaf uptake was described in a mechanistic way with processes such as diffusion through stomata and the mesophyll, and hydration of OCS molecules, explicitly represented in their vegetation model. Others used a different approach where the uptake of OCS was represented in models as a linear function of GPP. We followed that similar approach:

$$F_{\text{OCS}} = k_{\text{plant_uptake}} * (k_{\text{LRU}} * \text{GPP}) \quad (2),$$

where $k_{\text{plant_uptake}}$ is the scaling parameter (set to an initial value of 1, further optimized), and k_{LRU} is the leaf relative uptake of OCS compared to CO_2 (normalized by their ambient concentrations)

As proven by laboratories and field studies, LRU is species-specific and highly variable, especially for C_4 plants (Sandoval-Soto et al., 2005; Seibt et al., 2010). Major efforts have been made to estimate the relative deposition rates of OCS and CO_2 in the process (Sandoval-Soto et al., 2005 and 2012; Campbell et al., 2008; Seibt et al., 2010; Stimler et al., 2010). Here, we used the results of the study from Seibt et al. (2010) who estimated a global average value for k_{LRU} of 2.8 ($\pm 10\%$). This estimate is however in the upper range of estimates, since Sandoval-Soto et al. (2005), Stimler et al. (2012) and Berkelhammer et al. (2013) measured values between 1.45 and 3.03 (± 20 to 30%) for different species. In Seibt et al. (2010) study, estimated LRU s for the different biomes were in the range 1.55 (xerophytic woods and scrub) - 3.96 (cool/cold deciduous forests). The flux scaling parameter $k_{\text{plant_uptake}}$ was allowed to vary in the inverse optimization configuration from 0.7 to 1.3, representing a 30% uncertainty range on surface flux initial estimates (Table 2).

A map combining Köppen-Geiger climate zones with phenology-type from satellite land-cover data provided by the MODIS instrument was used to determine the major species for each region (Poulter et al., 2011, Kottek et al., 2006). Each species was assigned to a Plant Functional Type (PFT) on the previously described map and then assigned the corresponding k_{LRU} relative uptake value from Seibt et al. (2010). The resulting global mask of k_{LRU} was then used to scale the GPP from the three DGVMs to obtain three different global seasonal OCS uptake fluxes by plants.

2.1.3 Soil-atmosphere exchanges

First attempts at investigating air-soil exchanges using soil enclosures and OCS-free air as a flushing gas created an artificial gradient and therefore wrongly suggested that soils were always a large source of OCS to the atmosphere. When atmospheric air is substituted for flushing soil enclosures, the general picture is that oxic soils are a sink and anoxic soils a source of OCS (Whelan et al., 2013).

OCS uptake by oxic soils

OCS uptake by oxic soils is believed to be essentially a microbial and enzymatically driven process with carbonic anhydrase playing a central role in this soil sink (Chin and Davis, 1993a and 1993b; Seibt et al., 2006; Wingate et al., 2008). There are also clear indications that OCS soil uptake varies according to soil type, temperature and soil water content (Kesselmeier et al., 1999; Van Diest and Kesselmeier, 2008). Kettle et al. (2002) used a temperature- and water content-based relation to estimate the sink of OCS in soils

(following the parameterization suggested by Kesselmeier et al., 1999), while Berry et al. (2013) based the OCS uptake by soils on soil heterotrophic respiration (which tracks microbial activity) and soil water content (following the parameterization suggested by Yi et al., 2007).

Here we adopted a different approach to the uptake of OCS by oxic soils, assuming that OCS and dihydrogen (H₂) deposition to soils share a lot in common. Indeed, H₂ uptake by soils, which represents about 80% of its total atmospheric loss, is believed to be driven by high H₂-affinity *streptomyces* (Constant et al., 2010). OCS-degrading activity in heterotrophic soil bacteria was associated to isolates belonging to the genera *Mycobacterium* (Kato et al., 2008). *Streptomyces* and *Mycobacterium* are two important genera of the *Actinobacteria* taxon. Recent studies in genetics and cell biology of *Streptomyces* and *Mycobacterium* have revealed striking analogies in the developmental and morphological hallmarks of their life cycles (Scherr and Nguyen, 2009). Moreover, optimal conditions for OCS (Van Diest and Kesselmeier, 2008) and H₂ soil uptake (Smith-Downey et al., 2006), are rather similar: they both exhibit a broad temperature optimum between 20 and 30°C (for most soil types) and soil uptake is optimal for low soil moisture (15-25% of saturation levels). Strong similarities between night-time deposition velocities of OCS and H₂, in terms of annual mean and ranges of variation, were also inferred from semi-continuous atmospheric observations in a semi-urban site located 20 km SW of Paris. When plotted against H₂ data, the OCS depositions velocities were roughly distributed around the 1:1 line (Belviso et al., 2013), but this relationship is perhaps not valuable at the global scale since the deposition velocities recorded in this semi-urban system were in the lower range of deposition velocities recorded by others. However, the air-borne measurements carried out by H. Chen above the United States provided support for the existence of such a relationship at the continental scale (H. Chen pers. com.), but the slope of the relationship was only about 0.5.

Consequently, OCS uptake by soil is therefore represented in our model as:

$$F_{\text{OCS}} = k_{\text{soil}} * v_{\text{H}_2} * v_{\text{cos}/v_{\text{H}_2}} * [\text{OCS}]_{\text{atm}}$$

where k_{soil} is the scaling parameter controlling the global uptake by soil, v_{H_2} the deposition velocities into soils and $v_{\text{cos}/v_{\text{H}_2}}$ the relative ratio of OCS and H₂ deposition velocities.

Two different approaches of v_{H_2} are used here. The first one is that of Morfopoulos et al. (2012) who implemented a hydrogen uptake module in the LPJ-WHyMe model, including a description of atmospheric H₂ diffusion into soil (Fick's first law) and of the biological processes of uptake which are limited by soil temperature and soil water content. The second approach is that of Bousquet et al. (2011) who used an atmospheric inversion model of global and regional fluxes, based on a global network of flask observations of H₂ concentrations.

Given the uncertainties associated with the v_{H_2} estimates and the ratio between OCS and H₂ deposition velocities, $v_{\text{cos}/v_{\text{H}_2}}$ was set to an initial value of 0.75 (in the standard run) and the surface fluxes were further optimized with a 30% range of variation allowed for the k_{soil} scaling coefficient (Table 3).

Table 3: OCS surface fluxes before and after their optimization. Units are GgS.yr⁻¹. DGVM stands for dynamic global vegetation models. All allowed ranges of variation presented hereby correspond to the “H-Er” case (Table 1). *Surface fluxes which, after optimization, have reached the set upper or lower limits of variation.

	PROCESSES	Before optimization upper and lower limits of variation			After optimization Adjusted fluxes		
		DGVM	ORC	LPJ	CLM4CN	ORC	LPJ
SINKS	Plant uptake	[-1736 , -935]	[-1390 , -.748]	[-1209 , -651]	-935*	-748*	-828
	Soil uptake (oxic soils)	[-700 , -330]			-330*	-330*	-330*
	Destruction by OH radicals	[-110 , -90]			-110*	-104	-110*
	Total sinks	[-2546 , -1355]	[-2200 , -1168]	[-2019 , -1071]	-1375	-1182	-1268
SOURCES	Anoxic soils and wetlands	[70 , 130]			70*	70*	70*
	Direct oceanic emissions of OCS	[569 , 1220]			878	700	715
	Indirect oceanic emissions of OCS (from DMS)	[93 , 173]			104	93*	118
	Indirect oceanic emissions of OCS (from CS ₂)	[57 , 105]			84	86	84
	Direct anthropogenic emissions of OCS	[58 , 70]			58*	58*	64
	Indirect anthropogenic emissions of OCS (from DMS and CS ₂)	[104 , 128]			104*	104*	128*
	Biomass burning	[63 , 77]			71	74	77*
	Total sources	[1014 , 1903]			1369	1182	1255
	Net total	[-1532 , 548]	[-1186 , 735]	[-1005 , 832]	-6	0	-13

Release of OCS from anoxic soil

The role of soils in the OCS budget was recently reviewed by Whelan et al. (2013), with special attention paid to the anoxic ones. The authors underlined the major influence of soil temperature and flooding on OCS emissions from anoxic soils and wetlands. Therefore, the way the OCS emissions by anoxic soils were represented in our model was largely based on Whelan et al. (2013)'s inventory. However, because large uncertainties were associated with those fluxes (see Fig. 3 in Whelan et al. (2013), "soil only" case), we finally assigned zero emission of OCS to rice paddies and $25 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ to peatlands. We used Wania et al. (2010)'s seasonal emission maps of methane from both categories of soils, as simulated using the LPJ-Why-Me model, to locate both in time and space the hot spots of OCS emissions from anoxic soils. Unfortunately, salt marshes, which are strong emission sites of OCS (Whelan et al., 2013) are not taken into account in the LPJ-Why-Me model.

For optimization purpose, those modeled fluxes were also assigned a $k_{\text{anoxic_soil}}$ scaling factor. Given the uncertainties over this parameterization, $k_{\text{anoxic_soil}}$ was optimized with an assigned a 30% variation range allowed to rescale the OCS emissions from anoxic soils (Table 3).

2.1.4 Other sources and sinks

Other sources are related to biomass burning and direct and indirect anthropogenic emissions. OCS emissions from biomass burning were simulated from the gridded CO_2 emission maps of Van der Werf et al. (2010) (GFEDv3 product) rescaled to a source of 70 GgS yr^{-1} , as estimated by Nguyen et al. (1995). The uncertainty associated to these emissions in the optimization procedure was set to $\pm 10\%$ (maximum range of variation). Both direct and indirect anthropogenic emissions were taken from the global gridded fluxes proposed by Kettle et al. (2002). These fluxes were attributed a $\pm 10\%$ maximum variation in the optimization scheme. Additional direct and indirect emissions of OCS by volcanoes were neglected because they are highly uncertain (Belviso et al., 1986).

The removal of atmospheric OCS by OH radicals is also a significant sink of OCS. We used monthly maps of OH radicals provided by Hauglustaine et al. (1998) that we integrated vertically up to the tropopause, to distribute both horizontally and temporally a total annual atmospheric sink of 100 GgS yr^{-1} , as suggested in previous global budgets. This flux was attributed a $\pm 30\%$ maximum variation when using the optimization scheme.

2.2 Atmospheric transport model

The simulated mixing ratios were obtained using the Global atmospheric Circulation Model (GCM) of the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMDz, version 3; Hourdin et al., 2006). The OCS surface fluxes described above are transported in an offline mode using the LMDz transport model, nudged with wind reanalysis from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF). The transport model uses a $3.75^\circ \times 2.5^\circ$ (longitude \times latitude) horizontal resolution and 19 vertical layers between the surface and the top of the troposphere. LMDz has been previously used in many tracer transport studies (Chevallier et al.

2010, Carouge et al., 2010a and 2010b). In this study we used pre-calculated transport field, corresponding to the sensitivity of the monthly concentration at each site with respect to the daily surface fluxes for all pixels of the transport grid (see Peylin et al., 2005). These pre-calculated sensitivities were derived from the adjoint of the transport model and were multiplied by the surface fluxes to get the atmospheric OCS concentration. They will be also directly used in the inversion (see below) as the optimization algorithm requires the sensitivity of the concentrations to the surface fluxes.

2.3 OCS atmospheric observations

Atmospheric OCS and CO₂ concentrations used in the present work are from the NOAA/ESRL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Earth System Research Laboratory/Global Monitoring Division Flask Program) database, where OCS measurements from 10 stations are gathered since 2000 (Montzka et al., 2004). These stations include 9 background sites (SPO, South Pole; CGO, Cape Grim, Australia; SMO, American Samoa; MLO, Mauna Loa, United States; NWR, Niwot Ridge, United States; BRW, Barrow, United States; ALT, Alert, Canada; MHD, Mace Head, Ireland; KUM, Cape Kumukahi, Hawaii, USA) and a single continental site (LEF, Wisconsin, United States). The location of stations is shown in Fig. 1.

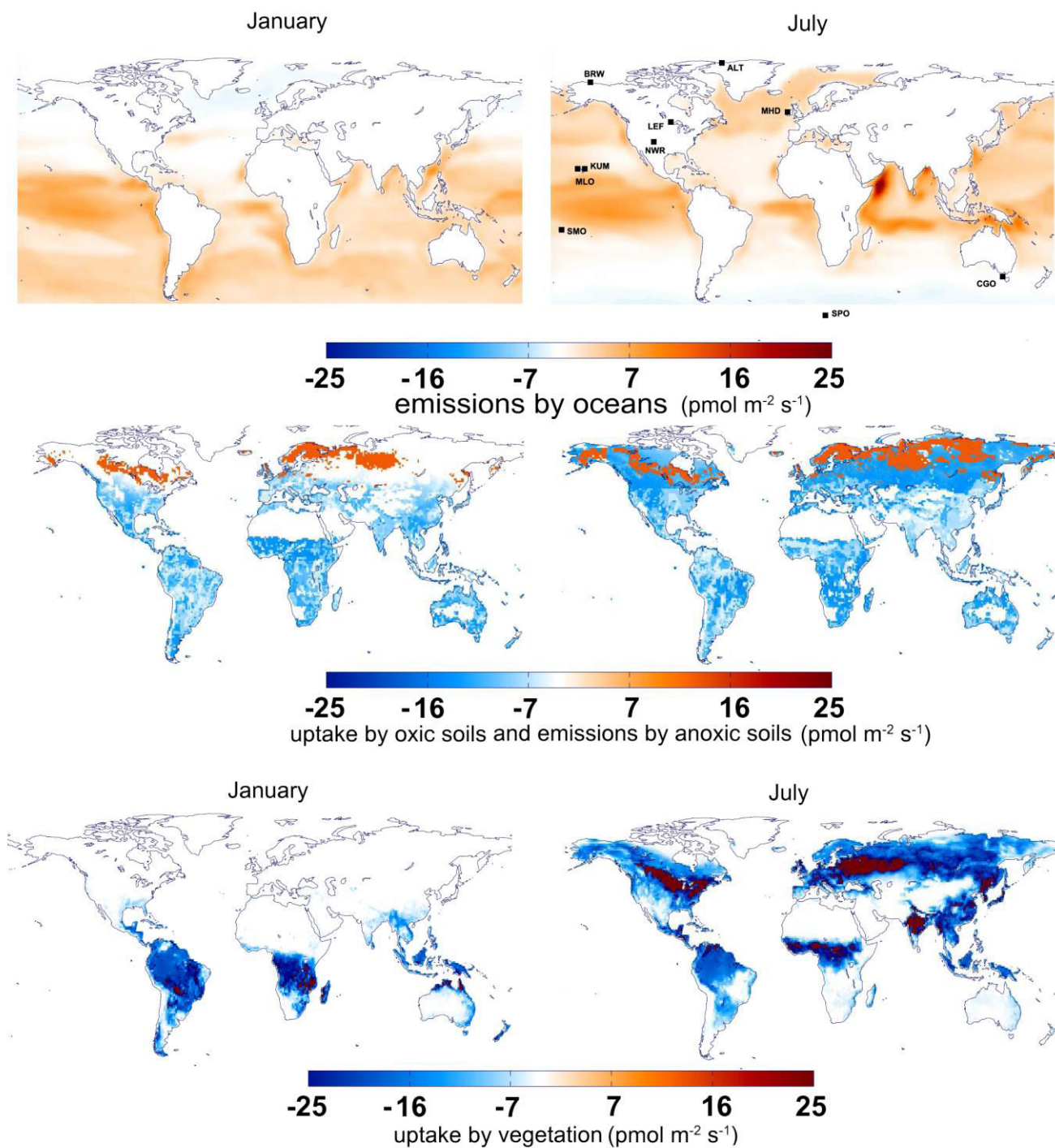


Figure 1: Monthly mean direct oceanic emissions (first row, from Launois et al. (2014)'s standard run) for January (left column) and July (right column), monthly mean uptake of OCS by soils (second row, using H_2 deposition velocities (Morfopoulos et al., 2012) and OCS vs. H_2 deposition velocities in a 0.75:1 ratio) and vegetation (third row, deduced from the GPP of ORC). The 10 NOAA stations are: SPO, South Pole, 89.9°S, 59°E; CGO, Cape Grim, Australia, 40.7°S, 144.8°E; SMO, American Samoa, 14.3°S, 170.6°W; MLO, Mauna Loa, United States, 19.5°N, 155.6°W; NWR, Niwot Ridge, United States, 40.1°N, 105.6°W; BRW, Barrow, United States, 71.3°N, 156.6°W; ALT, Alert, Canada, 82.5°N, 62.3°W; MHD, Mace Head, Ireland, 53°N, 10°W; KUM, Cape Kumukahi, Hawaii, USA, 19.5°N, 154.8°W and LEF, Wisconsin, United States, 45.6°N, 90.2°W.

Samples were analyzed with gas chromatography and mass spectrometry. Precision is better than 6.3 ppt (14 ppt for SPO). OCS data are available for the scientific community at <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/data/hats/carbonsulfide>. The typical measurement error for OCS is 6.3 ppt, much lower than the transport model error. Note that CO₂ data used in this study were downloaded from (<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/>). For CO₂, we assumed a typical 0.1 ppm measurement error on the observations. More details on the OCS and CO₂ measurement techniques can be found in Montzka et al. (2004).

2.4 Optimization framework

2.4.1 Principle

We used an optimization algorithm to correct the surface OCS fluxes in order to improve the simulation of atmospheric OCS temporal and spatial gradients. The optimization scheme relies on a Bayesian framework approach that accounts for prior knowledge of the surface fluxes (Tarantola, 1987). The optimized variables correspond to global scalars applied to all OCS surface flux components described above. Each flux has been assigned a scalar coefficient \mathbf{x} to account for uncertainties in the calculation of the OCS fluxes; their optimization will provide a better agreement between modeled and observed atmospheric OCS concentrations. The allowed range of variation on the \mathbf{x} coefficient was determined for each surface flux after analysis of the uncertainties (see **section 2.1**).

2.4.2 Cost function and gradient-based algorithm

Assuming Gaussian probability density functions (*PDF*) distribution for the measurement errors, the model structure errors (including flux and transport models) and the model parameter errors (flux scalars), the optimal set of parameters under the Bayesian framework corresponds to the minimum of the following cost function $J(\mathbf{x})$ (Tarantola, 1987):

$$J(\mathbf{x}) = (\mathbf{Y} - \mathbf{M}(\mathbf{x}))^T \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{Y} - \mathbf{M}(\mathbf{x})) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p) \quad (1)$$

Where \mathbf{x} are the parameters to be optimized (i.e. the OCS surface flux scalars), \mathbf{x}_p their a priori values, \mathbf{Y} the vector of observations (i.e. the measured OCS mixing ratios at NOAA sites), $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ the model outputs (i.e. the OCS mixing ratios simulated with the LMDZ transport model). \mathbf{R} and \mathbf{B} are error covariance matrices, which describe the prior variances/covariances of observations and parameters, respectively. The \mathbf{R} matrix includes the analytical errors, the transport model errors and the representation errors in the transport model (the scale mismatch between measured and simulated concentrations). Correlations in \mathbf{R} are too difficult to assess and therefore neglected. Uncertainties on the a priori flux scalar values (\mathbf{B} matrix) are set to large values (see below) which minimizes the influence of this term in the cost function. Moreover, error correlations between a priori parameter values were also neglected.

The first term of $J(\mathbf{x})$ represents the weighted data-model squared deviations (i.e. the misfit between the simulated outputs and the corresponding observational data), while the second term represents the mismatch

between optimized and prior values, weighted by the prior uncertainties on parameters.

Given that we optimize scalars of the OCS surface fluxes and that the OCS destruction by OH in the atmosphere is fixed (i.e., prescribed and independent of the atmospheric OCS concentrations), the optimization problem is linear (i.e. the atmospheric concentrations linearly depend on the surface fluxes and their scaling factors). $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ is thus equal to $\mathbf{M}\cdot\mathbf{x}$, with \mathbf{M} now representing the pre-calculated model concentration sensitivities to surface fluxes. With this assumption, the minimum of the cost function can be obtained directly with a matrix formulation of the inverse problem (see for instance Tarantola, 1987). Note that in order to account for bounds on each flux parameter, we iterated the scheme several times. At each of the 7 iterations, the optimized value for each parameter may be outside its range of variation. In this case, we fixed the parameter value (flux scalar) to its boundary and redo the optimization excluding the parameter from the optimization. We repeat the process until all parameters are fixed or within their range of variations.

Finally, assuming Gaussian errors, the posterior error covariance matrix on the parameter can be directly estimated from a matrix formulation.

2.4.3. Optimization set up and optimized parameters

The optimization scheme is based on a 5-year-long simulation covering the 2004-2009 period, long enough to characterize most broad atmospheric OCS features (trends and mean seasonal cycles). The observed OCS raw data are used for the optimization. We thus selected for each data point the closest monthly mean simulated concentration to compare with (outputs from the LMDz transport model were only saved on a monthly time-step). The optimized fluxes corresponds to all sources and sinks of Table 2, which are applied the scaling coefficient for each corresponding flux component.

For each parameter, we assigned a possible range of variation as well as a prior error (1-sigma standard deviation). In the standard configuration, prior parameter values equal to 1.00 and their prior uncertainty was set to 30% while the range of variation was set to $\pm 30\%$, except for the direct oceanic emissions (range and uncertainty of $-30/+50\%$), the OCS emitted through biomass burning and anthropogenic activities (range of $\pm 10\%$ and uncertainty of 10%). These relatively large errors, combined with the range of variations defined above for each flux component, account for current uncertainties on the OCS processes that control the different sources and sinks. We also performed sensitivity tests of the optimization (Table 3), using a limited 10% error and restricted ranges of variation for all scaling factors ($\pm 10\%$), referred as the Low-Error optimization scenario (“OPTIM_L-Er”). This test assumes that our OCS flux models (leaf and soil uptake, ocean release, etc.) are accurate which would thus reveal the potential biases in the simulated atmospheric OCS levels (phase, amplitude, trend) due to other drivers of the OCS signal, such as GPP fluxes and transport model errors. The main objective is indeed to reveal any remaining biases (after the optimization), which could suggest corrections to the GPP fluxes, underlying the OCS leaf uptake model.

The different stations are assigned different weights in the optimization algorithm, represented as observation monthly errors, depending on the uncertainties associated to the LMDZ model for each station.

The uncertainties combine the analytical errors, the forward model errors in the transport model and the representation errors in the transport model (the mismatching scale of the measurement and the transport model). Since the impact of plant and soil uptakes are larger in Northern Hemisphere and therefore the atmospheric levels of OCS show larger amplitude of their seasonal variations, observation errors are set to higher range in Northern Hemisphere stations (set to 26 ppt), while stations from tropical regions are assigned 20 ppt error and extra-tropical station from southern hemisphere are assigned 13 ppt error (these regions being mostly influenced by oceanic fluxes). These errors represent about 5% of the signal (i.e. OCS mixing ratios).

2.5 Experiments and data processing

2.5.1 Forward simulations for OCS

A series of simulations was performed which initial conditions are summarized in Table 3. We carried out three runs using different vegetation models (“STD_ORC”, “STD_LPJ”, “STD_CLM4CN”), four sensitivity experiments to the representation of soil uptake in the ORC model (“TEST_SOIL_MORF_1:1”, “TEST_SOIL_MORF_0.5:1”, “TEST_SOIL_BOUSQ_1:1”, “TEST_SOIL_BOUSQ_0.5:1”), and two sensitivity experiments to changes in magnitude of oceanic emissions (“TEST_OCE_+30” and “TEST_OCE_-30”) using the ORC model too. Note that the other surface fluxes were kept unchanged in the simulations and sensitivity tests (OCS oxidation by OH radicals, emissions from anoxic soils and wetlands, direct and indirect anthropogenic emissions, and emissions from biomass burning).

2.5.2 Forward simulations for CO₂

An additional series of simulations was performed to compute the CO₂ concentrations at the same stations than those used for OCS. The LMDz transport model was forced with the net ecosystem carbon fluxes from the three vegetation models (ORC, LPJ, CLM4CN), using also air-sea exchange from the climatology of Takahashi et al. (2008), the biomass burning fluxes from GFEDv3.1 (Van der Werf et al., 2010) and fossil fuel emissions from EDGARD-v4.1 (Marland et al., 1999). Simulations with only the gross ecosystem carbon fluxes contributions (GPP and respiration) were also performed separately, showing the individual impact of both gross fluxes on the CO₂ seasonal cycle at all stations.

2.5.3 Optimization scenarios for OCS

We also conducted three series of optimization experiments of surface fluxes each carried out with a different vegetation model (Table 3). We tested systematically five different scenarios:

- “OPTIM_H-Er”, where the marine, soil and vegetation fluxes are allowed to vary over a large range,
- “OPTIM_L-Er”, where the marine, soil and vegetation fluxes are allowed to vary over a narrow range,
- “OPTIM_Leaf_ONLY”, where only leaf fluxes are allowed to vary over a large range,
- “OPTIM_Soil_ONLY”, where only soil fluxes are allowed to vary over a large range,

-“OPTIM_Ocean_ONLY”, where only leaf fluxes are allowed to vary over a large range.

See Table 3 for details. All other fluxes (OCS oxidation by OH radicals, emissions from anoxic soils and wetlands, direct and indirect anthropogenic emissions, and emissions from biomass burning) were kept unchanged.

2.5.4 Data processing and analysis

OCS and CO₂ raw data from models and observations were processed to derive mean seasonal cycles and mean annual trends. For that, raw data were fitted with a function including a polynomial term (1st order) and 4 harmonics. The residuals of the functions were further smoothed in the Fourier space, using a low pass filter (cutoff frequency of 65 days) to define a so-called smoothed curve (function plus filtered residuals). The mean seasonal cycle is defined from the smoothed curve after subtraction of the polynomial term.

To allow for a precise analysis of the mismatches between simulated and observed OCS concentrations, the mean square error (MSE) was decomposed into 3 components (bias, phase and variance), as described in Kobayashi and Salam (2000), following:

$$MSE = (\langle X_i \rangle - \langle X_{i'} \rangle)^2 + (\sigma_i - \sigma_{i'})^2 + 2(\sigma_i * \sigma_{i'})(1 - r)^2 \quad (3)$$

where the meaning of the squared data bias is obvious, the second term indicates differences in the fast variability, and the lack of correlation r between X_i and $X_{i'}$ is a very simple estimator for phase errors.

3. Results

3.1 Surface fluxes

Figure 1 examines the spatial variations in the intensity of mean emissions and uptakes of OCS by the oceans and the terrestrial biosphere (soils and vegetation) for the months of January and July, as calculated from the new parameterizations presented above. The corresponding annual fluxes, spatially averaged over oceans and continents, can be found in Table 1.

3.1.1 Oceanic fluxes

Direct emissions

Following the standard run defined by Launois et al. (2014), oceans emit a total of 813 GgS on an annual basis (Table 1). The seasonality of fluxes in the mid and high latitudes of both hemispheres is essentially controlled by sea surface OCS photoproduction and hydrolysis. Winter fluxes are slightly negative (oceans take up OCS from the atmosphere, Fig. 1, upper row), whereas summer fluxes are largely positive (they range between 3 and 10 pmol m² s⁻¹). In the tropical regions (30°S-30°N), the annual total fluxes are important (45% of OCS emissions) and rather invariant (6 to 8 pmol m² s⁻¹). In this case, the major controlling factors are light and sea surface temperature (SST) through SST-mediated dark production of OCS (Launois et al., 2014). Note the presence of an OCS emission “hot spot” off the coasts of Somalia in July (up to 25 pmol m² s⁻¹), a feature linked to intense upwelling simulated by the NEMO-PISCES model on which our marine emission maps rely on. Overall, our simulations show direct oceanic emissions to be about 20 times larger than Kettle et al. (2002)’s and are roughly comparable to Berry et al. (2013)’s estimates

obtained by inverse optimization (Table 1).

Indirect emissions

On a yearly and global basis, the oceans are also a net source of DMS and CS₂ to the atmosphere. In NEMO-PISCES, 133 GgS are indirectly injected into the atmosphere on an annual basis from DMS, assuming that 0.7% of the total emissions are converted into OCS. This estimate and that of Kettle et al. (2002) are in good agreement. Global maps of OCS emissions from DMS atmospheric oxidation for the months of January and July are provided in the supplementary material (Fig. A1). Most of the OCS indirect emissions occur at high latitudes in the Southern Hemisphere, regions where the amplitude of the seasonal cycle is also the most important, with seasonal emissions varying between 4 and 7 GgS per month (Fig. A1). Ocean fluxes of CS₂ rely on those of Kettle et al. (2002), since they are not parameterized in NEMO-PISCES. Globally, CS₂ indirectly brings 81 GgS yr⁻¹ of OCS to the atmosphere, as 87% of the CS₂ is assumed to be oxidized into OCS. CS₂ fluxes are mostly emitted in tropical regions, but again present a larger seasonal amplitude in the extra-tropical regions than over the tropics.

3.1.2 Soil fluxes

As described in the method section (§2.1.3), oxic soils are a sink and anoxic soils a source of this gas, respectively. Global maps of OCS exchanges between soils and the atmosphere are shown in Fig. 1 (middle row) for the months of January and July.

Oxic soil uptake of OCS

Using Morfopoulos et al. (2012)'s H₂ deposition velocities and 0.75 as the ratio between the deposition velocities of OCS and H₂ (our standard case), the resulting simulated uptakes of OCS by oxic soils range between 0 and 15 pmol m² s⁻¹ (Fig. 1) and account for a global annual uptake of 510 GgS (Table 1). This uptake is about three times larger than the soil uptake modeled by Kettle et al. (2002) and 40% larger than the one reported by Berry et al. (2013). The sensitivity of monthly uptake rates to the choice of contrasted uptake scenarios is evaluated in Fig. A2, at the global scale and by large bands of latitude. The largest total uptake of OCS by oxic soils is obtained using the “TEST_SOIL_MORF_1:1” scenario (700 GgS yr⁻¹, with a ratio of OCS to H₂ deposition velocity of 1). In this case, the extra-tropical areas of the northern and southern hemispheres each account for 30% of total uptake, and the remaining is taken up by tropical regions. The smallest total uptake of OCS by oxic soils is obtained using the “TEST_SOIL_BOUSQ_0.5:1” scenario (330 GgS yr⁻¹). In this latter case, the extra-tropical areas of the Northern and Southern Hemispheres, and the tropical regions account for 53%, 29% and 18 % of the total uptake, respectively. Whatever the magnitude of the ratio between deposition velocities is, the seasonal variations are more important in the extra-tropical areas of the Northern Hemisphere than elsewhere, and they differ between models of H₂ deposition rates (“TEST_SOIL_BOUSQ” vs “TEST_SOIL_MORF”). Indeed, in “TEST_SOIL_BOUSQ” the OCS sink culminates in spring whereas maximum uptake rates are seen in summer in “TEST_SOIL_MORF”.

Anoxic soil fluxes

The emissions from anoxic soils, parameterized as described in §2.5, mainly take place in the northernmost regions (above 60°N), where fluxes up to 12.5 pmol m² s⁻¹ were simulated (Fig. 1). Total emissions are estimated to be 101 GgS on an annual basis (Table 2). OCS emissions by peatlands can turn the extra-tropical regions of the Northern Hemisphere into a net source of OCS in late autumn and winter.

Net soil fluxes

Overall, at a global scale, soils contribute as a net sink of OCS. In the Northern Hemisphere our estimated sink is lower than Kettle et al. (2002)'s and Berry et al. (2013)'s where the OCS emissions by anoxic soils were not taken into consideration. Using the “TEST_SOIL_BOUSQ_1:1” configuration, the simulated fluxes vary between +1 and -15 GgS per month in the Northern Hemisphere (Fig. A2), while they range between +3 and -8 GgS per month using “TEST_SOIL_MORF_1:1”. In the Tropics, the simulated fluxes also display large variations (between -2 and -8 GgS with “TEST_SOIL_MORF_1:1”, between -11 and -14 GgS per month with “TEST_SOIL_BOUSQ_1:1”). The same configurations lead to variations respectively between -3 and -12 GgS per month and between -7 and -11 GgS per month in the Southern Hemisphere.

At the global scale, the monthly fluxes of OCS vary between 0 and -28 GgS per month (using Bousquet et al., 2011) and between -15 and -28 GgS per month (using Morfopoulos et al., 2012). These large soil fluxes seasonal variations will significantly impact the simulated OCS atmospheric seasonal variations. We also notice that for all configurations, the largest amplitude of the OCS flux variations are found in the Northern Hemisphere.

3.1.3 Plant uptake

Global maps of OCS mean uptake by plants for the months of January and July, constructed from the GPP of the ORC model, are shown in Fig. 1 (lower row). On an annual basis, plants take up 1335 GgS (Table 1), which is a considerably larger sink than that modeled by Kettle et al. (2002) or Berry et al. (2013). Note that this number is strongly model-dependent as shown in Table 1 and Fig. A3. The differences between three models of GPP in terms of phase and amplitude of the seasonal variations are shown in Fig. A3, displayed by large latitudinal bands in the Northern Hemisphere. Because OCS uptake by plants is represented in our models as a linear function of GPP (Eq. 2), the phase and amplitude of the seasonal variations in OCS plant uptake and GPP have the same patterns.

The ORC model displays stronger OCS uptake than the other models, throughout the year and especially during the summer months (Fig. A3). In ORC, the extra-tropical regions of the Northern Hemisphere are responsible for this summer uptake and account for about a third of the total plant uptake. The uptake of OCS in tropical regions is roughly time-invariant and accounts for 45% of the total uptake. The remaining 20% is contributed by the extra-tropical regions of the Southern Hemisphere where the intensity of the summer maximum (about 35 GgS month⁻¹) is roughly a fourth of that occurring in the Northern Hemisphere. Fig. A3 reveals large differences in the amplitude of seasonal variations depending on which biospheric model is used to model the leaf uptake (the respective seasonal amplitudes are between 50 and 95 GgS per month for ORC and CLM4CN). Large differences in the modeled OCS level seasonal phase are also

noticed. Indeed, plant uptake culminates in late spring in CLM4CN while maximum uptake occurs later in the year in the other models (the time lag is about of two months).

3.1.4 Other sources and sinks, and global budgets

An OCS sink of about 100 GgS yr⁻¹, representing its photochemical oxidation by OH radicals, was implemented as described in the method section. The resulting total annual uptake is relatively evenly distributed as a function of latitude but shows larger seasonal variations at high latitudes than in the tropics (data not shown).

The direct and indirect anthropogenic fluxes were those assessed by Kettle et al. (2002), who estimated that 180 GgS are emitted on an annual basis, without strong seasonal variations. The anthropogenic fluxes of OCS are almost entirely emitted in Eastern Asia, Eastern Europe and the Eastern part of both Canada and the United States of America.

As described in the method section, the OCS emissions from biomass burning were arbitrarily scaled (from CO₂ emissions) to reach a total of 70 GgS yr⁻¹, to match the estimates of Nguyen et al. (1995). Tropical regions account for about 60% of total emissions, and tropical emissions are quite evenly distributed throughout the year. Elsewhere, the emissions vary seasonally, reaching their maximum in summer, and, on an annual basis, are smaller in the Southern than in the Northern Hemisphere.

Table 1 provides an overview of the magnitude of the sources and the sinks in the global budget of OCS, and of the total net flux. Global budgets are also compared between them. Only Kettle et al. (2002) and Berry et al. (2013) provided balanced budgets between sources and sinks, but it is worth reminding here that Berry et al. (2013) increased the marine emissions of Kettle et al. (2002) by 600 GgS yr⁻¹ for this purpose. Other budgets including ours are largely unbalanced, with sinks exceeding sources by hundreds of GgS yr⁻¹. The budget of Montzka et al. (2007) and the one we raised using ORC's GPPs are the most unbalanced (-776 and -566 GgS yr⁻¹, respectively).

3.2 Forward modeling of atmospheric OCS concentrations

In order to assess our current understanding of the biogeochemical cycle of OCS and its dynamics in the atmosphere, we transported surface fluxes with LMDz in a forward approach. Global monthly 3D fields of atmospheric OCS mixing ratios were generated and then compared with in situ observations gathered by the NOAA atmospheric network. Special attention has been paid to the annual, seasonal and latitudinal variations of this gas.

3.2.1. Annual trends

Mauna Loa (MLO) is a mid-latitudinal background station in the middle of the tropical Pacific Ocean (20°N, altitude 3500 m) which integrates the contribution of the surface fluxes from the entire Northern Hemisphere (Conway et al., 1994). Figure 2 compares the simulated monthly mean atmospheric OCS concentrations (using the “STD_ORC” configuration for surface fluxes (Table 3)) with the observations at MLO and with other simulations (Kettle et al. (2002), “STD_LPJ” , and “STD_CLM4CN” configurations of surface fluxes

(Table 3)).

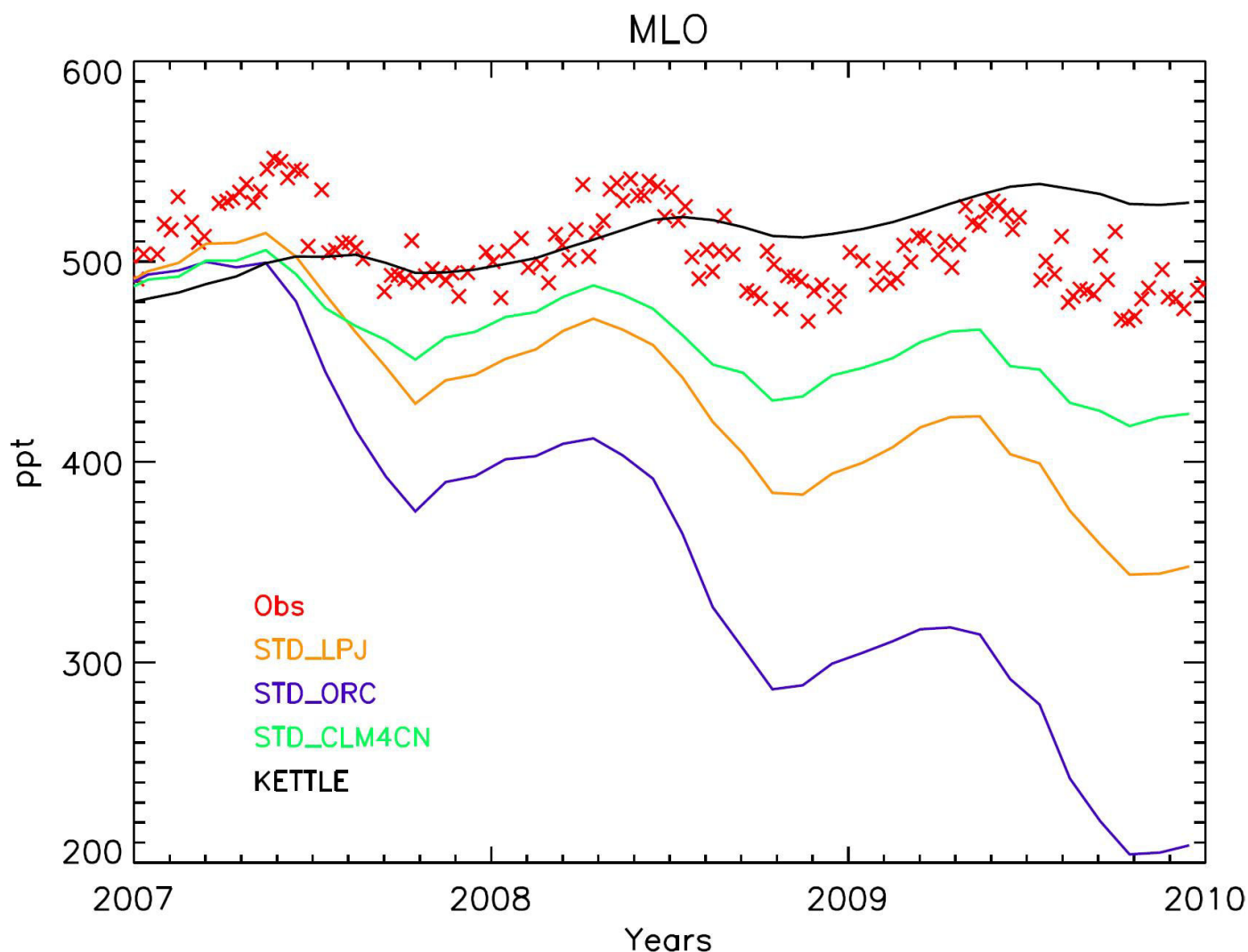


Figure 2: Annual variations of OCS monthly mean mixing ratios (in ppt), simulated and monitored at Mauna Loa. Simulations with the LMDz model use the “STD_ORC”, “STD_LPJ” and “STD_CLM4CN” configurations described in Table 1. Data derived solely from Kettle et al. (2002)’s surface fluxes are shown in black solid line. Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007).

Our three standard simulations are based on strongly unbalanced budgets (Table 1). Consequently, those simulations show negative annual trends (23 to 70 ppt yr⁻¹), a pattern inconsistent with observations. Since Kettle et al. (2002) proposed an OCS budget roughly balanced (the difference between sources and sinks is in fact slightly positive), the OCS atmospheric levels show a small positive annual trend. However, the amplitude of the seasonal variations using Kettle et al. (2002) is too small when compared with the observations.

The situation at South Pole (SPO) resembles that at MLO in terms of annual trends (Fig. 3). This is again a consequence of the use of unbalanced budgets. We also explored the impact of oceanic emissions of OCS on the annual trend at MLO and SPO via sensitivity tests where the marine fluxes were increased or decreased

by 30% (TEST_OCE_+30 and TEST_OCE_-30, resp.; Fig. 3). The importance of the oceanic emissions of OCS in the global budget is confirmed since a 30% increase in oceanic fluxes markedly reduces the negative annual trend at both stations.

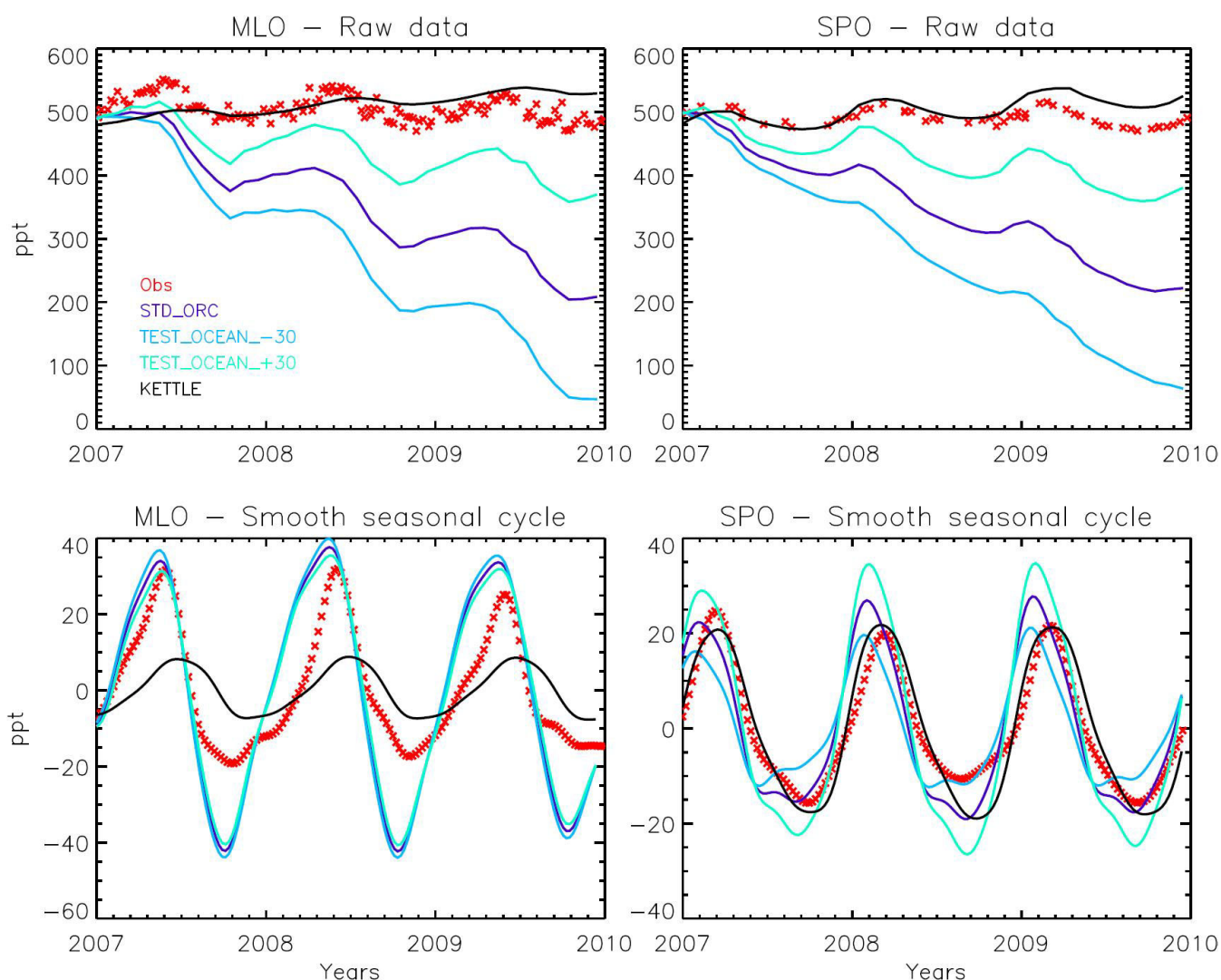


Figure 3: Sensitivity tests performed using the “TEST_Ocean_±30” setup of surface fluxes (Table 1) to simulate the annual variations of OCS monthly mean mixing ratios (upper panels) simulated and monitored at Mauna Loa (left column) and South Pole (right column), and the smoothed seasonal variations obtained after removing the annual trends (lower panels). The simulations based solely on Kettle et al. (2002)’s surface fluxes are shown in black solid line. Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007).

As described above, the uptake of OCS by oxalic soils is proportional to the deposition velocity of H_2 and to the ratio between OCS and H_2 deposition velocities (assumed to be equal to 0.75 in the standard run named “STD_ORC”, Table 3). The impact of the oxalic soils on the annual trend is explored at MLO via a series of four sensitivity tests (Fig. 4, left panel). Results show that the annual trend is more affected by changes in v_{OCS}/v_{H_2} ratios than by changes in the way H_2 deposition velocities have been estimated. Indeed, the difference in annual trend is smaller than 10 ppt yr^{-1} between the “TEST_SOIL_MORF” and “TEST_SOIL_BOUQ” simulations, whereas it is about 25 ppt yr^{-1} between the respective “1:1” and “0.5:1”

simulations. Note that neither changes in the marine emissions nor changes in OCS uptake by oxalic soils can individually compensate for the strong negative trend imposed by the vegetation sink of the ORC model.

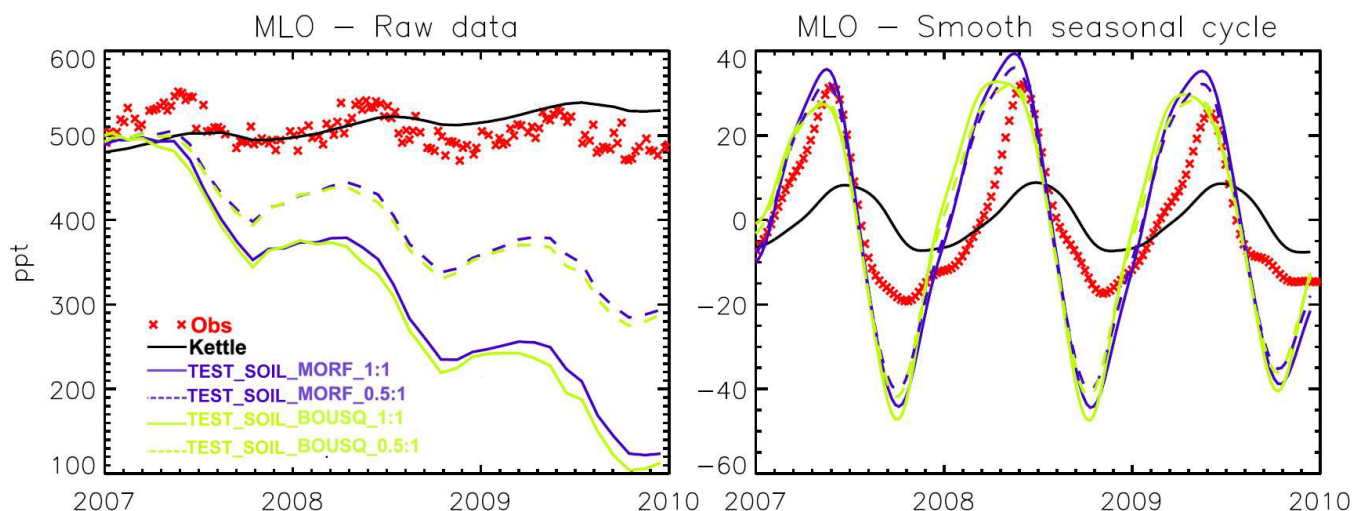


Figure 4: Sensitivity tests performed using the “TEST_Soil_MORF_0.5:1”, “TEST_Soil_MORF_1:1”, “TEST_Soil_BOUSQ_0.5:1” and “TEST_Soil_BOUSQ_1:1” setups of surface fluxes (Table 1) to simulate annual variations of OCS monthly mean mixing ratios (left panel) and smoothed seasonal variations obtained after removing the annual trends (right panel), at Mauna Loa. The simulations based solely on Kettle et al. (2002)’s surface fluxes are shown in black solid line. Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007).

3.2.2 Phase and amplitude of seasonal variations

Detrended and smoothed curves are used to investigate the differences in terms of phase and amplitude of seasonal variations between a series of simulations at the position of the SPO, MLO and Alert (ALT) stations. ALT helps exploring the influence of boreal and temperate ecosystems of the Northern Hemisphere on the biogeochemical cycle of OCS. Figure 5 (right panels) compares the seasonality of OCS air concentrations between 4 different simulations and the observations, while data shown in the right panel of Fig. 3 and Fig. 4 aim at characterizing the sensitivity of seasonal variations to changes solely in marine emissions and in the soil sink, respectively.

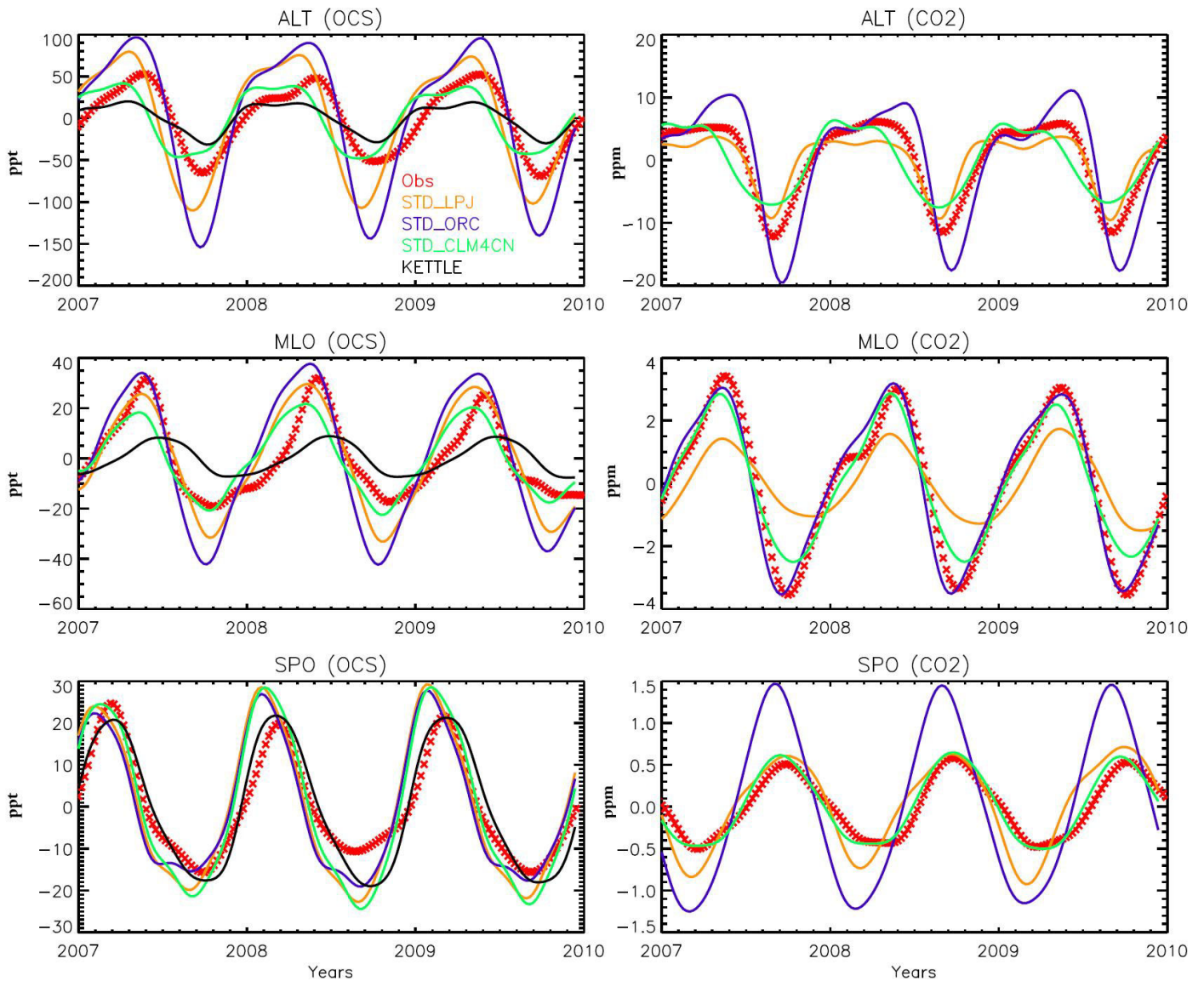


Figure 5: Smoothed seasonal cycles of OCS (left column) and CO₂ (right column) monthly mean mixing ratios, simulated at ALT, MLO and SPO, and obtained after removing the annual trends. Simulations obtained with the LMDz model using the “STD_ORC”, “STD_CLM4CN”, “STD_LPJ” setups (Table 1). Data derived solely from Kettle et al. (2002)’s surface fluxes are shown in black solid line. Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007).

The ORC model (but to a lesser extent LPJ too) displays the highest seasonal amplitudes both at ALT and MLO (about 250 and 80 ppt, respectively) which are unrealistically high as compared with observations (100 ppt and 55 ppt respectively, Fig. 5). However, ORC is more in phase with observations than the other simulations, especially at ALT. The simulation based on Kettle et al. (2002)’s data exhibits amplitudes which are unrealistically low and not in phase with the observations at ALT and MLO. At ALT, CLM4CN simulates the right amplitudes but incorrectly represents the phase. This model provides a better representation of the phase of the OCS cycle at MLO but leads to a 10% underestimation of the OCS seasonal amplitude. At SPO, on the contrary, the simulation based on Kettle et al. (2002)’s data and the observations fit very well both in terms of seasonal amplitude and of phase. Other models simulate slightly

larger amplitudes (+ 10-15 ppt relative to observations) and a slight shift in the OCS maximum in austral summer.

At MLO, the phase and the amplitude of the seasonal variations are quasi unaffected by changes in marine emissions (Fig. 3) and changes in oxic soils uptake (Fig. 4). At SPO, the amplitude of the seasonal variations is clearly modulated by changes in marine emissions of OCS (Fig. 3): a 30% increase of the ocean flux leads to about a 10 % increase in amplitude of the seasonal variations.

A last experiment was carried out to specifically address the constraints that air-plant exchanges put on the seasonality of OCS. This was done by comparing our standard runs (STD_ORC, STD_LPJ and STD_CLM4CN) with runs where only the uptake of OCS by plants was transported by the LMDz model. Figure 6 shows that the amplitude and the phase of the seasonal variations at ALT and MLO are both determined by the loss of OCS to vegetation, the other components having a much lower contribution and cancelling out (not shown). On the other hand, plants do not control at all the seasonality at SPO.

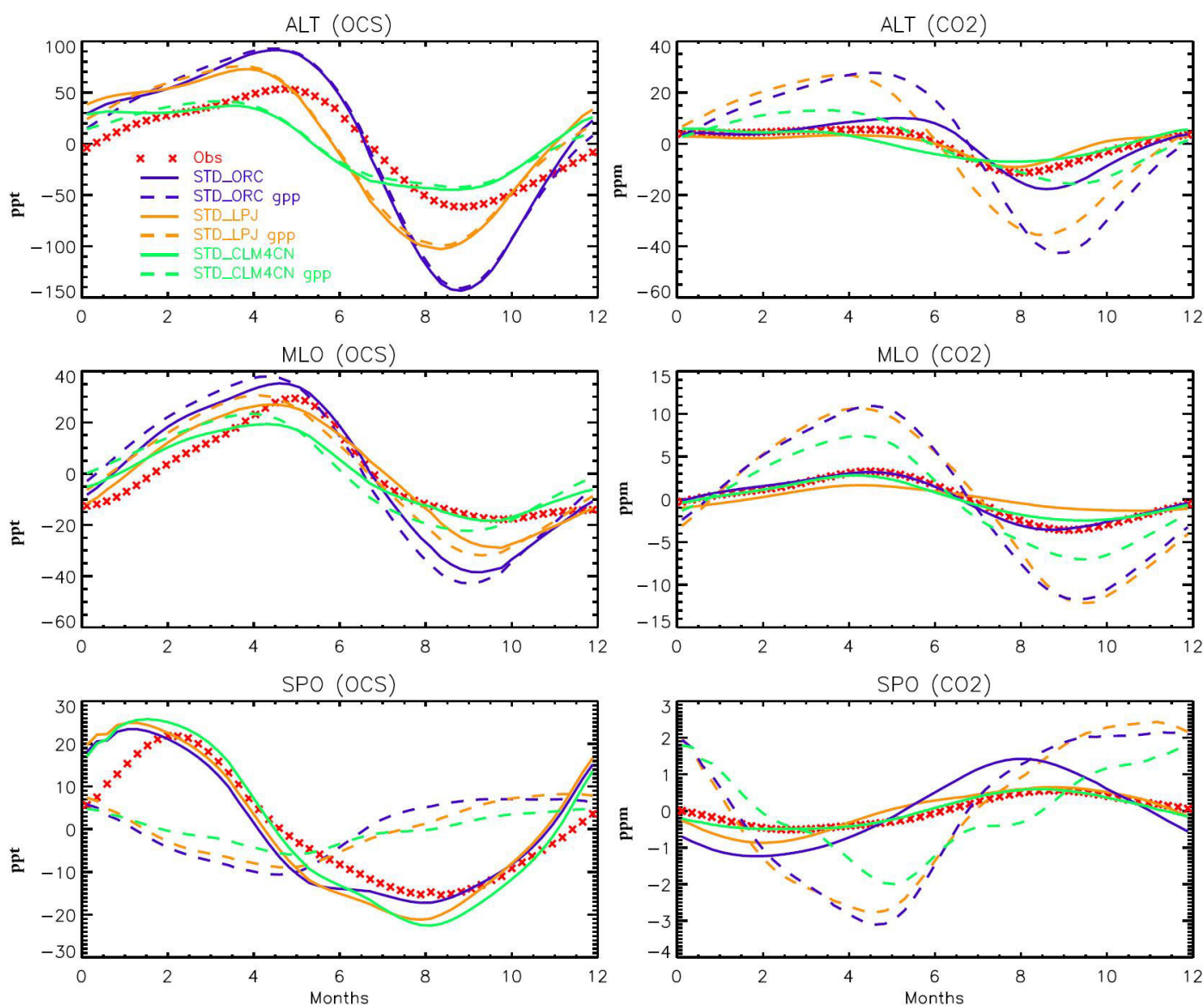


Figure 6: Average smoothed seasonal cycles of OCS (left column) and CO₂ (right column) monthly mean mixing ratios, simulated at ALT, MLO and SPO, and obtained after removing the annual trends. OCS cycles simulated with the LMDz model using the “STD_ORC”, “STD_LPJ” and “STD_CLM4CN” setups (Table

1). The dashed lines represent the smoothed seasonal cycles of the OCS (left column) and CO₂ (right column) monthly mean mixing ratios when only the contribution of the leaf OCS uptake (resp. the GPPs) of the three vegetation models are used in the LMDz transport model (“ORC gpp”, “CLM4CN gpp” and “LPJ gpp”). Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007).

3.2.3 Annual mean concentrations of OCS: North-South gradients

Annual mean mixing ratios for the 10 stations of the NOAA monitoring network, plotted as a function of latitude, are shown in Fig. 7.

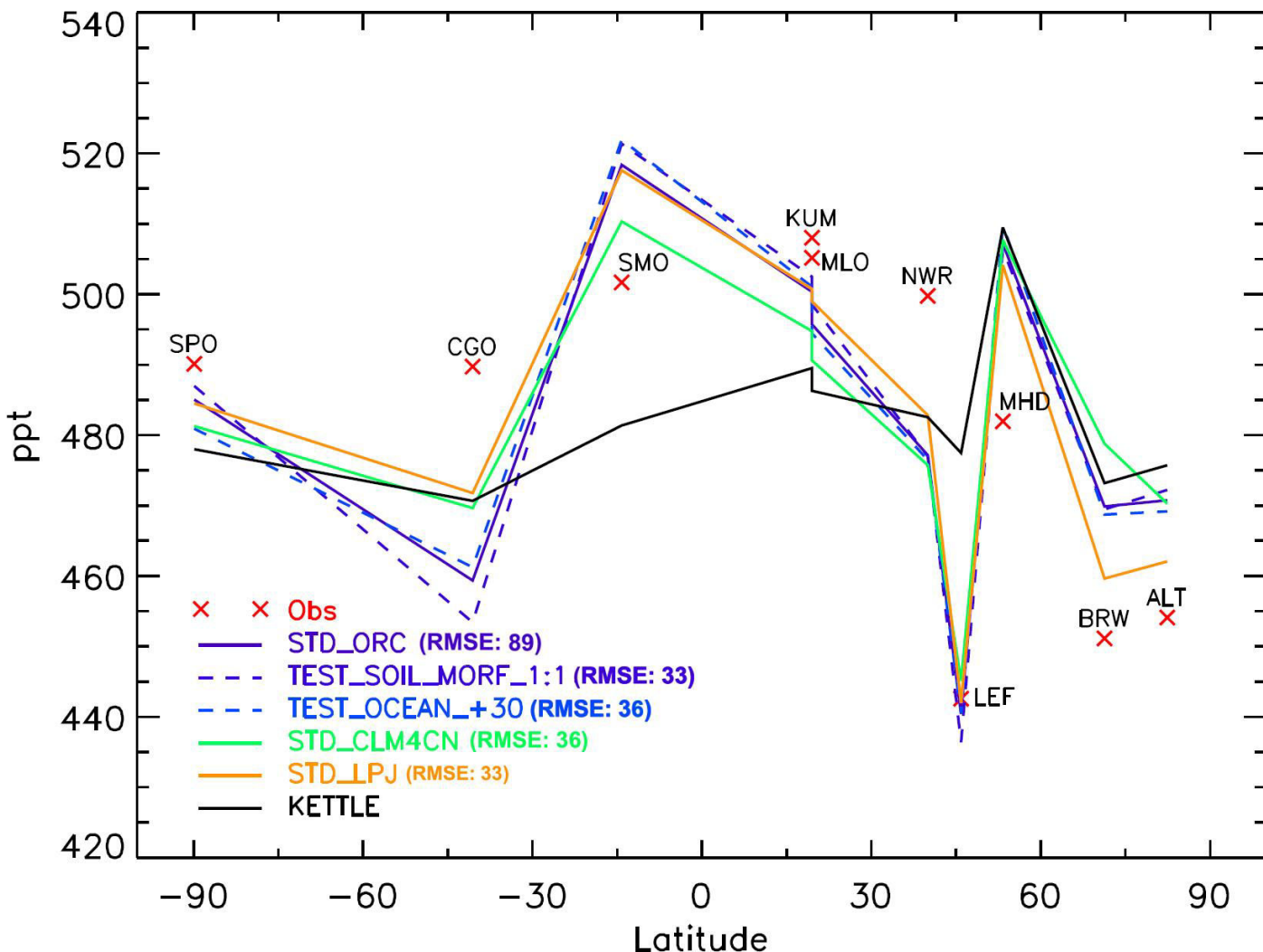


Figure 7: Differences in OCS annual mean mixing ratios between 10 stations of the NOAA monitoring network, plotted as a function of latitude, for observations (red crosses surmounted by station acronyms) and simulations (no symbol). Simulations obtained with the LMDz model using the “STD_ORC”, “STD_CLM4CN” and “STD_LPJ” setups (Table 1). Data derived solely from Kettle et al. (2002)’s surface fluxes are shown in black solid line. The sensitivity of latitudinal gradients to changes in soil uptake and ocean emissions (dashed colored lines) was investigated using the “TEST_Soil_MORF_1:1 +30%” and “TEST_Ocean_+30%” setups. Note that the global mean for each mixing ratio series has been set to the global mean of the observations.

Note that the simulated global mean OCS concentration (across all sites) has been rescaled to the observed

global mean, so that only the gradients between stations should be investigated. The main results from this diagnosis are:

- Our new OCS surface flux scenarios capture the main differences in annual mean concentration between stations with lower concentrations at continental stations in the Northern Hemisphere (LEF, BRW, ALT) than at background station like in the Southern Hemisphere (around 50 ppt lower),
- Observed differences between southern extra-tropical marine stations and tropical marine stations (higher concentration over the tropics by 10 ppt) are also represented by the different scenarios,
- Significant discrepancies still affect all scenarios, such as for instance, the difference between NWR and LEF, with simulated values around 25 to 30 ppt compared to observed ones around 60 ppt,
- There are small but significant differences between the three scenarios based on three different ecosystem models. For instance, between CGO and SMO, although all models largely overestimate the mean concentration gradient, using CLM4CN reduces it by nearly 20 ppt compared to ORC. The difference between South Pole (SPO) and Cape Grim (CGO) is also much larger in ORC than in LPJ or CLM4CN, while the observations show no differences. Similarly, CLM4CN leads to a decrease in the annual mean concentration between Point Barrow (BRW) and Alert (ALT) while the two others models lead to an increase, in line with the observations,
- Note that the simulation based on Kettle et al. (2002)'s fluxes shows much smaller annual mean gradients across stations than our three scenarios, whereas the OCS network recorded lower levels of OCS in the extra tropical Northern Hemisphere (LEF, BRW and ALT exhibit mean levels lower than 460 ppt). This first OCS global budget especially misses the larger tropical mixing ratios (25°S-25°N). The better match with the observed gradients is partly allowed with our new flux scenarios thanks to the re-estimated high oceanic emissions in the tropical regions.

Two sensitivity tests have been conducted, where ocean emission and soil uptake were increased by 30% (TEST_OCEAN_+30 and TEST_SOIL_MORF_1:1, respectively). We note that soil or ocean flux modifications have little influence on the resulting atmospheric mixing ratios when compared with the “STD_ORC” run (Fig. 7, dotted and dashed lines). They only affect significantly the gradients in the southern extra-tropical region (7 ppt change in the gradient between CGO and SPO, between the “STD_ORC” and the “TEST_SOIL_MORF_1:1” simulations).

3.3 Optimization of surface OCS fluxes

Here we present the result of the optimizations, described in the method section (§ 2.5). The principle is to scale each surface flux component in order to obtain the best fit to the atmospheric OCS concentrations (raw data). The main objective is to investigate whether the optimization of the three scenarios, based on the three ecosystem models, can match the observed temporal and spatial OCS variations and can highlight corrections on the GPP that would be needed to improve the representation of the OCS atmospheric levels.

Table 2 summarizes the initial and the optimized values of the surface fluxes, for the different optimization

configurations. Note that in the standard cases (“OPTIM_H-Er” configuration), a large range of variations (i.e. +/-30% changes in individual surface fluxes), along with large prior error (see Table 3).

3.3.1 Optimization of the annual trends

The OCS monthly mean concentrations (raw data) simulated with the optimized surface fluxes (using “OPTIM_H-Er” scenarios) are shown in Fig. 8.

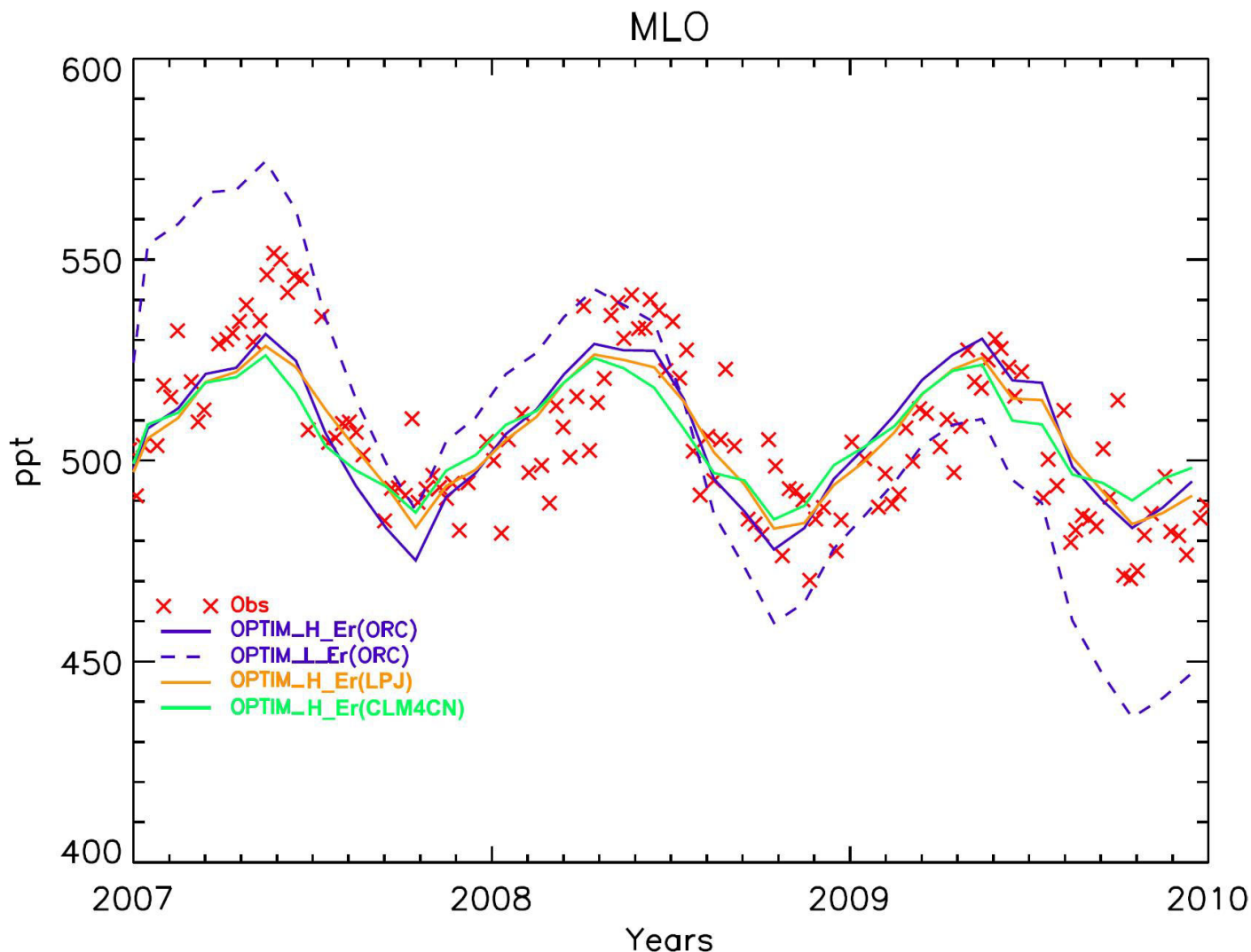


Figure 8: Annual variations of OCS monthly mean mixing ratios (in ppt), optimized and monitored at Mauna Loa. Simulations obtained with the LMDz model using the “OPTIM_H-Er” setup (Table 1) applied to ORC, NCAR-CLM4 and LPJ models. Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007). A sensitivity test was carried out using ORC and the “OPTIM_L-Er” setup (dashed blue line).

The simulated annual trends (displayed over 3 years only) have been significantly reduced (compare Fig. 8 and Fig. 2). Hence, the allowed range of variation for the surface fluxes is sufficiently large to yield equilibrated global budgets after optimization, as suggested by the observations (see the last line of Table 2). This is especially true for ORC (-566 GgS yr^{-1} before optimization, -6 GgS yr^{-1} after optimization). When the allowed range of variation for all flux scalars and their prior uncertainty are reduced (i.e. low error case, “OPTIM_L-Er”), a negative trend of about 30 ppt yr^{-1} remains with ORC (Fig. 8). This “OPTIM_L-Er”

configuration could be thought as a case where the values of k_{LRU} (for OCS leaf uptake) would be well constrained as well as the fluxes controlled by soil, ocean and anthropogenic processes. In this theoretical case, the mismatch between the simulated and observed annual trend for ORC would suggest i) the determinant role played by the vegetation sink in the OCS global atmospheric budget and ii) that the leaf uptake of OCS is too large when using ORC, highlighting a too large global annual GPP flux.

3.3.2 Optimization of the amplitude of the seasonal variations

Figure 9 shows the OCS mean seasonal cycles at the stations of the NOAA-ESRL network, before and after optimization, using the three DGVMs.

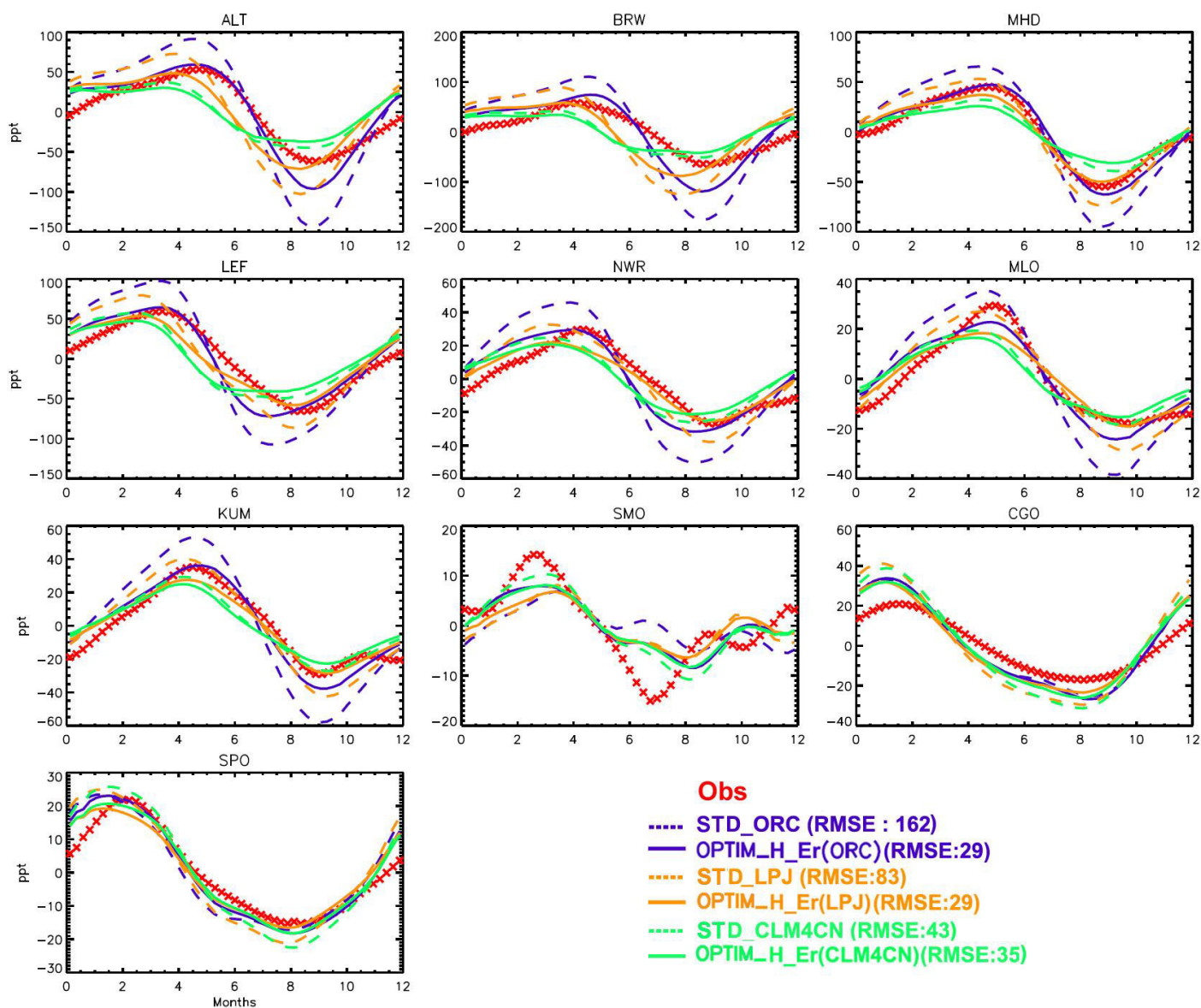


Figure 9: Smoothed seasonal cycles of OCS monthly mean mixing ratios, simulated at 10 stations of the NOAA monitoring network, and obtained after removing the annual trends. Forward simulations with the LMDz model use surface fluxes from the “STD_ORC”, “STD_CLM4CN” and “STD_LPJ” setups (dashed lines). The “OPTIM_H-Er” setup (Table 1) was used in the optimizations (solid lines). Observations (red crosses) are from NOAA-ESRL global monitoring network (Montzka et al., 2007). Global root mean square errors (RMSE) are given in the legend.

The optimization of the surface fluxes significantly reduces the differences between simulations and observations in terms of seasonal amplitude at most stations. The global RMSE for the three different DGVMs, computed from the monthly mean seasonal cycle, was reduced from 162 (resp. 83) to 29 (resp. 29) ppt for ORC (resp. LPJ) and from 43 to 35 ppt for CLM4CN. Although all optimizations lead to a significant improvement of the amplitude of the OCS cycle, differences between the three models are highlighted:

- With the ORC model, the standard optimization (“OPTIM_H-Er” configuration) strongly reduces the amplitude of the simulated OCS seasonal cycle at all stations of the Northern Hemisphere and especially at high latitudes (e.g. at ALT it decreases from 225 ppt to 140 ppt). The optimized amplitudes are more consistent with the observed ones but are still slightly too large at high latitudes (140 versus 100 ppt at ALT). At MLO, the amplitude of the OCS levels is reduced from 80 to 45 ppt, a value slightly lower than the observations (50 ppt). We note that scaling the surface fluxes through the optimization leads to negligible modifications of the phase of the simulated OCS concentrations.
- With the LPJ model, the optimization of the surface fluxes leads to a reduction of the sinks and sources, which translates into a reduction of the simulated amplitude of the OCS annual cycle. The optimized fluxes lead to the best representation of the amplitude of the OCS annual cycle at temperate latitudes compared with the observations. However, the optimization does not improve the phase of the atmospheric OCS signal with therefore the same caveat at northern stations as for the prior, i.e. a phase shift reaching nearly 2 months at ALT and BRW (earlier maximum and minimum).
- With CLM4CN configuration, the optimization does not improve significantly the mean seasonal cycle, with prior and posterior amplitudes that are too small at high northern sites compared to the observations (resp. reaching 60% and 75% of the yearly amplitude observed at ALT and MLO). The phase is also not changed and most discrepancies noticed above (section 3.2.2) remain: advance of the maximum and minimum even larger than for LPJ (more than 2 months at BRW).

Overall, the above improvements are met with significant changes in the fluxes: the total sink is decreased in all optimization results, whichever GPP is used to model the leaf uptake of OCS. The average value (between models) has been reduced from 1721 GgS yr⁻¹ in the prior simulation to 1280 GgS yr⁻¹ after optimization, which represents a reduction of 26%. The source flux estimates were also reduced by 8% in average, from 1379 GgS yr⁻¹ in the prior simulation to 1270 GgS yr⁻¹ after the optimization. The new simulated total budget is quasi balanced (-4 to -17 GgS yr⁻¹).

We note that the sink flux reduction is mostly driven by a constant reduction of 30% of our soil uptake of OCS, therefore always reaching its minimal allowed value. The leaf uptake of OCS is also reduced up to the limit when starting with the GPP from the LPJ and the ORC models. On average, vegetation and soil optimized uptakes are respectively converging around 840 ±329 and 335 ±21 GgS yr⁻¹ (where the uncertainty is defined as one sigma of the prior flux range) (Table 2).

The optimization procedure also reduced the other sources (-30% for anoxic soils and -10% for

anthropogenic emissions).

Our three final sets of optimized fluxes (Table 2) confirm that i) large direct emissions of OCS by ocean in the tropical regions, with global annual mean around 845 GgS yr⁻¹ (after optimization) and ii) vegetation and soil uptakes respectively around 840 and 330 GgS yr⁻¹ (Table 2) would be required to fit the main temporal and spatial variations of atmospheric OCS. These new estimates are in the upper range of previously published global budgets (Table 1).

3.3.3 Optimization of the annual means

Figure 10 presents the prior and optimized annual mean OCS mixing ratios at all stations as a function of the latitude.

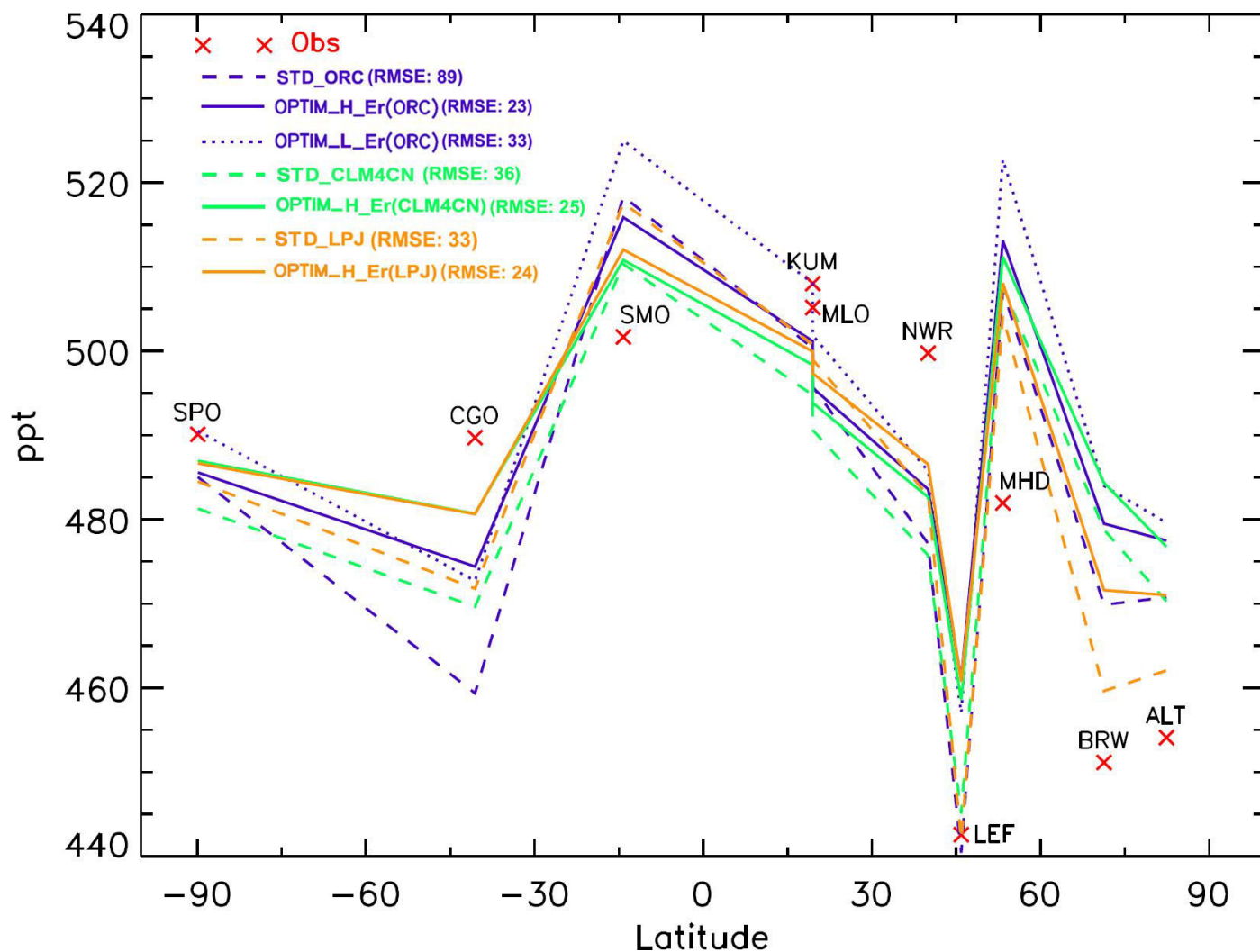


Figure 10: Differences in OCS annual mean mixing ratios between 10 stations of the NOAA monitoring network, plotted as a function of latitude, for observations (red crosses surmounted by station acronyms) and simulations (no symbol, forward approach (colored dashed lines), inverse approach (colored solid lines)). Forward simulations with the LMDz model use the “STD_ORC”, “STD_CLM4CN” and “STD_LPJ” setups (dashed lines). The “OPTIM_H-Er” setup (Table 1) was used in the optimizations (solid lines). A sensitivity test was carried out using ORC and the “OPTIM_L-Er” setup (blue dotted line). Note that the global mean for each mixing ratio series has been set to the global mean of the observations.

The improvements, through the optimization, are summarized with the mean RMSE across all sites (see values in the legend). Posterior RMSEs are similar between the three scenarios (around 24) and the reduction between the prior and the posterior values are equivalent to 74%, 31% and 27% for ORC, CLM4CN and LPJ respectively. Note that such improvement is much smaller than for the seasonal cycle where RMSE decreases by 82/19/65 %, respectively (see Fig. 9). The large reduction on average for the soil and leaf uptakes through the optimization scheme (see summary in Table 2) thus help reducing the spatial gradients between stations. For example, the simulated difference between SPO and CGO stations in the Southern Hemisphere drops from 10-25 ppt to 2-10 ppt in closer agreement with the observations (around 1 ppt).

4 Discussion

Although our revised OCS budgets provide a relatively good agreement with the observed temporal and spatial gradients recorded at NOAA stations (using the LMDz transport model), remaining biases exist. These biases will be first discussed to highlight potential errors in the OCS leaf, soil and ocean surface fluxes. In a second step, we will review and discuss the constraint brought by OCS on the GPP of the three tested DGVMs, when the information from both OCS and CO₂ tracers are combined.

4.1 Simulated atmospheric OCS concentrations: remaining biases

The standard optimizations (“OPTIM_H-Er”) using the three DGVMs provide an equilibrated atmospheric budget, with fluxes for the three most important OCS surface processes converging to similar values (Table 2). Global leaf and soil annual uptake decrease to values around 840 and 330 GgS yr⁻¹ respectively, while the ocean flux remains roughly unchanged at 764 GgS yr⁻¹ on average across all simulations. These values are much larger than those proposed initially by Kettle et al. (2002) and relatively close to the recent budget of Berry et al. (2013). Large gross surface fluxes are needed to simulate the observed seasonal peak to peak amplitude at mid/high latitudes of the Northern Hemisphere (around 120 ppt), as highlighted by the optimizations. Note that the study of Berry et al. (2013) further emphasizes the need of large land surface uptake (leaf and soil) to simulate the observed vertical profiles over vegetated areas (especially the observed drawdown of OCS concentrations in boundary layers; see their Fig. 9). On average our ensemble of tests highlight for all three scenarios that i) uptake through leaves (following GPP) controls the atmospheric seasonal cycle and ii) uptake by oxic soils, although the second largest sink, has a limited impact on the atmospheric OCS seasonal cycle.

We summarize below the performances of different optimization scenarios (based on the three DGVMs) and highlight the remaining discrepancies in terms of simulated trend, amplitude and phase of the seasonal cycle. Figure 11 displays the observed minus modeled trend at MLO (first row), the mean square error (MSE) decomposition (phase, bias and variance; see §2.5, Eq. (3)) obtained from the detrended concentrations at ALT and MLO (2nd and 3rd row) and the amplitude of the seasonal cycle at ALT and MLO (last two rows).

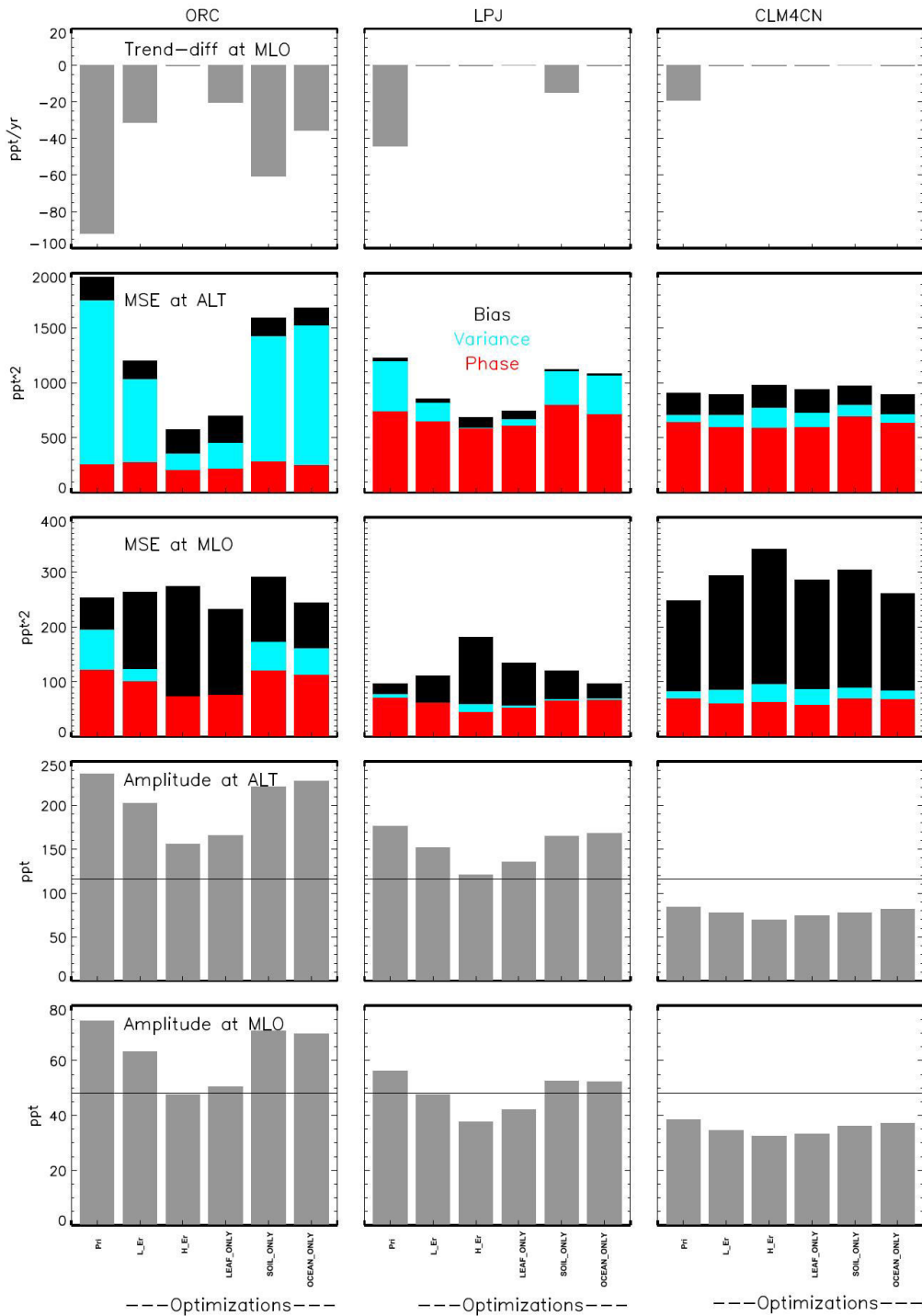


Figure 11: Upper row: differences in annual trends (in ppt yr⁻¹) between simulated monthly mean OCS mixing ratios and measurements, at Mauna Loa. Second and third rows: analysis of smoothed seasonal cycles in simulations and observations (at Alert and Mauna Loa, respectively), and calculation of the mean square error (MSE, in ppt²) decomposed into 3 components (bias, phase and variance, as described in Kobayashi and Salam (2000)). Fourth and fifth rows: specific analysis of the amplitude of simulated smoothed seasonal cycles, at Alert and Mauna Loa respectively. The bar plots compare the forward approach (“Pri” using the “STD_ORC”, “STD_LPJ” or “STD_CLM4CN” setups) to the optimization runs (using the “OPTIM_H_Er”, “OPTIM_L_Er”, “OPTIM_Leaf_ONLY”, “OPTIM_Soil_ONLY” and “OPTIM_Ocean_ONLY” setups (Table 1)).

The results from several optimization scenarios (based on the three DGVMs) are displayed including prior fluxes (“Pri”), optimized fluxes with high and low uncertainties (“OPTIM_H-Er” and “OPTIM_L-Er”), and three tests where only the leaf, soil or ocean component are optimized (the other components being fixed).

4.1.1 Atmospheric trend

As shown in Fig. 11, the optimization successfully allowed for corrections on the annual trends, for most scenario. General features are:

- For ORC, the initial large negative trend can be corrected only if the leaf uptake is decreased by 30%, which is not possible in the L-Er test. This suggests that LRUs provided by Seibt et al. (2010) could be overestimated and would support using lower LRUs, such as published in other studies (Sandoval-Soto et al., 2005; Stimler et al., 2012, Berkelhammer et al., 2013). Lower LRU values also correspond to the case in Seibt et al. (2010) where the internal conductance is set as the major limitation in the diffusional pathway of OCS (global LRU equals 2.08 on average with this assumption, instead of 2.8 as used in the present paper). Several studies have focused on estimating the relative uptake of OCS compared to CO₂ by the leaves. However, some studies have shown that OCS-to-GPP uptake ratio could be plant-specific (Sandoval-Soto et al., 2005, Campbell et al., 2008; Seibt et al., 2010; Stimler et al., 2012; Berkelhammer et al., 2013) and even, under certain conditions, that some plants can release some of the absorbed OCS (Xu et al., 2002; Geng et al., 2006; White et al., 2010). Therefore, recent estimates of the vegetation uptake are still largely uncertain and differ by up to a factor of six (Xu et al., 2002; Kettle et al., 2002; Sandoval-Soto et al., 2005; Berry et al., 2013).
- Optimizing only one component is usually enough to correct the trend, except for ORC, pointing out again the possible too large leaf uptake which might be due to over-estimated LRU or too large GPP.

4.1.2 Phase of the atmospheric seasonal cycles

We hereby refer to the phase component of the MSE decomposition to analyze the phase mismatches between simulated and observed OCS concentrations. General features are:

- On average, only small changes are observed at most sites between prior and the different posterior estimates (only shown for MLO and ALT, Fig. 11, 2nd and 3rd rows). A 35% reduction of the phase error is noticed at MLO for ORC and also a 25% improvement for LPJ.
- These small phase changes arise because only a global annual scalar for each flux component is optimized.
- On average, ORC provides, after optimization, the best phase agreement with the observations at high latitude stations of the Northern Hemisphere (shown for ALT); At MLO the optimized results are closer between the 3 models, although LPJ and CLM4CN provide slightly better matches with the observations (51 and 41 ppt² error respectively, versus 70 ppt² for ORC).
- Most changes are due to the optimization of the leaf uptake, while “OPTIM_SOIL_ONLY” and “OPTIM_OCEAN_ONLY” configurations do not allow for any significant phase improvement.

- Further improvement of the phase should account for potential variations of LRU through the season, or possible important soil deposition velocity changes through the season, as mentioned in the recent paper by Maseyk et al. (2014). This could be achieved with an optimization of the monthly flux of each component.

4.1.3 Amplitude of the atmospheric seasonal cycles:

The diagnosis of the amplitude of the simulated atmospheric OCS levels correspond to the last two rows of Fig 11, but is also partly revealed by the variance term of the MSE decomposition. Main features are:

- The improvement compared with the prior is mainly induced by the optimization of the OCS leaf uptake.
- Smaller or negligible changes are noticed at ALT and MLO stations when only the ocean fluxes are optimized (“OPTIM_OCEAN_ONLY” configuration), but significant improvements can be seen at southernmost stations (10% variance error correction, not shown).
- When only the soil uptake is optimized (“OPTIM_SOIL_ONLY” configuration), no improvement on the simulated amplitude is obtained.
- The amplitude is too large in the prior for ORC at both ALT and MLO and remains too large after optimization at ALT, suggesting that either LRU values or GPP fluxes are too large for high latitude ecosystems. LPJ provides the best compromise in terms of amplitude when we consider all stations. However, the optimization of only one global coefficient for each flux does not allow for corrections of local flux biases, which leads to over- and under-estimated amplitudes at different sites for both LPJ and ORC.
- For CLM4CN, the simulated amplitude is too small at most stations, and is not corrected through the optimization. This poor improvement is due to the initial phase mismatch that can not be corrected with the optimization of a global scaling factor.
- Finally, one should note that the amplitude of the atmospheric signal also depends on the transport model and potential vertical mixing errors. The LMDz version that is used is believed to have a too large mixing in the planetary boundary layer (PBL) (Patra et al., 2011, Locatelli et al., 2013) which would thus dampened the amplitude of the seasonal cycle.

4.1.4 Annual mean atmospheric spatial gradients:

We used the bias diagnosis from the MSE decomposition, which also accounts for any remaining trend mismatch, to analyze the annual mean gradients. As demonstrated by the results of the optimization of only one component (“OPTIM_XXX_ONLY” tests), all processes have similar impact on the annual mean OCS concentrations. However, the optimization scheme leads to a degradation of the bias error at MLO for the 3 models and the bias remains highly variable at other sites. The constraint imposed by the global mean on the simulation through the optimization scheme is not providing a significant correction. We should also note

that the overall fit at some stations can be decreased (see for instance CLM4CN at MLO, Fig. 11) when the optimized set of surface flux scalars lead to compensation by improvements at other sites.

4.2 Joint constraint of OCS and CO₂ cycles to correct the GPP seasonal cycle

Current interrogations are rising about a possible parallel optimization of OCS (influenced by photosynthesis and microbiological activity in the soil) and CO₂ (mostly influenced by photosynthesis and respiration) and the added information retrieved by using both tracers. We now analyze and discuss potential constraints on the GPP of each ecosystem model that could be derived from the results of the OCS simulations (direct and inverse) and of additional CO₂ simulations (see method § 2.5). Figure 5 and 6 display in the right columns the atmospheric CO₂ concentrations simulated with the net CO₂ ecosystem exchange ($NEE = GPP - Respiration$) from the three DGVMs used for the OCS scenarios (including also fossil fuel emissions and ocean fluxes). Figure 5 compares the smoothed temporal variations of the simulated CO₂ and OCS concentrations at three stations (ALT, MLO and SPO). For CO₂, all three models capture the observed seasonal cycle with nevertheless significant biases in terms of amplitude and/or phase, depending on the DGVM. As first described by Montzka et al. (2007), the OCS seasonal patterns are similar to CO₂, but with noticeable differences in the timing of the maximum and minimum. The largest difference is observed at SPO station with a phase shift of nearly 5 months between the two tracers. Additionally, Fig. 6 quantifies the contribution of the leaf uptake and of the GPP to the total simulated concentrations, for OCS and CO₂, respectively. In the Northern Hemisphere, the phase and amplitude of the OCS seasonal cycle is primarily driven by the OCS leaf uptake, while for CO₂ the seasonal cycle combines both GPP and respiration fluxes. Our OCS modeling framework thus provides support for a new constraint on GPP. Note, however, that for OCS, the other flux components (mainly the soil uptake and the ocean release) also contribute to the seasonal cycle but with nearly canceling effects.

We now discuss the implications of the simulated OCS and CO₂ biases for each DGVM, separately. We refer to Fig. 12 that displays the normalized amplitude of the simulated OCS seasonal cycle as a function of the normalized amplitude of the simulated CO₂ seasonal cycle at all stations (the normalization is done with respect to the observations).

4.2.1 ORC

The analysis of the concentrations at boreal stations provides a first hint on northern high latitude ecosystems. We observe that both OCS and CO₂ simulated seasonal amplitude are too large at ALT (factor 2 and 1.5, respectively). While the sole CO₂ diagnosis would suggest either too large GPP during boreal summer or too small amplitude of the respiration seasonal cycle, the additional OCS diagnosis indicates that the GPP of ORC is indeed too large for high latitude ecosystems. For OCS, uncertainties in LRU values also contribute to the model data mismatch. As suggested by Berkelhammer et al. (2013) the LRUs from Seibt et al. (2010) are on the upper range of the different estimates published so far (+ 30% compared to the mean estimates). However, a 30 % reduction of the LRU that corresponds to the optimized fluxes of the “INV_H-Er” case (see Table 3) still produces an amplitude of the seasonal cycle at ALT larger than the observation by

a factor 1.3 (figure 12). Such remaining discrepancy thus confirms potential over-estimation of the ORC GPP. Note that for both tracers the phase of the seasonal cycle is relatively well captured (Fig. 5).

The signal at MLO integrates the contribution from the land (and ocean) fluxes of the whole Northern Hemisphere. In this case, there is a relatively good agreement for the phase and amplitude of the CO₂ seasonal cycle, while for OCS the amplitude is still too large (factor 1.5). This suggests that the chosen LRU values are indeed too large and that the too large GPP for boreal ecosystems, noticed above, may be compensated by too small GPP at mid and low latitudes. The result of the standard optimization leads to the right amplitude at MLO, which further indicates that the 30% global reduction of OCS leaf uptake is sufficient on average to compensate for too high GPP at northern ecosystems and potentially too large LRU. The seasonal cycle at the remote SPO station is more difficult to interpret as i) the amplitude of the cycle is 8 times smaller than at MLO for CO₂ and ii) all surfaces fluxes (i.e. from leaf, soil, and ocean) have a shared contribution to the overall seasonal cycle. The too large amplitude of ORC for CO₂ reflects discrepancies in both GPP and respiration fluxes but also in air sea exchanges.

Overall, the joint OCS/CO₂ analysis points towards discrepancies in the ORC GPP, with largely overestimated values at high latitudes in the Northern Hemisphere. Such conclusion directly corroborates the results obtained by Kuppel et al. (2014), using the same ecosystem model, when optimizing its parameters with eddy-covariance flux measurements (CO₂ and latent heat flux). They proposed a large reduction of the GPP for boreal broadleaf and boreal needleleaf forests.

4.2.2 CLM4CN

The amplitude of the seasonal cycle simulated with CLM4CN is underestimated at nearly all stations for both OCS and CO₂, with modeled to observed ratio between 0.6 and 0.9, except at CGO where the amplitude is overestimated (Fig. 12). Moreover, as evidenced in Fig. 5, the phase shift in the OCS seasonal cycle at boreal stations (i.e., ALT) also occurs for CO₂, with an earlier draw down of the modeled concentrations compared to the observation (around 2 months). Such phase shift is much smaller or close to zero at temperate and low latitude stations of the northern hemisphere.

The combined OCS and CO₂ discrepancies point toward biases in the CLM4CN simulated gross carbon fluxes. First, the GPP of high northern latitude ecosystems is most likely out of phase, with a too strong increase of photosynthesis in spring. Using only the CO₂ tracer would suggest that one or both gross carbon fluxes are out of phase (photosynthesis and respiration). The benefit of the OCS tracer is to clearly points toward GPP as the major source of discrepancies, given that for OCS the leaf uptake, which is proportional to GPP, drives the overall seasonal cycle (see Fig. 6). Second, the amplitude of the GPP is also most likely underestimated for most ecosystems. While the CO₂ concentrations do not permit to incriminate the GPP more than the respiration, the OCS points again towards too small GPP during the peak of the growing season.

Increasing by 20 % and shifting by two month for high latitudes the seasonal course of the CLM4CN GPP would allow for a significant improvement of both OCS and CO₂ simulated concentrations. At South Pole

(SPO), the CO₂ seasonal cycle is in good agreement with the observation, while the OCS seasonal cycle shows too large amplitude and an earlier maximum like with the two other DGVMs. These features are more difficult to interpret given the shared contribution of land and ocean fluxes.

4.2.3 LPJ

Using the GPP from LPJ leads to intermediary results for the seasonal amplitude, for both tracers, with no systematic biases across stations (Fig. 12).

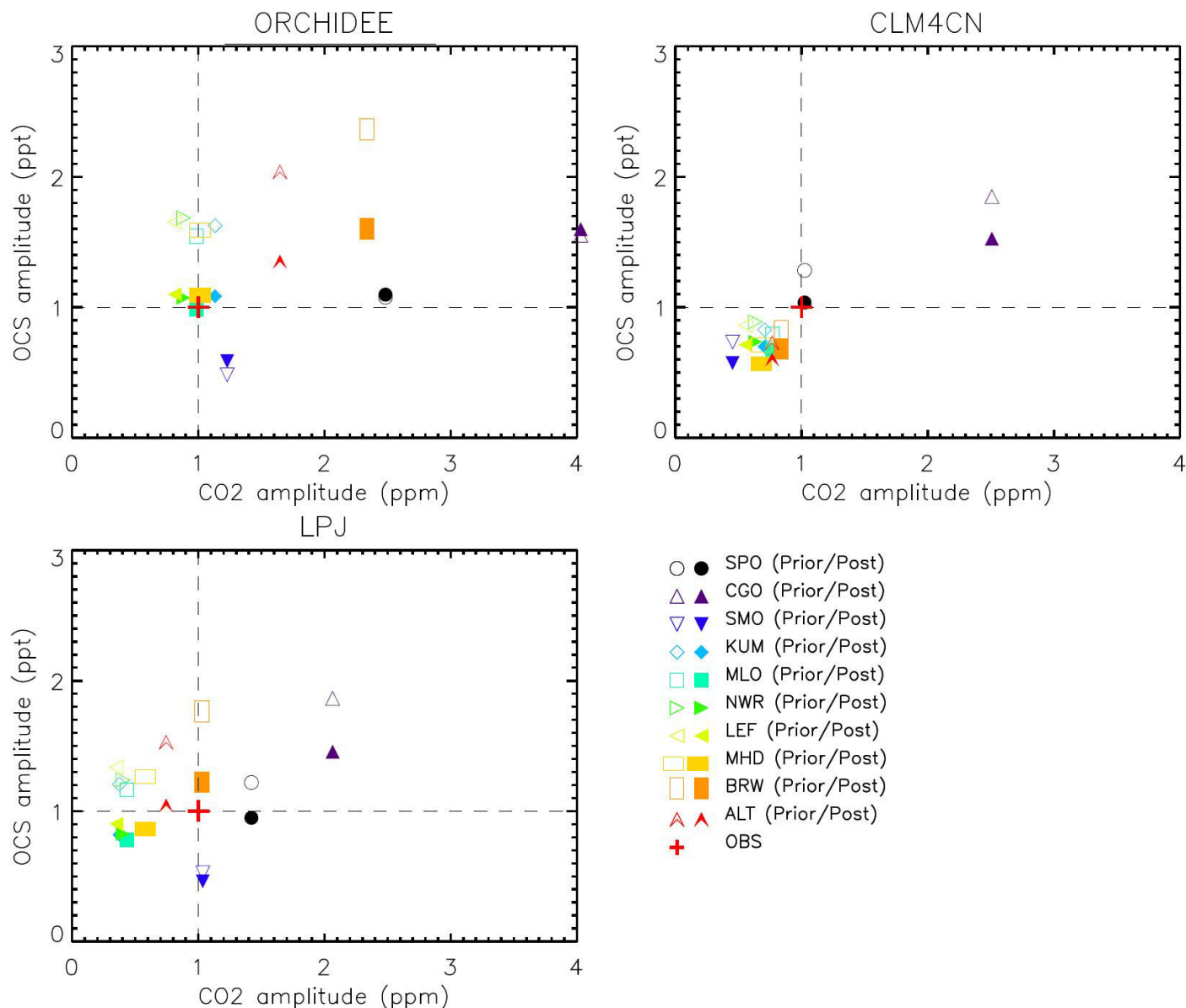


Figure 12: Scatter plots of normalized amplitudes of smoothed seasonal cycles of OCS versus those of CO₂, before and after optimization of OCS fluxes at 10 stations of the NOAA monitoring network, obtained from the “STD_ORC”, “STD_CLM4CN” and “STD_LPJ” setups for the forward simulations and the “OPTIM_H-Er” setup for the optimizations, over the period 2006-2010. Since the amplitude of the seasonal cycle in the observations at each site is used to normalize that of the simulations, the normalized amplitude of observations is 1 (red cross). Hence, a linear translation along the Y-axis towards Y = 1 characterizes the optimization process.

If we consider boreal stations, the modeled seasonal amplitude for CO₂ is 20 % lower than the observations, while for OCS it is 50% higher. As noticed above, the temporal variation of the OCS concentrations at these sites is slightly out of phase with a too early draw down in spring. This would suggest that the increase of the GPP of boreal ecosystems in spring is too early and too strong in LPJ (see for instance Fig. A4 in appendix). However, to match both OCS and CO₂ atmospheric signals, this would also require a change in the temporal variation of the ecosystem respiration flux in order to fit the CO₂ signal.

If we consider the whole Northern Hemisphere, using the MLO records, the phase shift becomes much lower for OCS. The too low amplitude for CO₂ would suggest that either the GPP is underestimated during the peak of the growing season (it is much smaller than using ORC, see Fig. A4) or that the respiration is too large during summer time. The OCS diagnostic with slightly too large amplitude at MLO (Fig. 5) suggests that i) the main bias comes from the respiration and ii) the LRU values from Seibt et al. (2010) are likely overestimated (as already pointed out) which would explain the larger amplitude for OCS. As noticeable on Fig. A4, the LPJ model is the only one with respiration fluxes of the same magnitude than the GPP fluxes, in temperate regions of the Northern Hemisphere, in the mid and late summer. Reducing the intensity of the respiration fluxes during this period would allow for larger annual variations of the CO₂ mixing ratios, more consistent with the observations and allowing for keeping the correct GPP-based representation of the OCS leaf uptake for the model.

Overall, the above joint OCS and CO₂ analysis points toward deficiencies for each model gross carbon fluxes. Although these deficiencies are coherent between the three models, such as the decrease of ORC GPP for temperate and high latitude ecosystems which would bring it closer to LPJ and CLM4 estimates, or to shift the phase of CLM4CN (and partly LPJ) GPP for high northern ecosystems, some caution is still needed before drawing strong conclusions. For instance we should further investigate:

- the impact of potential atmospheric transport errors. Indeed the mixing within atmospheric transport model is still subject to significant uncertainties (Ref), which in turn may impact the conclusions that are directly linked to the amplitude of the seasonal cycle. Nonetheless, LMDz model has been used in many tracer transport studies with no strong known biases (Peylin et al., 2014).
- the seasonality of soil OCS uptake. Our modeling strategy, based on similarities between H₂ and OCS uptake by soils, leads to a relatively small seasonal cycle of the OCS soil flux. Any further modifications of the seasonality of that component would directly impact our conclusions and to certain extend our diagnostic on the gross carbon fluxes of the three DGVMs.
- the representation of LRU values which could describe the amplitude of the OCS seasonal cycle, via seasonal variations of the OCS-to-CO₂ uptake ratio values. More recent estimates based on additional in situ measurements are likely to provide lower LRU values than those of Seibt et al. (2010). LRU values have also been proved to vary depending on available light, and therefore to change according to seasons (Maseyk et al., 2014)

5 Conclusion

Even though several studies have proposed a relationship between GPP and a concomitant OCS uptake by the vegetation, which would partly explain the atmospheric OCS concentration variations, yet the observed atmospheric measurements of OCS concentrations have never been used in a quantitative way to obtain information about the GPP of current global vegetation models. This study proposes, in this context, a new set of global sources and sink of OCS, using the GPP from 3 different global vegetation models to compute the leaf uptake of OCS. We further used the LMDz atmospheric transport model to compute the temporal and spatial gradients of OCS (as well as of CO₂) observed in the atmosphere.

We achieved the representation of a global OCS budget fully based on parameterized processes that includes large emissions by the ocean and important uptake by soil and vegetation. After optimization of all flux components within given ranges of uncertainty, new flux scenario allows to match the observed OCS trend in the atmosphere (close to zero). The model OCS gradients are in good agreement with the observations in terms of seasonal amplitude and phase of the seasonal cycle, and in terms of spatial variations of the annual mean concentrations. Northern hemisphere stations of the NOAA network showed that the GPP-related uptake of OCS mainly controls the seasonal cycle of atmospheric OCS concentrations, with much smaller influence from ocean and soil fluxes.

More importantly, combining the information from OCS and CO₂ atmospheric observations allowed us to highlight potential biases of the GPP of three dynamic global vegetation models that were used. We showed that: i) for the ORCHIDEE model, the terrestrial gross carbon fluxes in the Northern Hemisphere high latitudes are currently too large, ii) for the CLM4CN model, the GPP is out of phase with an uptake of carbon by Northern high latitude ecosystems that occurs too early in spring, and ii) for the LPJ model, the respiration fluxes might be too large during the peak of the growing season on average in the Northern hemisphere.

For the first time, our study quantifies the potential of OCS measurements to benchmark gross carbon fluxes from current DGVMs. It also highlights the needs to better characterize the different processes that control the surface OCS fluxes and in particular the seasonality of soil uptake. From such preliminary study, we foresee additional and complementary experiments:

- We could first improve the inversion framework in order to optimize the temporal pattern of each flux component, using for instance a monthly time step optimization. This will provide further information on the potential biases associated to the seasonal variations of the GPP of each model.
- Additionally, we could combine the different models for the GPP-related uptake of OCS within a single inversion framework, where we would optimize a unique set of LRU coefficients (per PFTs) together with the GPP fluxes of all DGVMs simultaneously.
- Finally, a multi-data streams optimization, based on both atmospheric OCS and CO₂ data, would allow to optimize separately GPP and Respiration, using prior estimates from a given ecosystem

model. Optimizing for both tracers will allow to account for uncertainties associated to the different components of the CO₂ and OCS budgets in the atmosphere simultaneously, relying on the GPP as a shared component.

Acknowledgements

We hereby address special thanks to the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)/Global Monitoring Division (GMD) in Boulder, CO for providing the observational data used in this study. We are equally grateful to Elliott Campbell for sharing the flux estimates from Kettle et al. (2002).

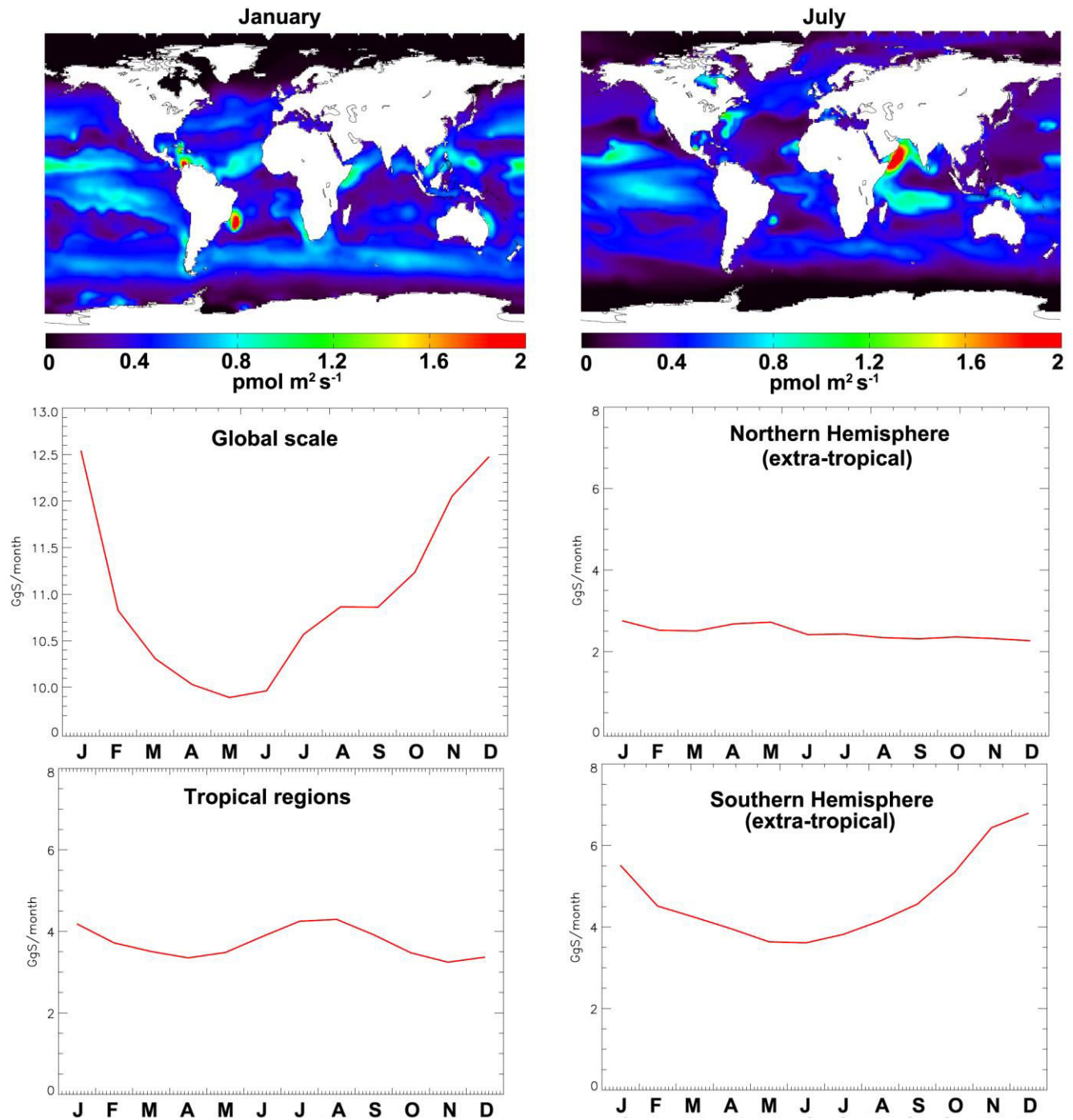


Figure A1: Upper row: annual mean indirect oceanic emissions of OCS from DMS (resulting from the oxidation of DMS in the atmosphere), for January (left column) and July (right column). Second and third rows: monthly means of oceanic indirect emissions of OCS from DMS provided by large latitudinal bands and at the global scale.

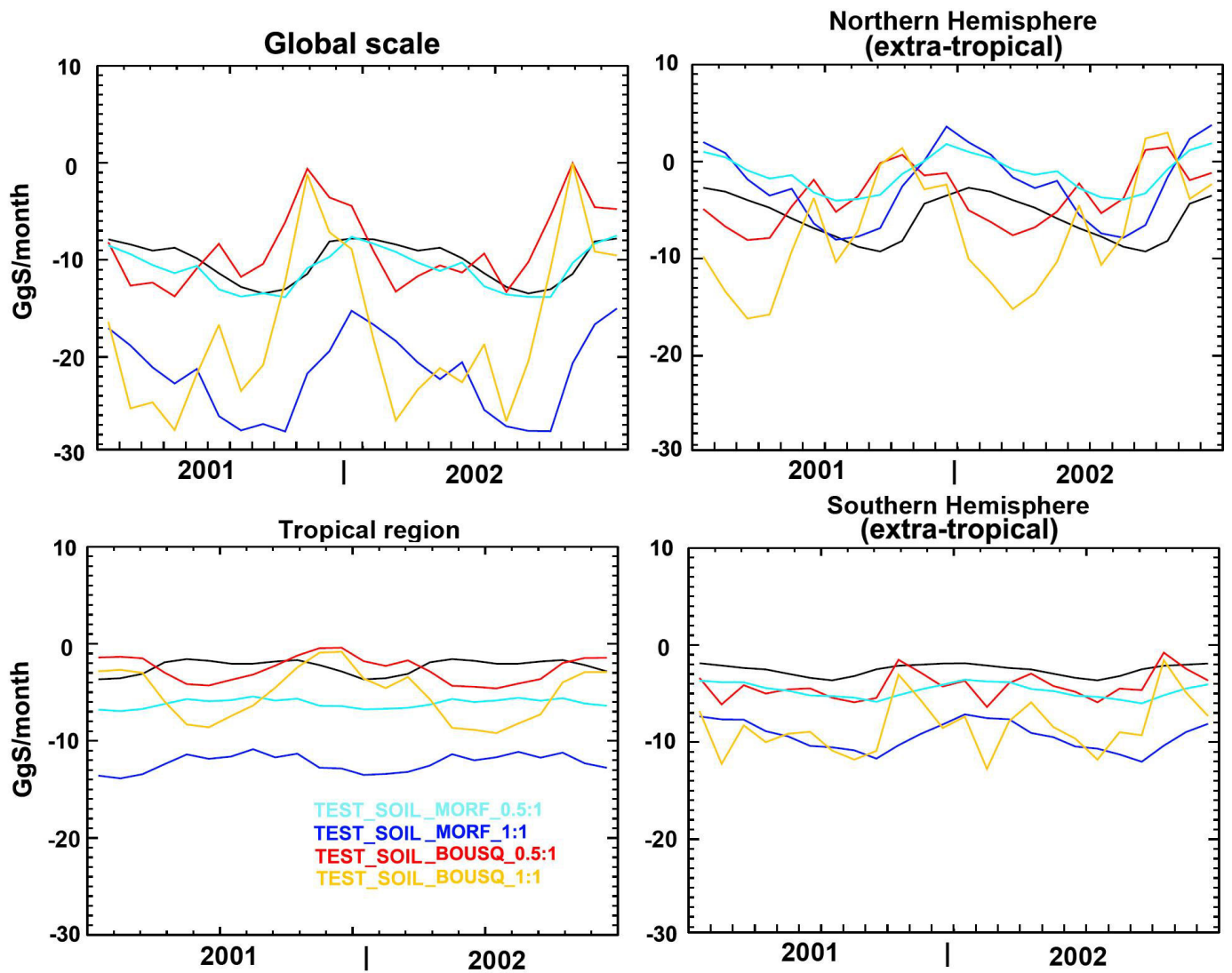


Figure A2: Sensitivity of monthly exchanges of OCS between the atmosphere and the soils (over the period 2001-2002) to the choice of (1) the deposition velocities of H_2 to soils (Morfopoulos et al., 2012 vs. Bousquet et al., 2011), and (2) the ratio between OCS and H_2 deposition velocities (0.5:1 (H. Chen pers. com.) vs. 1:1 (Belviso et al., 2013)). Results are provided for the global scale and by large latitudinal bands. Note that the OCS emissions by anoxic soils were kept unchanged between the simulations, following the mean flux values proposed by Whelan et al. (2013). Kettle et al. (2002)'s soil fluxes are shown in black solid line.

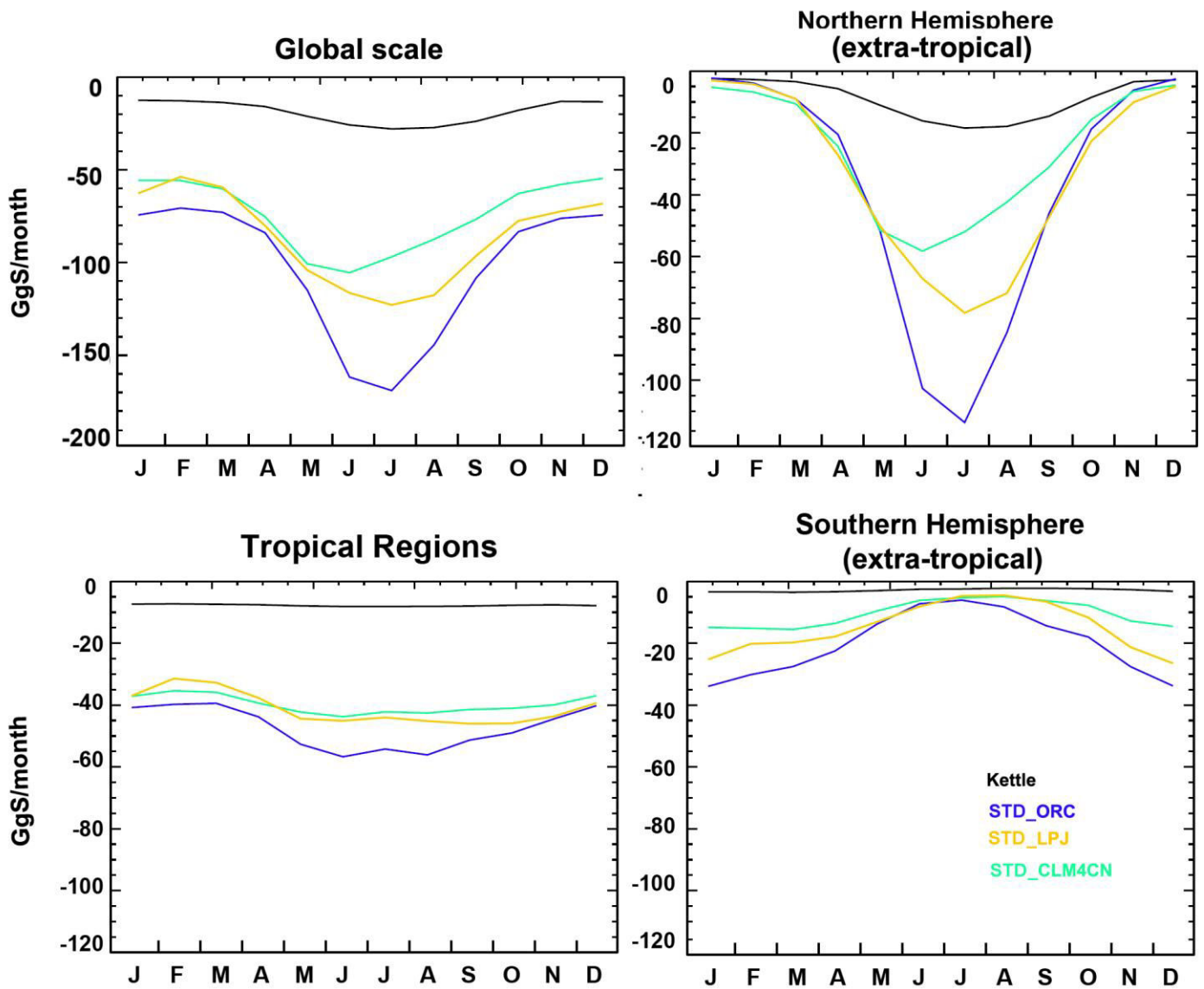


Figure A3: Monthly uptakes of OCS by vegetation (for 2001) deduced from CO₂ gross fluxes (GPP) calculated by three different vegetation models (ORC, LPJ and CLM4CN). Results are provided for the global scale and by large latitudinal bands. Kettle et al. (2002)'s vegetation fluxes are shown in black solid line.

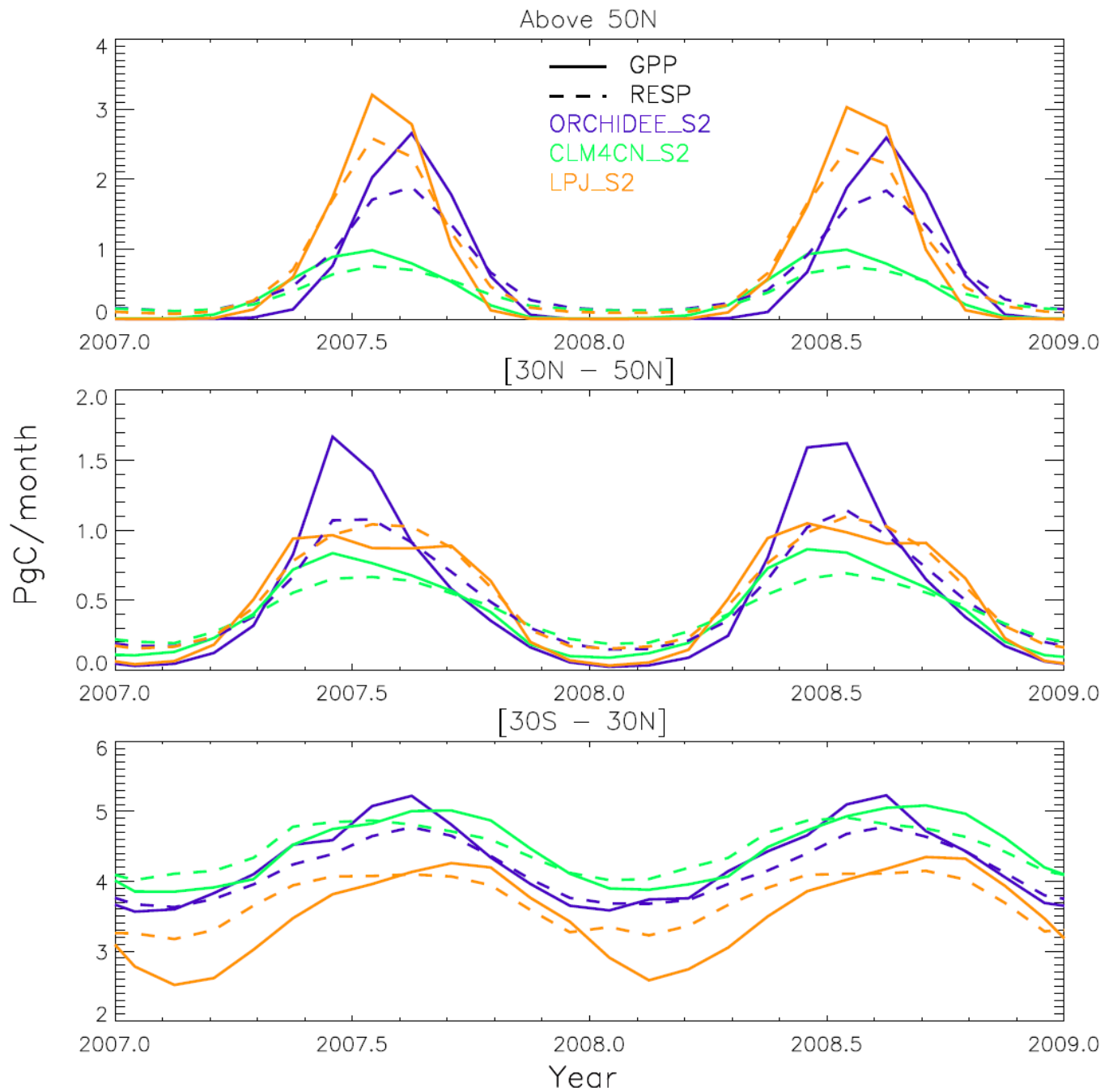


Figure A4: Annual variations of monthly mean GPPs (solid lines) and monthly mean respiration fluxes (dotted lines) simulated by the ORC, CLM4CN and LPJ vegetation models. Data are for the following three latitudinal bands: 50°N-90°N (boreal vegetation, upper panel), 30°N-50°N (vegetation of temperate regions of the northern hemisphere, central panel), and 30°S-30°N (tropical vegetation, lower panel).

CHAPITRE 4: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail mené dans cette thèse avait pour but de diagnostiquer les problèmes de représentation de l'intensité, de la saisonnalité et des variations interannuelles des flux bruts de photosynthèse dans les modèles de biosphère actuels. Nous avons cherché dans ce travail à évaluer de manière indirecte la représentation de la GPP en utilisant de multiples traceurs affectés par l'activité photosynthétique des arbres.

4.1 Vers une optimisation des paramètres d'ORCHIDEE, bilan et perspectives

4.1.1 Bilan des travaux de thèse

La première partie de mon travail de thèse a consisté à représenter à l'aide du modèle ORCHIDEE les variations interannuelle et décennale de la largeur des cernes d'arbres, ainsi que la composition isotopique (^{13}C et ^{18}O) de la cellulose de ces derniers. Le modèle a été utilisé pour simuler ces variations sur plusieurs sites européens disposant d'archives expérimentales, présentant également de forts contrastes climatique et floristique (diversité des essences végétales). On a observé que les paramétrisations utilisées dans ORCHIDEE, notamment celles décrivant le stress hydrique auquel les plantes peuvent être soumises, étaient mieux adaptées pour certaines conditions édaphiques et climatiques ainsi qu'à certaines espèces végétales (pins sylvestres, chênes boréaux, ...) plutôt qu'à d'autres (chênes pédonculés, ...). De plus, j'ai pu montrer que (1) la précision des forçages météorologiques utilisés influence grandement la capacité du modèle ORCHIDEE à simuler fidèlement les variations interannuelles des trois traceurs en question (largeurs de cernes et composition isotopique de leur cellulose en ^{13}C et ^{18}O), et que (2) les simulations et les observations des variations interannuelles de ces traceurs étaient en meilleur accord dans les régions à climat contrasté, notamment sur les périodes de fort stress hydrique (années chaudes et sèches), plutôt qu'en période humide favorable à une meilleure croissance des arbres. Enfin, j'ai pu montrer à l'aide de tests de sensibilité que les paramètres contrôlant le stress hydrique et l'efficacité d'utilisation de l'eau par les plantes pourraient être optimisés grâce à l'apport d'information combinée des mesures de ^{13}C , ^{18}O et de largeur des cernes d'arbres.

Ce travail, incluant les trois traceurs, s'appuyant sur un modèle global de biosphère, utilisé dans un modèle du système terre pour prédire l'évolution du climat (exercice CMIP5), reste pionnier. De manière plus générale il a permis de montrer:

- que le modèle ORCHIDEE permettait de représenter, dans une certaine mesure, les variations interannuelles de ces trois traceurs (corrélations pouvant atteindre 0.6 sur les 100 dernières années)
- que les différences modèle – mesures étaient porteuses d'informations suffisantes pour améliorer les paramétrisations de ce type de modèle et surtout de calibrer les paramètres contrôlant la représentation du stress hydrique.
- que l'utilisation de ces trois traceurs, s'avère prometteuse pour l'assimilation de données (optimisation des paramètres) d'un modèle mécaniste.

4.1.2 Perspectives d'améliorations

Les premiers tests de sensibilité des traceurs simulés ont concerné certains paramètres contrôlant la quantité d'eau dans le sol exploitable par la végétation (profil racinaire, profondeur d'eau dans le sol, fonction de stress hydrique) ainsi que l'efficacité d'utilisation des ressources (taux de remobilisation des ressources de l'année précédente, etc.). Cette étude préliminaire a montré que la simulation des traceurs est actuellement très sensible aux modifications des paramètres du modèle. Cependant, en fonction des PFTs testés, ainsi que du site pour lequel les tests étaient menés, les valeurs optimales des paramètres convergeaient pas vers les mêmes valeurs.

Ce résultat tendrait à prouver qu'une approche multi-site ne pourrait offrir de significatives améliorations de la représentation du stress hydrique subi par la végétation que si les paramètres pouvaient être adaptés pour chaque espèce et pour chaque site ou région. Des efforts en ce sens ont été menés récemment dans le cas du modèle ORCHIDEE. Par rapport à la version utilisée dans ce manuscrit, la plupart des paramètres majeurs sont maintenant modifiables au sein d'un PFT. Ainsi, il est maintenant possible de considérer des valeurs différentes des paramètres pour des espèces regroupées sous le même PFT général (e.g. les chênes, les hêtres et les bouleaux sont maintenant différenciables au sein du PFT « décidus tempérés ») ainsi que des valeurs différentes selon la région simulée.

En parallèle de ces efforts, des améliorations de la représentation de l'hydrologie des sols est en cours. En effet, l'ancienne représentation du sol, séparé en deux couches, (utilisée dans ce manuscrit) est en cours de remplacement par une description verticale plus détaillée des transferts hydriques dans le sol. A terme, cette précision permettra sans aucun doute une paramétrisation plus fine des paramètres simulant la présence d'eau dans le sol et son exploitation par les plantes.

Il convient enfin de noter que ce travail reste relativement préliminaire, compte tenu du choix initial de travailler prioritairement sur la partie COS. Néanmoins, ce travail a souligné l'intérêt pour un modèle mécaniste tel qu'ORCHIDEE à :

- inclure les transferts isotopiques (^{13}C et ^{18}O) ainsi que le calcul des largeurs de cernes dans une unique version, afin de valoriser les mesures toujours plus nombreuses de ces trois traceurs pour de nombreux sites et espèces végétales
- utiliser ces longues séries temporelles pour mieux calibrer l'impact des extrêmes climatiques sur le fonctionnement d'un modèle d'écosystème global.

4.2 Contraindre les flux de GPP à l'aide des mesures de COS atmosphérique.

4.2.1 Bilan des travaux de thèse

Dans le but de mieux contraindre, à l'aide du COS, les flux de GPP dans les DGVMs, j'ai construit un modèle global du cycle biogéochimique du COS. Celui-ci inclut désormais les principales sources et les principaux puits de ce gaz.

Je me suis tout d'abord attaqué à représenter la source océanique de COS en implémentant un module spécifique dans le modèle de circulation générale et de biogéochimie marine NEMO-PISCES. Ce modèle est à présent capable de simuler les variations spatio-temporelles des concentrations de surface et des flux air-mer de COS. Notre simulation standard fournit une estimation des émissions marines de COS à hauteur de 813 GgS an^{-1} , réparties géographiquement de manière non-homogène puisque les moyennes et hautes latitudes des deux hémisphères n'y contribuent que pendant les mois d'été (Launois et al., 2014a). Cette importante ré-estimation du flux océanique par rapport aux études précédentes a permis

d'effacer une partie du problème d'une source manquante de COS additionnelle pour compenser le puits important lié à l'absorption foliaire et le puits des sols. J'ai ensuite pris le parti de représenter l'absorption du COS par les sols oxiques, non pas de manière mécaniste car les processus sont encore trop mal connus, mais en me basant sur l'analogie avec le dépôt de l'hydrogène mis en avant par Belviso et al. (2013), article dont je suis co-auteur au titre de contributeur à la discussion des résultats et à la rapide mise en application en modélisation des perspectives de ce travail expérimental.

J'ai aussi ouvert la voie à une prise en compte dans un modèle global des émissions de COS depuis les sols en milieux anoxiques, en couplant l'inventaire des émissions de COS de Whelan et al. (2013) à une cartographie des zones humides (Wania et al., 2010).

Enfin, le cycle biogéochimique global du COS a été complété en incluant l'absorption du COS par les plantes, supposée proportionnelle aux flux de photosynthèse (GPP), en la simulant grâce aux modèles de biosphère continentale. J'ai donc pu dresser des budgets globaux des flux de COS incluant les principales sources et principaux puits qui régulent le contenu en COS de l'atmosphère.

Le modèle de transport atmosphérique LMDz a ensuite été utilisé pour simuler sur une base mensuelle la concentration du COS dans l'air, en tout point du globe et notamment à l'emplacement des dix stations du réseau NOAA-ESRL qui en assurent un suivi discontinu.

Les simulations réalisées en mode « forward », à l'aide de trois modèles de végétation présentant des GPP contrastées, montrent que les variations du COS d'une année sur l'autre ainsi que l'amplitude des variations saisonnières de ce gaz, ne sont pas contrôlées dans l'hémisphère Nord par la source océanique mais par le puits biosphérique continental (sol et végétation) où la végétation joue un rôle prééminent (Launois et al., 2014b). Ceci est la conséquence directe d'une saisonnalité très forte pour le puits lié à l'absorption foliaire (qui suit la photosynthèse) par rapport à la saisonnalité des autres flux, qui reste moindre.

Ces flux et leurs erreurs associées ont fait l'objet d'une optimisation inverse consistant à ajuster les flux (par un coefficient multiplicateur global) jusqu'à ce que l'écart entre les concentrations atmosphériques de COS simulées et mesurées soit le plus petit possible. J'ai largement bénéficié du savoir-faire de Philippe Peylin en la matière. Lorsqu'on restreint la marge de variation des flux à $\pm 10\%$ alors que les incertitudes sont plutôt de l'ordre de $\pm 30\%$,

la procédure d'optimisation des flux du modèle ORCHIDEE ne parvient (1) ni à équilibrer le budget entre sources et puits (celui-ci demeurant négatif, les pertes dépassant les apports), (2) ni, en conséquence, à corriger la tendance à la baisse de la concentration en COS atmosphérique d'une année sur l'autre (celle-ci demeure également négative), (3) ni encore à diminuer suffisamment l'amplitude du cycle saisonnier aux hautes comme aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord (Fig. 4.2.1), conformément aux valeurs observées. Utiliser les mesures atmosphériques de COS pour contraindre les flux des modèles de biosphère terrestre nous montre que seule une diminution drastique (de 30%) de l'absorption du COS par la végétation (donc de la GPP du modèle ORCHIDEE) permettrait de réconcilier simulations et mesures de terrain.

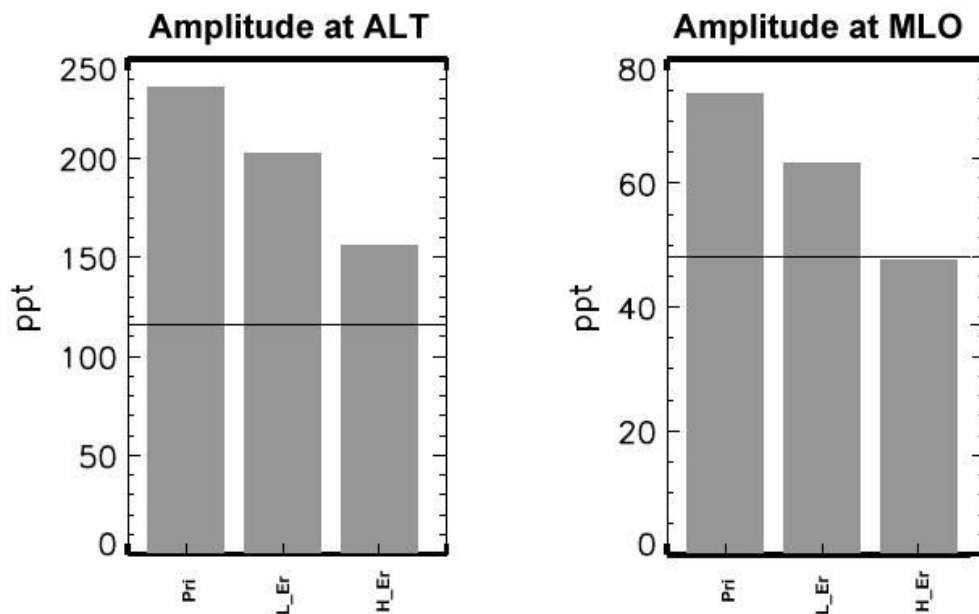


Figure 4.2.1: Amplitude du cycle saisonnier de COS simulé, en utilisant le modèle ORCHIDEE, aux sites d'Alert (ALT) et de Mauna Loa (MLO). La barre horizontale sur chaque histogramme représente les valeurs mesurées. La première colonne de chaque histogramme représente le résultat obtenu avec les flux « prior », et après optimisation, en utilisant respectivement de petites (« L_Er ») et grandes (« H_Er ») marges de corrections sur les flux.

4.2.2 Valorisation directe des mesures de flux et de concentrations atmosphériques de COS

Les différentes relations paramétriques mises en œuvre dans cette étude (production photochimique et microbienne dans l'eau de mer, production anoxique dans les sols, hydrolyse du COS dans l'eau de mer, photo-oxydation du DMS et du COS dans l'atmosphère,

absorption du COS par les sols oxygénés, absorption du COS par les plantes) sont loin d'être bien contraintes. De nouvelles études de processus s'avèrent indispensables dans une logique de représentation mécaniste des processus dans les modèles.

Il est clair que l'optimisation inverse des flux portera d'autant plus ses fruits quand nous pourrons mettre en œuvre de nouveaux modèles de transport atmosphérique et disposerons de nouvelles séries temporelles atmosphériques car, à ce jour, nous ne disposons pour contraindre le flux que des archives de la NOAA majoritairement centrées sur le continent nord-américain. En effet, malgré toutes les incertitudes sur les processus contrôlant les flux de surface de COS, notamment le puits des plantes, nous avons montré que tous les travaux actuels et à venir permettant une meilleure caractérisation des flux de COS seront directement intégrables à notre modélisation du cycle biogéochimique du COS, et permettront de déterminer plus précisément le flux brut de photosynthèse des DGVMs actuels.

Ce résultat met en avant l'utilité de la multiplication et de la densification en cours des mesures de flux et de concentrations de COS pour mieux comprendre, contraindre et mettre en équations les processus majeurs contrôlant les flux de surface de COS.

Parmi les incertitudes soulevées dans l'analyse de nos résultats, et dont certaines études de terrain ont commencé à donner des pistes d'amélioration, nous pouvons citer:

- La représentation de la saisonnalité des sols, qui a été récemment étudiée par Maseyk et al. (2014). Les mesures effectuées ont montré qu'il y avait effectivement un changement possible de comportement des sols, en fonction du moment de la saison et des conditions climatiques. Dans cet article, le sol d'un champ de blé après récolte s'est comporté comme émetteur de COS pendant les fortes chaleurs, ce qui remet en cause notre représentation des sols oxiques « toujours absorbeurs », et pose la question de la source de COS à l'origine de ces émissions.
- La paramétrisation des flux est encore trop incertaine dans notre représentation de plusieurs processus (sol, océan...), par faute d'un nombre d'études suffisant pour bien contraindre la calibration des sources et puits de COS sous des climats variés, pour des écosystèmes différents, etc. Par exemple, les études de Belviso et al. (2013) et de Chen (communication personnelle) sont à ma connaissance les seules ayant étudié la proportionnalité des vitesses de dépôt entre H₂ et COS. Les ratios respectivement annoncés pour les vitesses de dépôt de COS par rapport à l'H₂ sont de 1 :1 et 0.5:1. Cette grande variabilité (spatiale, temporelle) laisse imaginer la marge d'erreur que

l'on pourrait gagner en multipliant les mesures de ce type, pour des sols variés, sous des conditions climatiques différentes.

- De la même façon, certains projets actuels offrent des perspectives prometteuses pour offrir plus de mesures de flux à la surface des océans. Lors de l'écriture de l'article scientifique sur la représentation des flux océaniques, je me suis retrouvé face à un faible nombre d'observations dans la littérature, pour comparer les résultats de nos simulations. En particulier, nous avons noté le peu de données pour réaliser une évaluation exhaustive des flux simulés pour chacun des processus de formation et de destruction de COS, individuellement (production sombre, photo-production, hydrolyse...). Certaines campagnes récentes (e.g., Commane et al., 2013) et en cours, commencent à utiliser la méthode des corrélations turbulentes embarquées. Ces études vont permettre une densification des points de comparaison, et donc une meilleure calibration des flux océaniques de COS à l'avenir. Malgré tout, nous savons que la dépendance spatiale et temporelle des mesures limite leur apport pour les contraintes à grande échelle.
- Enfin, nous avons aussi évoqué le côté simpliste de notre optimisation des flux de surface, en considérant que le scalaire optimisé, pour chaque flux de surface, avait une valeur globale et annuelle. De même, les ratios d'absorption de COS et de CO₂ ont été supposés constant pour un PFT donné (LRU de Seibt et al., 2010), toute l'année. Or, plusieurs études, dont celle de Maseyk et al. (2014) soulignent que la LRU est plus complexe, et les rapports d'absorption des deux espèces peuvent varier très fortement en fonction de l'écosystème et de paramètres climatiques, tels que l'ensoleillement, la température, etc...

4.2.3 Améliorations futures proposées pour ces travaux

Le travail réalisé sur la représentation du COS est facilement applicable pour tout nouveau modèle de GPP que l'on voudrait/pourrait tester. En particulier, on peut penser analyser l'ensemble des modèles globaux de biosphère continentale ayant récemment été utilisé pour les simulations climatiques de l'IPCC (récent exercice CMIP5), ou ayant participé à l'exercice d'inter-comparaison TRENDY.

En effet, les DGVMs de l'étude TRENDY présentent de grandes différences actuellement dans la manière dont ils représentent la GPP (Figure 4.2.1), et l'approche que nous avons mise en place permet d'évaluer de manière simple et diagnostique les grands biais de

représentation.

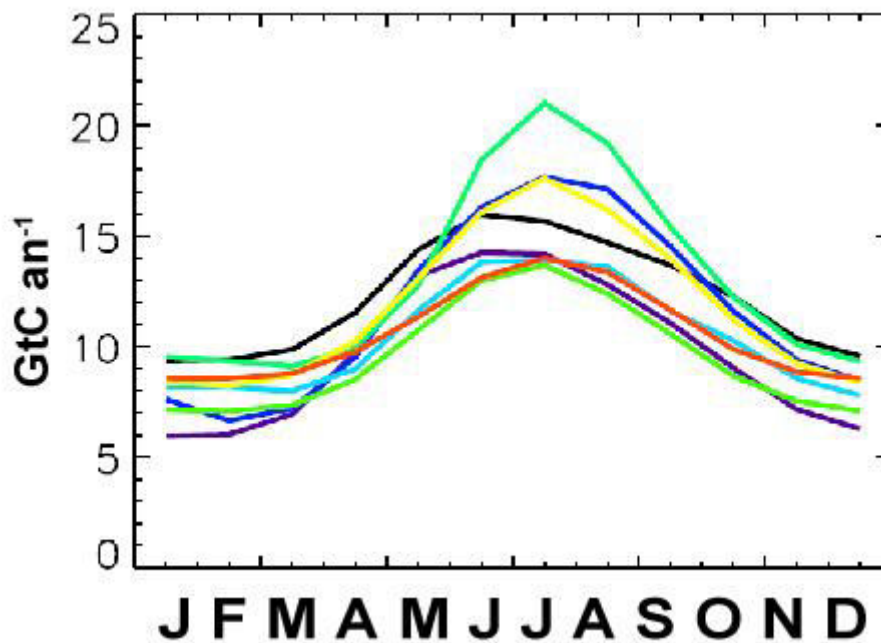


Figure 4.2.1: flux moyen mensuel de GPP (en GtC an^{-1}) pour les 8 modèles ayant participé à l'exercice d'inter-comparaison TRENDY.

De la même manière, la simplicité actuelle du couplage des flux de surface permet de remplacer rapidement tout flux de surface de notre représentation actuelle. Cela permettra d'intégrer aisément toute amélioration obtenue sur la calibration et la paramétrisation des processus majeurs contrôlant ces flux de surface.

Concernant le système d'optimisation actuelle des flux, nous avons noté que le schéma actuel était relativement simpliste. En particulier, le schéma actuel repose principalement sur la linéarité de la réponse de la concentration en COS atmosphérique par rapport aux flux de surface dont elle dépend. L'optimisation elle-même est réalisée par une recalibration des flux de surface, qui est faite de manière proportionnelle, avec un scalaire global et annuel pour chaque flux de surface (un k fixe en tout point du globe et de l'année à chaque itération). Or, comme nous l'avons noté en **section 4.2.2**, plusieurs flux de surface semblent contrôlés par des processus dont la paramétrisation change au cours de la saison (saisonnalité des émissions/absorption des sols, saisonnalité des ratios d'absorption de COS par rapport au CO_2 des plantes...), change selon les écosystèmes considérés et change selon les conditions climatiques rencontrées. Même si peu de mesures de terrain sont encore disponibles, il y a fort à parier qu'une optimisation permettant au scalaire de varier selon la région et la période de l'année ($k(x,y,t)$) permettrait d'obtenir des résultats encore meilleurs. Notamment, une telle

optimisation permettrait d'améliorer la phase des flux de surface, ce qui n'était pas le cas dans notre approche actuelle.

Nous notons que certaines études récentes (e.g. Berry et al., 2013) ont pris le parti de représenter les flux air-sol et les flux biosphériques selon une paramétrisation mécaniste. Une fois de plus, les flux issus de tels efforts de modélisation sont également facilement inclus dans notre cycle du COS, tel qu'il est construit actuellement, et pourrait être ainsi aisément diagnostiqués et/ou optimisés.

4.2.4 Principe d'une optimisation conjointe du COS, du CO₂ et des traceurs des cernes d'arbres

Nous avons évoqué dans la section précédente, l'existence d'efforts actuels visant à appliquer une paramétrisation mécaniste à certains flux, et notamment à la représentation de l'absorption de COS par les plantes. L'intégration de telles représentations pourrait se faire simplement dans notre représentation actuelle du cycle. De plus, cette modélisation mécaniste viendrait compléter les schémas de représentation de flux de CO₂ déjà existant pour les DGVMs actuels.

Une telle approche mécaniste constituerait une composante d'assimilation en plus pour compléter les schémas dits « CCDAS » (Carbon Cycle Data Assimilation System). Le principe d'un schéma d'optimisation tel que CCDAS est d'utiliser l'existence d'un modèle représentant le cycle biogéochimique du carbone, incluant des modèles de transport atmosphérique, des flux océanique et terrestre afin de valoriser tout un ensemble de mesures relatives au cycle du carbone (Fig. 4.2.4). L'optimisation de ce système vise à estimer et améliorer la représentation de processus paramétrisés du modèle de biosphère, ce qui, dans notre cas, reviendrait à pouvoir optimiser certains paramètres influençant le flux de GPP. L'assimilation de données consiste dans ce cas à comparer des sorties de modèles à des données de terrain (mesures de flux, inventaires de stocks,...) ou des mesures atmosphériques, et à minimiser l'écart entre ces valeurs simulées et observées. Dans le cadre de cette approche, les mesures assimilées fournissent également des incertitudes sur les estimations actuelles des paramètres et des flux (approche inverse bayésienne). Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons fourni plusieurs modèles complémentaires qui pourraient entrer dans le cadre d'un CCDAS. En effet, nous pourrions envisager la confrontation et l'optimisation de paramètres contrôlant la GPP, avec comme but d'améliorer la représentation des flux de COS, des flux de

CO₂, de la composition isotopique de la cellulose en ¹³C et ¹⁸O et de la largeur des cernes, avec les observations in situ et atmosphériques en référence.

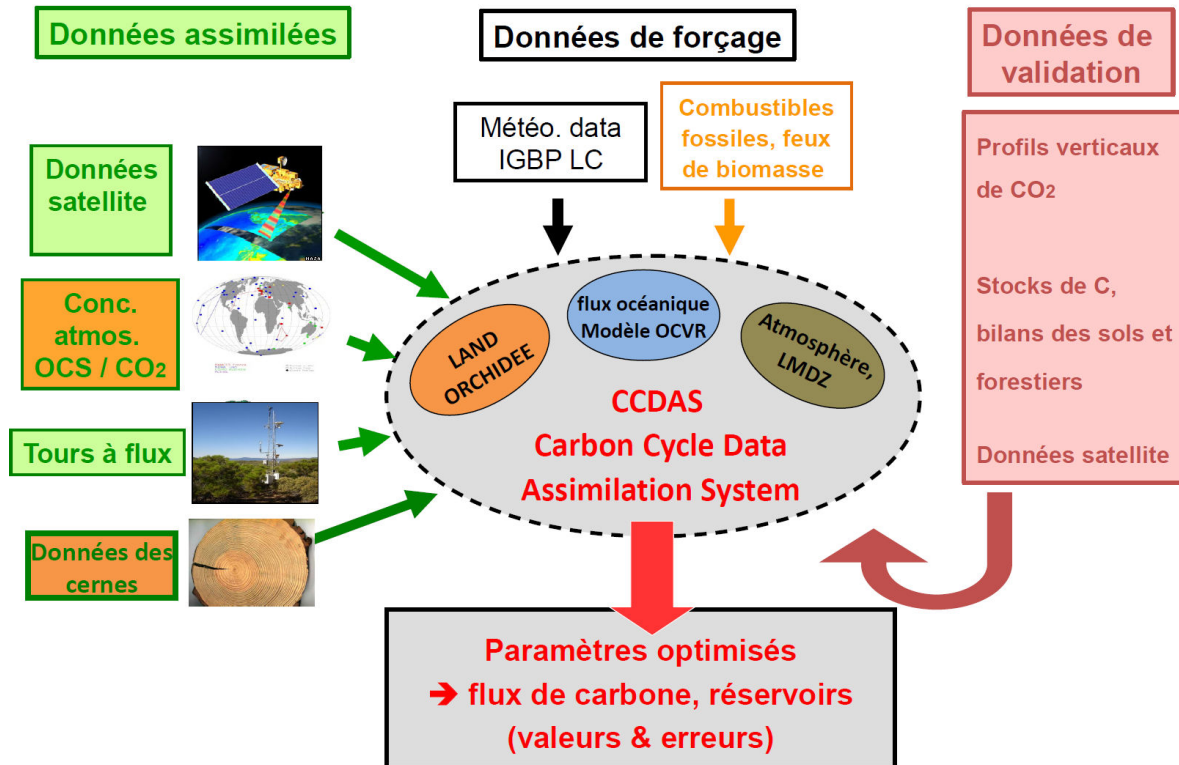


Figure 4.2.4 : Schéma d'assimilation CCDAS (Carbon Cycle Data Assimilation System), permettant l'optimisation de paramètres de modèles de biosphère (e.g. les paramètres contrôlant la modélisation de la GPP), grâce aux informations complémentaires apportées par l'utilisation simultanée de plusieurs données assimilées et comparées aux données de validation.

CHAPITRE 5: REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Andreae, M. O., Ferek, R. J., Bermond, F., Byrd, K. P., Engstrom, R. T., Hardin, S., ... & Chatfield, R. B. (1985). Dimethyl sulfide in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 90(D7), 12891-12900.

Andreae, M. O., & Ferek, R. J. (1992). Photochemical production of carbonyl sulfide in seawater and its emission to the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(2), 175-183.

Atkinson, R. (1997). Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxyalkoxy radicals. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29(2), 99-111.

Aumont, O., and L. Bopp, Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, GLOBAL BIOGEOCHEM CY, 20, GB2017, doi:[10.1029/2005GB002591](https://doi.org/10.1029/2005GB002591), 2006

Aydin, M., Williams, M. B., Tatum, C., & Saltzman, E. S. (2008). Carbonyl sulfide in air extracted from a South Pole ice core: a 2000 year record. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(24), 7533-7542.

Baldocchi, D. (1994). An analytical solution for coupled leaf photosynthesis and stomatal conductance models. *Tree Physiology*, 14(7-8-9), 1069-1079.

Bandy, A. R., Maroulis, P. J., Shalaby, L., & Wilner, L. A. (1981). Evidence for a short tropospheric residence time for carbon disulfide. *Geophysical Research Letters*, 8(11), 1180-1183.

Bandy, A. R., et al. "A time series for carbonyl sulfide in the Northern Hemisphere." *Journal of atmospheric chemistry* 14.1-4 (1992): 527-534.

Barbour, M. M., Walcroft, A. S., & Farquhar, G. D. (2002). Seasonal variation in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of cellulose from growth rings of *Pinus radiata*. *Plant, Cell & Environment*, 25(11), 1483-1499.

Barkley M. P., Palmer P. I., Boone C. D., Bernath P. F. and Suntharalingam P., Global distributions of carbonyl sulfide in the upper troposphere and stratosphere. *GEOPHYS RES LETT*, 35, L14810, doi:[10.1029/2008GL034270](https://doi.org/10.1029/2008GL034270), 2008

Barnes, I., Becker, K. H., & Patroescu, I., The tropospheric oxidation of dimethyl sulfide: A new source of carbonyl sulfide. *Geophysical Research Letters*, 21(22), 2389-2392, 1994

Beer, C., Reichstein, M., Tomelleri, E., Ciais, P., Jung, M., Carvalhais, N., ... & Papale, D. (2010). Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with

climate. *Science*, 329(5993), 834-838.

Bellassen, V., Le Maire, G., Dhôte, J. F., Ciais, P., & Viovy, N. (2010). Modelling forest management within a global vegetation model—Part 1: Model structure and general behaviour. *Ecological Modelling*, 221(20), 2458-2474.

Bellassen, V., Le Maire, G., Guin, O., Dhôte, J. F., Ciais, P., & Viovy, N. (2011). Modelling forest management within a global vegetation model—Part 2: Model validation from a tree to a continental scale. *Ecological modelling*, 222(1), 57-75.

Belviso, S., Nguyen, B. C., & Allard, P. (1986). Estimate of carbonyl sulfide (OCS) volcanic source strength deduced from OCS/CO₂ ratios in volcanic gases. *Geophysical research letters*, 13(2), 133-136.

Belviso, S., Masotti, I., Tagliabue, A., Bopp, L., Brockmann, P., Fichot, C., ... & Fukuchi, M. (2012). DMS dynamics in the most oligotrophic subtropical zones of the global ocean. *Biogeochemistry*, 110(1-3), 215-241.

Belviso, S., Schmidt, M., Yver, C., Ramonet, M., Gros, V., & Launois, T. (2013). Strong similarities between night-time deposition velocities of carbonyl sulphide and molecular hydrogen inferred from semi-continuous atmospheric observations in Gif-sur-Yvette, Paris region. *Tellus B*, 65.

Berkelhammer, M., Asaf, D., Still, C., Montzka, S., Noone, D., Gupta, M., Yakir, D. (2014). Constraining surface carbon fluxes using in situ measurements of carbonyl sulfide and carbon dioxide. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(2), 161-179.

Berry J., Wolf A., Campbell J. E., Baker I., Blake N., Blake D., Zhu, Z., A coupled model of the global cycles of carbonyl sulfide and CO₂: A possible new window on the carbon cycle. *J GEOPHYS RES-BIOGEO*, 118(2), 842-852, 2013

Bonan, G. B., & Levis, S. (2010). Quantifying carbon-nitrogen feedbacks in the Community Land Model (CLM4). *Geophysical Research Letters*, 37(7).

Bony, S., Risi, C., & Vimeux, F. (2008). Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 1. Radiative-convective equilibrium and Tropical Ocean–Global Atmosphere–Coupled Ocean–Atmosphere Response Experiment (TOGA-COARE) simulations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 113(D19).

Bopp L., Aumont O., Belviso S., Blain S, Modelling the effect of iron fertilization on dimethylsulphide emissions in the Southern Ocean. *DEEP-SEA RES PT II*, 55(5), 901-912, 2008

Bousquet, P., Ringeval, B., Pison, I., Dlugokencky, E. J., Brunke, E. G., Carouge, C., ... & Ciais, P. (2011). Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006–2008. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(8), 3689-3700.

Bricaud A., Babin M., Morel A., Claustre H., Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficients of natural phytoplankton: Analysis and parameterization. *J GEOPHYS RES-OCEANS*, (1978–2012), *100*(C7), 13321-13332, 1995

Brühl C., Lelieveld J., Crutzen P. J., Tost H., The role of carbonyl sulphide as a source of stratospheric sulphate aerosol and its impact on climate. *ATMOS CHEM PHYS*, *12*(3), 1239-1253, 2012

Cadule, P., Friedlingstein, P., Bopp, L., Sitch, S., Jones, C. D., Ciais, P., ... & Peylin, P. (2010). Benchmarking coupled climate-carbon models against long-term atmospheric CO₂ measurements. *Global Biogeochemical Cycles*, *24*(2).

Campbell J. E., Carmichael G. R., Chai T., Mena-Carrasco M., Tang Y., Blake D. R., Stanier C. O., Photosynthetic control of atmospheric carbonyl sulfide during the growing season. *SCIENCE*, *322*(5904), 1085-1088, 2008

Carouge, C., Bousquet, P., Peylin, P., Rayner, P. J., & Ciais, P. (2010). What can we learn from European continuous atmospheric CO₂ measurements to quantify regional fluxes—Part 1: Potential of the 2001 network. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(6), 3107-3117.

Carouge, C., Rayner, P. J., Peylin, P., Bousquet, P., Chevallier, F., & Ciais, P. (2010). What can we learn from European continuous atmospheric CO₂ measurements to quantify regional fluxes—Part 2: Sensitivity of flux accuracy to inverse setup. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(6), 3119-3129.

Chen et al., Communication personnelle

Cheng, W. (1999). Rhizosphere feedbacks in elevated CO₂. *Tree Physiology*, *19*(4-5), 313-320.

Chevallier, F., Feng, L., Bösch, H., Palmer, P. I., & Rayner, P. J. (2010). On the impact of transport model errors for the estimation of CO₂ surface fluxes from GOSAT observations. *Geophysical Research Letters*, *37*(21).

Chin, M., & Davis, D. D. (1993). Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions. *Global Biogeochemical Cycles*, *7*(2), 321-337.

Chin M., Davis D. D., A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS* (1984–2012), *100*(D5), 8993-9005, 1993

Chin M., Rood R. B., Lin S. J., Müller J. F., Thompson A. M., Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS* (1984–2012), 105(D20), 24671-24687, 2000

Choisnel, E. (1977). Le bilan d'énergie et le bilan hydrique du sol [France]. *Météorologie*.

Choisnel, E. M., Jourdain, S. V., & Jacquart, C. J. (1995, June). Climatological evaluation of some fluxes of the surface energy and soil water balances over France. In *Annales Geophysicae* (Vol. 13, No. 6, pp. 666-674). Springer-Verlag.

Ciais, P., Reichstein, M., Viovy, N., Granier, A., Ogée, J., Allard, V., ... & Valentini, R. (2005). Europe-wide reduction in primary productivity caused by the heat and drought in 2003. *Nature*, 437(7058), 529-533.

Collatz, G. J., Ribas-Carbo, M., & Berry, J. A. (1992). Coupled photosynthesis-stomatal conductance model for leaves of C4 plants. *Functional Plant Biology*, 19(5), 519-538.

Commane, R., Herndon, S. C., Zahniser, M. S., Lerner, B. M., McManus, J. B., Munger, J. W., ... & Wofsy, S. C. (2013). Carbonyl sulfide in the planetary boundary layer: Coastal and continental influences. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(14), 8001-8009.

Constant, P., Chowdhury, S. P., Pratscher, J., & Conrad, R. (2010). Streptomyces contributing to atmospheric molecular hydrogen soil uptake are widespread and encode a putative high-affinity [NiFe]-hydrogenase. *Environmental microbiology*, 12(3), 821-829.

Conway, T. J., Tans, P. P., Waterman, L. S., Thoning, K. W., Kitzis, D. R., Masarie, K. A., & Zhang, N. (1994). Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory global air sampling network. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 99(D11), 22831-22855.

Craig, H., & Gordon, L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere.

Cutter G. A., Cutter L. S., Filippino K. C., Sources and cycling of carbonyl sulfide in the Sargasso Sea. *LIMNOL OCEANOGR*, 49(2), 555-565, 2004

Danis, P. A., Masson-Delmotte, V., Stievenard, M., Guillemin, M. T., Daux, V., Naveau, P., & Von Grafenstein, U. (2006). Reconstruction of past precipitation $\delta^{18}\text{O}$ using tree-ring cellulose $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$: A calibration study near Lac d'Annecy, France. *Earth and Planetary Science Letters*, 243(3), 439-448.

Danis, P. A., Hatté, C., Misson, L., & Guiot, J. (2012). MAIDENiso: a multiproxy biophysical

model of tree-ring width and oxygen and carbon isotopes. *Canadian Journal of Forest Research*, 42(9), 1697-1713.

Daux, V., Edouard, J. L., Masson-Delmotte, V., Stievenard, M., Hoffmann, G., Pierre, M., ... & Guibal, F. (2011). Can climate variations be inferred from tree-ring parameters and stable isotopes from *Larix decidua* Juvenile effects, budmoth outbreaks, and divergence issue. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(3), 221-233.

DeNiro, M. J., & Cooper, L. W. (1989). Post-photosynthetic modification of oxygen isotope ratios of carbohydrates in the potato: Implications for paleoclimatic reconstruction based upon isotopic analysis of wood cellulose. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2573-2580.

Ducoudré, N. I., Laval, K., & Perrier, A. (1993). SECHIBA, a new set of parameterizations of the hydrologic exchanges at the land-atmosphere interface within the LMD atmospheric general circulation model. *Journal of Climate*, 6(2), 248-273.

Ehleringer, J. R., & Cooper, T. A. (1988). Correlations between carbon isotope ratio and microhabitat in desert plants. *Oecologia*, 76(4), 562-566.

Elliott S., Lu E., Rowland F. S., Rates and mechanisms for the hydrolysis of carbonyl sulfide in natural waters. *ENVIRON SCI TECHNOL*, 23(4), 458-461, 1989

Etien, N., Daux, V., Masson-Delmotte, V., Mestre, O., Stievenard, M., Guillemin, M. T., ... & Perraud, P. P. (2009). Summer maximum temperature in northern France over the past century: instrumental data versus multiple proxies (tree-ring isotopes, grape harvest dates and forest fires). *Climatic Change*, 94(3-4), 429-456.

Etien, N., Daux, V., Masson-Delmotte, V., Stievenard, M., Bernard, V., Durost, S., ... & Pierre, M. (2008). A bi-proxy reconstruction of Fontainebleau (France) growing season temperature from AD 1596 to 2000. *Climate of the Past*, 4(2), 91-106.

Farquhar, G. D., von Caemmerer, S. V., & Berry, J. A. (1980). A biochemical model of photosynthetic CO₂ assimilation in leaves of C₃ species. *Planta*, 149(1), 78-90.

Farquhar, G. D., & Sharkey, T. D. (1982). Stomatal conductance and photosynthesis. *Annual review of plant physiology*, 33(1), 317-345.

Farquhar, G. D., Barbour, M. M., & Henry, B. K. (1998). Interpretation of oxygen isotope composition of leaf material. *Stable isotopes: integration of biological, ecological, and geochemical processes*, 27-48.

Ferek R. J., Andreae M. O., Photochemical production of carbonyl sulphide in marine surface waters, *GLOBAL BIOGEOCHEM CY*, 6(2), 175-183, 1984

Fichot C. G., Miller W. L., An approach to quantify depth-resolved marine photochemical fluxes using remote sensing: Application to carbon monoxide (CO)

photoproduction. *REMOTE SENS ENVIRON*, 114(7), 1363-1377, 2010

Fichot C. G., Sathyendranath S., Miller W. L., SeaUV and SeaUVC: Algorithms for the retrieval of UV/Visible diffuse attenuation coefficients from ocean color. *REMOTE SENS ENVIRON*, 112(4), 1584-1602, 2008

Flöck O. R., Andreae M. O., Dräger M., Environmentally relevant precursors of carbonyl sulfide in aquatic systems. *MAR CHEM*, 59(1), 71-85, 1997

Francey, R. J., Allison, C. E., Etheridge, D. M., Trudinger, C. M., Enting, I. G., Leuenberger, M., ... & Steele, L. P. (1999). A 1000-year high precision record of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric CO_2 . *Tellus B*, 51(2), 170-193.

Fried, A., Henry, B., Ragazzi, R. A., Merrick, M., Stokes, J., Pyzdrowski, T., & Sams, R. (1992). Measurements of carbonyl sulfide in automotive emissions and an assessment of its importance to the global sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 97(D13), 14621-14634.

Friend, A. D., & Cox, P. M. (1995). Modelling the effects of atmospheric CO_2 on vegetation-atmosphere interactions. *Agricultural and Forest Meteorology*, 73(3), 285-295.

Friend, A. D., & Jones, B. (2013, April). A European Initial Training Network on anticipating climate change and biospheric feedbacks within the Earth system to 2200: GREENCYCLESII. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*(Vol. 15, p. 11205).

Geng, C., & Mu, Y. (2006). Carbonyl sulfide and dimethyl sulfide exchange between trees and the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40(7), 1373-1383.

Grace, J., & Rayment, M. (2000). Respiration in the balance. *Nature*, 404(6780), 819-820.

Graedel, T. E., & McGill, R. (1986). Degradation of materials in the atmosphere. *Environmental science & technology*, 20(11), 1093-1100.

Grissino-Mayer, H. D., & Fritts, H. C. (1997). The International Tree-Ring Data Bank: an enhanced global database serving the global scientific community. *The Holocene*, 7(2), 235-238.

Guehl, J. M., Clement, A., Kaushal, P., & Aussenac, G. (1993). Planting stress, water status and non-structural carbohydrate concentrations in Corsican pine seedlings. *Tree physiology*, 12(2), 173-183.

Hansen, J., Johnson, D., Lacis, A., Lebedeff, S., Lee, P., Rind, D., & Russell, G. (1981). Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide. *Science*, 213(4511), 957-966.

Hartl-Meier, C., Dittmar, C., Zang, C., & Rothe, A. (2014). Mountain forest growth response to climate change in the Northern Limestone Alps. *Trees*, 28(3), 819-829.

Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Walters, S., Rasch, P. J., Müller, J. F., Emmons, L. K., & Carroll, M. A. (1998). MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 103(D21), 28291-28335.

Helle, G., & Schleser, G. H. (2004). Beyond CO₂-fixation by Rubisco—an interpretation of ¹³C/¹²C variations in tree rings from novel intra-seasonal studies on broad-leaf trees. *Plant, Cell & Environment*, 27(3), 367-380.

Hilasvuori, E., Berninger, F., Sonninen, E., Tuomenvirta, H., & Jungner, H. (2009). Stability of climate signal in carbon and oxygen isotope records and ring width from Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in Finland. *Journal of Quaternary Science*, 24(5), 469-480.

Hill, S. A., Waterhouse, J. S., Field, E. M., Switsur, V. R., & Ap Rees, T. (1995). Rapid recycling of triose phosphates in oak stem tissue. *Plant, Cell & Environment*, 18(8), 931-936.

Himberg, K., Pyysalo, H., Päällysaho, A., & Väätäinen, V. (1987). Composition of sulphurous exhaust gases from sulphate and semi-alkaline pulping (SAP) processes of a pulp mill. *Atmospheric Environment (1967)*, 21(7), 1671-1674.

Hourdin, F., Musat, I., Bony, S., Braconnot, P., Codron, F., Dufresne, J. L., ... & Lott, F. (2006). The LMDZ4 general circulation model: climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection. *Climate Dynamics*, 27(7-8), 787-813.

Johnson, J. E. (1981). The lifetime of carbonyl sulfide in the troposphere. *Geophysical Research Letters*, 8(8), 938-940.

Johnson J. E., Harrison H., Carbonyl sulfide concentrations in the surface waters and above the Pacific Ocean. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS (1984–2012)*, 91(D7), 7883-7888, 1986

Kamyshny A., Goifman A., Rizkov D., Lev O., Formation of carbonyl sulfide by the reaction of carbon monoxide and inorganic polysulfides. *ENVIRON SCI TECHNOL*, 37(9), 1865-1872, 2003

Kato, H., Saito, M., Nagahata, Y., & Katayama, Y. (2008). Degradation of ambient carbonyl sulfide by *Mycobacterium* spp. in soil. *Microbiology*, 154(1), 249-255.

Kesselmeier, J., Teusch, N., & Kuhn, U. (1999). Controlling variables for the uptake of atmospheric carbonyl sulfide by soil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 104(D9), 11577-11584.

Kettle, A. J., Andreae, M. O., Amouroux, D., Andreae, T. W., Bates, T. S., Berresheim, H., ... & Uher, G. (1999). A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month. *Global Biogeochemical Cycles*, *13*(2), 399-444.

Kettle, A. J., & Andreae, M. O. (2000). Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data sets and flux models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, *105*(D22), 26793-26808.

Kettle, A. J., Kuhn, U., Von Hobe, M., Kesselmeier, J., & Andreae, M. O. (2002). Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: Temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, *107*(D22), ACH-25.

Klein, T., Hemming, D., Lin, T., Grünzweig, J. M., Maseyk, K., Rotenberg, E., & Yakir, D. (2005). Association between tree-ring and needle $\delta^{13}\text{C}$ and leaf gas exchange in *Pinus halepensis* under semi-arid conditions. *Oecologia*, *144*(1), 45-54.

Kloster S., Feichter J., Maier-Reimer E., Six K. D., Stier P., Wetzell P., DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system: a global model study. *BIOGEOSCIENCES*, *3*(1), 29-51, 2006

Knohl, A., Werner, R. A., Brand, W. A., & Buchmann, N. (2005). Short-term variations in $\delta^{13}\text{C}$ of ecosystem respiration reveals link between assimilation and respiration in a deciduous forest. *Oecologia*, *142*(1), 70-82.

Koch D., Jacob D., Tegen I., Rind D., Chin M., Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS (1984–2012)*, *104*(D19), 23799-23822, 1999

Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., & Rubel, F. (2006). World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, *15*(3), 259-263.

Krinner, G., Viovy, N., de Noblet-Ducoudré, N., Ogée, J., Polcher, J., Friedlingstein, P., ... & Prentice, I. C. (2005). A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system. *Global Biogeochemical Cycles*, *19*(1).

Kobayashi, K., & Salam, M. U. (2000). Comparing simulated and measured values using mean squared deviation and its components. *Agronomy Journal*, *92*(2), 345-352.

Kuppel, S., Peylin, P., Maignan, F., Chevallier, F., Kiely, G., Montagnani, L., & Cescatti, A. (2014). Model–data fusion across ecosystems: from multi-site optimizations to global simulations.

Lasslop, G., Reichstein, M., Papale, D., Richardson, A. D., Arneth, A., Barr, A., Wohlfahrt, G. (2010). Separation of net ecosystem exchange into assimilation and respiration using a light response curve approach: critical issues and global evaluation. *Global Change Biology*, 16(1), 187-208.

Large W. G., Yeager S. G., The global climatology of an interannually varying air–sea flux data set, *CLIM DYNAM*, 33, 341–364, 2008

Launois T., Belviso S., Bopp L., Fichot C.G. and Peylin P., A new model for the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide. Part 1: Assessment of direct marine emissions with an oceanic general circulation and biogeochemistry model, in press. (ACPD, 2014)

Lavorel, S., Díaz, S., Cornelissen, J. H. C., Garnier, E., Harrison, S. P., McIntyre, S., ... & Urcelay, C. (2007). Plant functional types: are we getting any closer to the Holy Grail?. In *Terrestrial ecosystems in a changing world* (pp. 149-164). Springer Berlin Heidelberg.

Lawrence, D. M., & Swenson, S. C. (2011). Permafrost response to increasing Arctic shrub abundance depends on the relative influence of shrubs on local soil cooling versus large-scale climate warming. *Environmental Research Letters*, 6(4), 045504.

Le Clainche, Y., et al. A first appraisal of prognostic ocean DMS models and prospects for their use in climate models. *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB3021, doi:10.1029/2009GB003721, 2010.

Leuenberger, M. (2007). To what extent can ice core data contribute to the understanding of plant ecological developments of the past?. *Terrestrial Ecology*, 1, 211-233.

Liss, P. S., & Merlivat, L. (1986). Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling* (pp. 113-127). Springer Netherlands.

Locatelli, R., Bousquet, P., Chevallier, F., Fortems-Cheney, A., Szopa, S., Saunois, M., ... & Wilson, C. (2013). Impact of transport model errors on the global and regional methane emissions estimated by inverse modelling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(19), 9917-9937.

Lorimer, G. H., & Pierce, J. (1989). Carbonyl sulfide: an alternate substrate for but not an activator of ribulose-1, 5-bisphosphate carboxylase. *Journal of Biological Chemistry*, 264(5), 2764-2772.

Loveland, T. R., Reed, B. C., Brown, J. F., Ohlen, D. O., Zhu, Z., Yang, L. W. M. J., & Merchant, J. W. (2000). Development of a global land cover characteristics database and

- IGBP DISCover from 1 km AVHRR data. *International Journal of Remote Sensing*, 21(6-7), 1303-1330.
- Lovelock, J. (1974). CS₂ and natural sulfur cycle. *Nature*, 248(5449), 625-626.
- Madec G., NEMO ocean general circulation model reference manuel. Internal Report. LODYC/IPSL, Paris, 2008
- Marland, G., Brenkert, A., & Olivier, J. (1999). CO₂ from fossil fuel burning: a comparison of ORNL and EDGAR estimates of national emissions. *Environmental Science & Policy*, 2(3), 265-273.
- Maseyk, K., Berry, J. A., Billesbach, D., Campbell, J. E., Torn, M. S., Zahniser, M., & Seibt, U. (2014). Sources and sinks of carbonyl sulfide in an agricultural field in the Southern Great Plains. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(25), 9064-9069.
- McMurtrie, R. E., Rook, D. A., & Kelliher, F. M. (1990). Modelling the yield of *Pinus radiata* on a site limited by water and nitrogen. *Forest Ecology and Management*, 30(1), 381-413.
- Melayah, A., Bruckler, L., & Bariac, T. (1996). Modeling the transport of water stable isotopes in unsaturated soils under natural conditions: 2. Comparison with field experiments. *Water Resources Research*, 32(7), 2055-2065.
- Mihalopoulos N., Nguyen B. C., Putaud J. P., Belviso S., The oceanic source of carbonyl sulfide (COS). *ATMOS ENVIRON A-GEN*, 26(8), 1383-1394, 1992
- Montzka, S., & Tans, P. (2004, December). Can Carbonyl Sulfide Help Constrain Gross Vegetative Fluxes of Carbon Dioxide?. In *AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 1, p. 04).
- Montzka S. A., Calvert P., Hall B. D., Elkins J. W., Conway T. J., Tans P. P., Sweeney, C., On the global distribution, seasonality, and budget of atmospheric carbonyl sulfide (COS) and some similarities to CO₂. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS* (1984–2012), 112(D9), 2007
- Morel A., Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case I waters). *J GEOPHYS RES-OCEANS* (1978–2012), 93(C9), 10749-10768, 1988
- Morel A., Gentili B., A simple band ratio technique to quantify the colored dissolved and detrital organic material from ocean color remotely sensed data. *REMOTE SENS ENVIRON*, 113(5), 998-1011, 2009
- Morfopoulos, C., Foster, P. N., Friedlingstein, P., Bousquet, P., & Prentice, I. C. (2012). A global model for the uptake of atmospheric hydrogen by soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3).

- New, M., Hulme, M., & Jones, P. (2000). Representing twentieth-century space-time climate variability. Part II: Development of 1901-96 monthly grids of terrestrial surface climate. *Journal of Climate*, *13*(13), 2217-2238.
- Ngo-Duc, T., Polcher, J., & Laval, K. (2005). A 53-year forcing data set for land surface models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, *110*(D6).
- Nguyen, B. C., Mihalopoulos, N., Putaud, J. P., & Bonsang, B. (1995). Carbonyl sulfide emissions from biomass burning in the tropics. *Journal of atmospheric chemistry*, *22*(1-2), 55-65.
- Notholt J., Weisenstein D., Kuang Z., Rinsland C. P., Toon G. C., Rex M., Schrems O., Composition of the upper tropical troposphere and its influence on the stratospheric aerosol formation. EGS-AGU-EUG Joint Assembly (Vol. 1, p. 4024), 2003
- Patra, P. K., Houweling, S., Krol, M., Bousquet, P., Belikov, D., Bergmann, D., ... & Wilson, C. (2011). TransCom model simulations of CH₄ and related species: linking transport, surface flux and chemical loss with CH₄ variability in the troposphere and lower stratosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(24), 12813-12837.
- Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H., & Mihalopoulos, N. (1999). FT-IR product study of the OH-initiated oxidation of DMS in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment* *33* (1999), 25-33. *Atmospheric Environment*, *33*(18), 3083-3084.
- Peylin, P., Chevallier, F., & Engelen, R. (2005). The contribution of AIRS data to the estimation of CO₂ sources and sinks. *Geophysical Research Letters*.
- Peylin, P., Bacour, C., MacBean, N., Leonard, S., Maignan, F., Thum, T., ... & Santaren, D. (2014, May). How best to optimize a global process-based carbon land surface model?. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (Vol. 16, p. 10302).
- Piovesan, G., & Adams, J. M. (2000). Carbon balance gradient in European forests: interpreting EUROFLUX. *Journal of Vegetation Science*, *11*(6), 923-926.
- Poulter, B., Ciais, P., Hodson, E., Lischke, H., Maignan, F., Plummer, S., & Zimmermann, N. E. (2011). Plant functional type mapping for earth system models. *Geoscientific Model Development*, *4*(4), 993-1010.
- Protoschill-Krebs, G., & Kesselmeier, J. (1992). Enzymatic Pathways for the Consumption of Carbonyl Sulphide (COS) by Higher Plants. *Botanica Acta*, *105*(3), 206-212.
- Protoschill-Krebs, G., Wilhelm, C., & Kesselmeier, J. (1995). Consumption of carbonyl sulphide by *Chlamydomonas reinhardtii* with different activities of carbonic anhydrase (CA) induced by different CO₂ growing regimes. *Botanica Acta*, *108*(5), 445-448.

- Protoschill-Krebs, G., Wilhelm, C., & Kesselmeier, J. (1996). Consumption of carbonyl sulphide (COS) by higher plant carbonic anhydrase (CA). *Atmospheric Environment*, 30(18), 3151-3156.
- Plass, G. N. (1956). Effect of carbon dioxide variations on climate. *American Journal of Physics*, 24(5), 376-387.
- Preiswerk D., Najjar R. G., A global, open-ocean model of carbonyl sulfide and its air-sea flux. *GLOBAL BIOGEOCHEM CY*, 14(2), 585-598, 2000
- Radford-Knoery J., Cutter G. A., Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection. *ANAL CHEM*, 65(8), 976-982, 1993
- Raffalli-Delercq, G., Masson-Delmotte, V., Dupouey, J. L., Stievenard, M., Breda, N., & Moisselin, J. M. (2004). Reconstruction of summer droughts using tree-ring cellulose isotopes: A calibration study with living oaks from Brittany (western France). *Tellus B*, 56(2), 160-174.
- Rasmussen R. A., Khalil M. A. K., Hoyt S. D., The oceanic source of carbonyl sulfide (OCS). *ATMOS ENVIRON* (1967), 16(6), 1591-1594, 1982
- Reichstein, M., Falge, E., Baldocchi, D., Papale, D., Aubinet, M., Berbigier, P., ... & Valentini, R. (2005). On the separation of net ecosystem exchange into assimilation and ecosystem respiration: review and improved algorithm. *Global Change Biology*, 11(9), 1424-1439.
- Richardson, C. W., & Wright, D. A. (1984). WGEN: A model for generating daily weather variables. *ARS (USA)*.
- Risi, C. (2009). Water stable isotopes: application to the water cycle and climate variations study.
- Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., & Jouzel, J. (2010). Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model: Model evaluation for present-day and past climates and applications to climatic interpretations of tropical isotopic records. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 115(D12).
- Rowland, F. S. (1979, August). The atmospheric and oceanic sinks for carbonyl sulfide. In *4th International Conference of the Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution*.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records*, 1-36.
- Sandoval-Soto, L., Stanimirov, M., Hobe, M. V., Schmitt, V., Valdes, J., Wild, A., &

- Kesselmeier, J. (2005). Global uptake of carbonyl sulfide (COS) by terrestrial vegetation: Estimates corrected by deposition velocities normalized to the uptake of carbon dioxide (CO₂). *Biogeosciences*, 2(2), 125-132.
- Sandoval-Soto, L., Kesselmeier, M., Schmitt, V., Wild, A., & Kesselmeier, J. (2012). Observations of the uptake of carbonyl sulfide (COS) by trees under elevated atmospheric carbon dioxide concentrations. *Biogeosciences Discussions*, 9(2), 2123-2152.
- Scartazza, A., Mata, C., Matteucci, G., Yakir, D., Moscatello, S., & Brugnoli, E. (2004). Comparisons of $\delta^{13}\text{C}$ of photosynthetic products and ecosystem respiratory CO₂ and their responses to seasonal climate variability. *Oecologia*, 140(2), 340-351.
- Schaphoff, S., Lucht, W., Gerten, D., Sitch, S., Cramer, W., & Prentice, I. C. (2006). Terrestrial biosphere carbon storage under alternative climate projections. *Climatic Change*, 74(1-3), 97-122.
- Schenk, S., Kesselmeier, J., & Anders, E. (2004). How does the exchange of one oxygen atom with sulfur affect the catalytic cycle of carbonic anhydrase?. *Chemistry-A European Journal*, 10(12), 3091-3105.
- Scherr, N., & Nguyen, L. (2009). *Mycobacterium* versus *Streptomyces*—we are different, we are the same. *Current opinion in microbiology*, 12(6), 699-707. Seibt et al., 2006
- Seibt, U., Wingate, L., Lloyd, J., & Berry, J. A. (2006). Diurnally variable $\delta^{18}\text{O}$ signatures of soil CO₂ fluxes indicate carbonic anhydrase activity in a forest soil. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences (2005–2012)*, 111(G4).
- Seibt, U., Kesselmeier, J., Sandoval-Soto, L., Kuhn, U., & Berry, J. A. (2010). A kinetic analysis of leaf uptake of COS and its relation to transpiration, photosynthesis and carbon isotope fractionation. *Biogeosciences*, 7(1), 333-341.
- Simmons, J. S., Klemetsson, L., Hultberg, H., & Hines, M. E. (1999). Consumption of atmospheric carbonyl sulfide by coniferous boreal forest soils. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 104(D9), 11569-11576.
- Sitch, S., Smith, B., Prentice, I. C., Arneth, A., Bondeau, A., Cramer, W., ... & Venevsky, S. (2003). Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model. *Global Change Biology*, 9(2), 161-185.
- Smet, E., Lens, P., & Langenhove, H. V. (1998). Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(1), 89-117.
- Smith, T. M., Shugart, H. H., & Woodward, F. I. (Eds.). (1997). *Plant functional types: their*

relevance to ecosystem properties and global change (Vol. 1). Cambridge University Press.

Smith-Downey, N. V., Randerson, J. T., & Eiler, J. M. (2006). Temperature and moisture dependence of soil H₂ uptake measured in the laboratory. *Geophysical research letters*, 33(14).

Stern, D. I. (2001). *Global sulfur emissions in the 1990s*. Australian National University, Centre for Resource and Environmental Studies.

Stimler, K., Montzka, S. A., Berry, J. A., Rudich, Y., & Yakir, D. (2010). Relationships between carbonyl sulfide (COS) and CO₂ during leaf gas exchange. *New Phytologist*, 186(4), 869-878.

Suntharalingam P., Kettle A. J., Montzka S. M., Jacob D. J., Global 3-D model analysis of the seasonal cycle of atmospheric carbonyl sulfide: Implications for terrestrial vegetation uptake. *GEOPHYS RES LETT*, 35(19), 2008

Tarantola, A. (1987). Inverse problems theory. *Methods for Data Fitting and Model Parameter Estimation*. Elsevier, Southampton.

Takahashi, Taro, et al. "Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans." *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56.8 (2009): 554-577.

Tedetti M., Sempéré R., Penetration of ultraviolet radiation in the marine environment. A review. *PHOTOCHEM PHOTOBIOLOG*, 82(2), 389-397, 2006

Trenberth, Kevin E. "The impact of climate change and variability on heavy precipitation, floods, and droughts." *Encyclopedia of hydrological sciences* (2008).

Turco, R. P., et al. "OCS, stratospheric aerosols and climate." (1980): 283-285.

Turner, Suzanne M., and Peter S. Liss. "Measurements of various sulphur gases in a coastal marine environment." *Journal of Atmospheric Chemistry* 2.3 (1985): 223-232.

Tyndall, J. "On the Action of Gases and Vapours on Radiant Heat." (1861): 348-351.

Ueno, Yuichiro, et al. "Geological sulfur isotopes indicate elevated OCS in the Archean atmosphere, solving faint young sun paradox." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106.35 (2009): 14784-14789.

Uher G., Distribution and air-sea exchange of reduced sulphur gases in European coastal waters. *ESTUAR COAST SHELF S*, 70(3), 338-360, 2006

Uher G., Andreae M. O., Photochemical production of carbonyl sulfide in North Sea water: A process study. *LIMNOL OCEANOGR*, 42(3), 432-442, 1997

Ulshöfer V. S., Uher G., Andreae M. O., Evidence for a winter sink of atmospheric carbonyl sulfide in the northeast Atlantic Ocean. *GEOPHYS RES LETT*, 22(19), 2601-2604, 1995

Ulshöfer V. S., Flock O. R., Uher G., Andreae M. O., Photochemical production and air-sea exchange of carbonyl sulfide in the eastern Mediterranean Sea. *MAR CHEM*, 53(1), 25-39, 1996

Van der Werf, Guido R., et al. "Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009)." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.23 (2010): 11707-11735.

Van Diest, H., and J. Kesselmeier. "Soil atmosphere exchange of carbonyl sulfide (COS) regulated by diffusivity depending on water-filled pore space." *Biogeosciences* 5.2 (2008): 475-483.

Verheyden, Anouk, et al. "Comparison between $\delta^{13}\text{C}$ of α -cellulose and bulk wood in the mangrove tree *Rhizophora mucronata*: Implications for dendrochemistry." *Chemical Geology* 219.1 (2005): 275-282.

Voldner, E. C., et al. "Comparison between measured and computed concentrations of sulphur compounds in eastern North America." *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 86.C6 (1981): 5339-5346.

Von Hobe M., Cutter G. A., Kettle A. J., Andreae M. O., Dark production: A significant source of oceanic COS. *J GEOPHYS RES-OCEANS* (1978–2012), 106(C12), 31217-31226, 2001

Von Hobe M., Najjar R. G., Kettle A. J., Andreae M. O., Photochemical and physical modeling of carbonyl sulfide in the ocean. *J GEOPHYS RES-OCEANS* (1978–2012), 108(C7), 2003

Wania, R., I. Ross, and I. C. Prentice. "Implementation and evaluation of a new methane model within a dynamic global vegetation model: LPJ-WHyMe v1. 3.1." *Geoscientific Model Development* 3.2 (2010): 565-584.

Wanninkhof R., Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J GEOPHYS RES-OCEANS* (1978–2012), 97(C5), 7373-7382, 1992

Watts S. F., The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *ATMOS ENVIRON*, 34(5), 761-779, 2000

Weiss P. S., Johnson J. E., Gammon R. H., Bates T. S., Reevaluation of the open ocean source

of carbonyl sulfide to the atmosphere. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS* (1984–2012), 100(D11), 23083-23092, 1995a

Weiss P. S., Andrews S. S., Johnson J. E., Zafiriou O. C., Photoproduction of carbonyl sulfide in South Pacific Ocean waters as a function of irradiation wavelength. *GEOPHYS RES LETT*, 22(3), 215-218, 1995b

Whelan, M. E., Min, D. H., & Rhew, R. C. (2013). Salt marsh vegetation as a carbonyl sulfide (COS) source to the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 73, 131-137.

White, M. L., Zhou, Y., Russo, R. S., Mao, H., Talbot, R., Varner, R. K., & Sive, B. C. (2011). "Carbonyl sulfide exchange in a temperate loblolly pine forest grown under ambient and elevated CO₂" published in *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 547–561, 2010. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12037-12038.

Wingate, Lisa, et al. "Evaporation and carbonic anhydrase activity recorded in oxygen isotope signatures of net CO₂ fluxes from a Mediterranean soil." *Global change biology* 14.9 (2008): 2178-2193.

Wingate, Lisa, et al. "Photosynthetic carbon isotope discrimination and its relationship to the carbon isotope signals of stem, soil and ecosystem respiration." *New Phytologist* 188.2 (2010): 576-589.

Wohlfahrt G., Brilli F., Hörtnagl L., Xu X., Bingemer H., Hansel A., Loreto F., Carbonyl sulfide (COS) as a tracer for canopy photosynthesis, transpiration and stomatal conductance: potential and limitations†. *PLANT CELL ENVIRON*, 35(4), 657-667, 2012

Xu X., Bingemer H. G., Georgii H. W., Schmidt U., Bartell, U., Measurements of carbonyl sulfide (COS) in surface seawater and marine air, and estimates of the air-sea flux from observations during two Atlantic cruises. *J GEOPHYS RES-OC ATMOS* (1984–2012), 106(D4), 3491-3502, 2001

Yi, Zhigang, et al. "Soil uptake of carbonyl sulfide in subtropical forests with different successional stages in south China." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 112.D8 (2007).

Zepp R. G., Andreae M. O., Factors affecting the photochemical production of carbonyl sulfide in seawater. *GEOPHYS RES LETT*, 21(25), 2813-2816, 1994