



**HAL**  
open science

# Observations continues de la composition atmosphérique au sud Groenland

Jean-Louis Bonne

► **To cite this version:**

Jean-Louis Bonne. Observations continues de la composition atmosphérique au sud Groenland. Climatologie. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2015. Français. NNT : 2015VERS008V . tel-01254787

**HAL Id: tel-01254787**

**<https://theses.hal.science/tel-01254787>**

Submitted on 12 Jan 2016

**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.



Thèse de doctorat de l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

*Présentée par*

**Jean-Louis Bonne**

*en vue de l'obtention du grade de*

**Docteur de l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines**

*Spécialité:*

**Météorologie, océanographie physique et physique de l'environnement**

*Préparée au:*

**Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement  
(IPSL, CEA-CNRS-UVSQ)**

# **Observations continues de la composition atmosphérique au sud Groenland**

*Continuous monitoring of the atmospheric composition in southern Greenland*

*Soutenue publiquement le 27 avril 2015 devant le jury composé de:*

<b>M. Philippe Bousquet</b>	Président
<b>M. Thomas Blunier</b>	Rapporteur
<b>M. Hubert Gallée</b>	Rapporteur
<b>M. Harald Sodemann</b>	Examineur
<b>Mme Chantal Claud</b>	Examinatrice
<b>Mme Martina Schmidt</b>	Invitée
<b>Mme Valérie Masson-Delmotte</b>	Directrice de thèse
<b>M. Marc Delmotte</b>	Co-directeur de thèse



---

## Remerciements

Avec ce travail, Valérie et Marc, qui m'ont accepté en stage puis en thèse, m'ont ouvert les portes de l'Arctique en m'offrant l'opportunité de découvrir le Groenland. Leurs qualités scientifiques ainsi qu'humaines m'ont été bien précieuses durant ces quelques années. Je suis heureux et chanceux d'avoir été encadré avec autant d'enthousiasme et de bienveillance, et j'attends avec envie de nouvelles collaborations.

Je tiens à remercier les pionniers Jost et Marc qui ont créé la station d'Ivittuut en 2007, me permettant de commencer à travailler avec une base de données déjà existante. Cette station a été soutenue par de nombreuses personnes. En premier lieu, par les militaires du Grønlands Kommando de Grønneidal qui ont apporté une aide logistique précieuse et ont effectué la maintenance des instruments toutes les semaines durant sept ans. Merci aussi à John Arsuk pour nous avoir fourni du courant et un si bon accueil. Merci également aux équipes RAMCES et GLACCIOS qui ont prêté main forte sur le terrain ou nous ont soutenus depuis le laboratoire et ont contribué aux traitements des données, Cyrille, Olivier, Victor, Michel, Marie, Lynn, Amara.

J'ai aussi eu la possibilité de collaborer avec de nombreux collègues du LSCE et d'autres laboratoires, notamment Harald Sodemann et Thomas Blunier, qui ont accepté de faire partie de mon comité de thèse, mais aussi Laurent Bopp, Philippe Bousquet, Camille Risi, Gilles Reverdin, Hans-Christian Steen-Larsen, Martin Werner et bien d'autres.

Merci à Harald Sodemann de m'avoir accueilli quelques jours à Zurich pour me donner les clés de son modèle, comme à Isabelle Pison d'avoir pris la peine de fouiller dans les archives de l'ECMWF pour trouver les données météorologiques nécessaires à mes simulations.

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury, qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse, et pour l'attention qu'ils y ont consacré, d'autant plus avec un manuscrit et une soutenance en français.

Au laboratoire et en dehors, le soutien de mes amis et de ma famille a été primordial. Au LSCE, je remercie tous mes camarades de labeur thésards et post-docs ainsi que les stagiaires et permanents qui ont rendu ces années agréables et enrichissantes. Je pense en particulier aux anciens OACOS Antoine, Lamia, Lucie et Pauline, mais aussi à tous ceux que j'ai rencontré au laboratoire, à la bande de l'équipe RAMCES avec qui j'ai partagé la plupart de mes pauses déjeuner et quelques paquets de chouquettes dûment gagnés.

Quand je n'errais pas dans les brumes du plateau de Saclay, je vivais aussi une formidable expérience de vie en communauté qui m'a insufflé beaucoup de vie et de bonheur avec la joyeuse bande de gros du 22 Thillooy: Marien, Simon, Renaud, Thomas, Tom, Noémie, Alix, la coloc fantôme Marie-Cécilia, et tous ceux qui ont marqué les lieux par leur passage.

Un très grand merci à ma famille qui m'a accompagné jusqu'à la soutenance. Et enfin, merci à toi Alix. Tu as fait bien plus que partager ma vie ces dernières années. Tu sais m'encourager et tu m'apprends énormément.

---

## Résumé

Le but de ma thèse est de conduire et d'utiliser les premières observations atmosphériques de surface du  $\text{CO}_2$ , de l' $\text{O}_2$ , du  $\text{CH}_4$  et de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations dans la région peu instrumentée du sud du Groenland. Quelles informations ces observations locales peuvent-elles nous apporter à la fois concernant les processus atmosphériques locaux et concernant le transport atmosphérique à grande échelle? Peut-on en extraire des informations sur les échanges entre la surface et l'atmosphère, qui constituent une part cruciale des cycles biogéochimiques du carbone et de l'eau? L'interprétation paléoclimatique des enregistrements de carottes de glace au Groenland peut-elle bénéficier de ces observations?

Après une validation des observations menées à Ivittuut, sur la côte sud-ouest du Groenland, en regard de normes internationales de qualité, confirmant leur représentativité des variations atmosphériques, j'ai commencé par interpréter ces observations en analysant leur variabilité à différentes échelles de temps et découlant de processus spécifiques. Ceci m'a permis de montrer que le site de mesure était très peu influencé par des phénomènes locaux : peu de sources locales de gaz à effet de serre, et de processus locaux agissant sur la composition isotopique de la vapeur d'eau. Cette caractéristique facilite l'attribution des variations observées à des changements de transport atmosphérique de grande échelle en lien avec des sources distantes.

Pour comprendre les variations observées, je les ai mises en relation avec des observations issues d'autres sites ainsi qu'avec des sorties de modèles atmosphériques de grande échelle. D'une part, j'ai constaté que de nombreuses variations de la composition atmosphérique à l'échelle synoptique pouvaient être expliquées par des modifications du transport atmosphérique de grande échelle. J'ai aussi pu identifier la représentativité spatiale de nos observations, et contribuer à l'évaluation de modèles atmosphériques de grande échelle. Enfin, un cas d'étude durant la vague de chaleur ayant affecté la totalité du Groenland durant l'été 2012 m'a permis de suivre le transport atmosphérique de masses d'air et d'observer en plusieurs points ses impacts sur la composition isotopique de la vapeur d'eau, notamment sur la conservation du signal d'excès en deutérium, qui n'avait jamais été observée auparavant.

Enfin, la combinaison des observations et de la modélisation atmosphérique m'a permis de mettre en évidence les contributions de l'observation atmosphérique en terme de documentation des échanges entre la surface et l'atmosphère : par une attribution des valeurs observées aux sources potentielles identifiées par modélisation des masses d'air affectant la station pour le  $\text{CH}_4$  et la composition isotopique de la vapeur d'eau, et par la comparaison des observations à des simulations de transport direct de sources connues issues d'inventaires pour le  $\text{CH}_4$  ou modélisées pour le  $\text{CO}_2$  et l' $\text{O}_2$  océanique.

**Mots clés : Groenland, observations atmosphériques continues, cycle du carbone,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , cycle hydrologique, isotopes stables de l'eau**

---

## Summary

South Greenland is a key region placed under Arctic and Northern Atlantic influences, which is poorly documented in terms of atmospheric monitoring. The aim of my thesis is to conduct and use the first regional atmospheric observations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and isotopic composition of water vapour and precipitation performed in Ivittuut, a coastal site in south-west Greenland. Which information can we infer from these atmospheric observations, in terms of local atmospheric processes and large scale atmospheric transport variations? Can we use these observations to document the surface-air exchanges of these compounds, which represent an important part of the water and carbon biogeochemical cycles?

After validating the observations regarding international precision recommendations, I have been able to analyse the variabilities at different time scales, resulting from different specific processes. This highlighted the fact the atmospheric composition of our site is weakly influenced by local processes, either for local greenhouse gases sources or small scale atmospheric variations affecting water vapour isotopic composition. This facilitates the interpretation of our observations in terms of large scale atmospheric transport signals.

To better understand the observed variations, I related our data series with other observations originating from different sites, and with outputs from different atmospheric models. I have first witnessed the links between variations of atmospheric composition and large synoptic scale atmospheric transport changes. Then, I have identified the spatial representativity of our observations and contributed to the evaluation of atmospheric models. The case study of a strong heat wave covering Greenland during summer 2012 allowed me to study the transport of water vapour within an air mass between different stations. It allowed me to provide the first experimental observation of deuterium excess conservation during atmospheric transport.

Finally, combining observations and atmospheric simulations, I have documented surface-air exchanges of the observed compounds: first by the attribution of observed values of  $\text{CH}_4$  and water vapour isotopic composition to their simulated potential origins, secondly by the comparison of observed variations with the direct simulation of atmospheric transport of either  $\text{CH}_4$  sources estimated from inventories or simulated  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  air-sea fluxes from an ocean model.

**Keywords:** Greenland, continuous atmospheric observations, carbon cycle,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , hydrologic cycle, water stables isotopes

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>19</b>
<b>1</b>	<b>Motivations et organisation du manuscrit</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>Site d'étude et enjeux des mesures</b>	<b>25</b>
2.1	Les circulations atmosphérique et océanique dans la région de l'Atlantique Nord	27
2.1.1	La circulation océanique dans l'Atlantique Nord	27
2.1.2	La circulation atmosphérique dans l'Atlantique Nord	30
2.1.3	Couplages entre variabilités atmosphériques et océaniques dans l'Atlantique Nord à l'échelle décennale et multi-décennale	32
2.1.4	Les circulations atmosphérique et océanique autour du sud Groenland	32
2.1.5	Les changements climatiques récents au Groenland	33
2.2	Le dioxyde de carbone	36
2.2.1	Le dioxyde de carbone atmosphérique	36
2.2.2	Le dioxyde de carbone océanique	37
2.2.3	Quantification globale des sources et puits de CO <sub>2</sub> atmosphérique	38
2.3	L'oxygène atmosphérique, en lien avec le dioxyde de carbone	40
2.3.1	Relations des cycles du CO <sub>2</sub> et de l'O <sub>2</sub>	40
2.3.2	Unité adaptée à l'O <sub>2</sub> atmosphérique et <i>Atmospheric Potential Oxygen</i>	42
2.3.3	Tendances, cycles saisonniers et gradients inter-hémisphériques	43
2.4	Le méthane atmosphérique	44
2.4.1	Évolutions globales des concentrations de méthane	44
2.4.2	Distribution globale et évolutions saisonnières	45
2.4.3	Sources et puits du méthane atmosphérique	45
2.5	La composition isotopique des précipitations et de la vapeur d'eau	49
2.5.1	Unité de mesure des isotopes de l'eau	49
2.5.2	Les processus de fractionnement isotopique	50
2.5.3	Relations entre $\delta D$ et $\delta^{18}O$	51
2.5.3.1	La droite des eaux météoriques	51
2.5.3.2	L'excès en deutérium	52

2.5.4	Modèles simples de fractionnement isotopique . . . . .	52
2.5.4.1	Évaporation d'une surface d'eau . . . . .	52
2.5.4.2	Distillation de Rayleigh . . . . .	53
2.5.5	Distribution spatiale de la composition isotopique de l'eau . . . . .	55
2.5.6	Motivations pour mieux comprendre les processus contrôlant la composition isotopique de l'eau au Groenland . . . . .	58
<b>II</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>60</b>
<b>3</b>	<b>Acquisition d'observations atmosphériques de gaz à effet de serre et de la composition isotopique de l'eau</b>	<b>61</b>
3.1	Préambule : recommandations de précision et échelles internationales pour l'intercomparaison . . . . .	62
3.2	La station d'observations d'Ivittuut, au sud Groenland . . . . .	63
3.3	Acquisition d'observations météorologiques . . . . .	64
3.4	Acquisition d'observations ponctuelles par prélèvements . . . . .	65
3.4.1	Échantillonnage de l'air par flacons pour l'analyse des gaz à effet de serre et du dioxygène . . . . .	65
3.4.2	Échantillonnage des précipitations pour la composition isotopique de l'eau . . . . .	66
3.5	Acquisition, calibration et contrôle des observations continues . . . . .	69
3.5.1	Acquisition de mesures continues de gaz à effet de serre et de dioxygène . . . . .	69
3.5.1.1	Mesures de CO <sub>2</sub> par un analyseur NDIR . . . . .	70
3.5.1.2	Mesures de CO <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> par un analyseur WS-CRDS . . . . .	75
3.5.1.3	Intercomparaison des deux analyseurs CO <sub>2</sub> . . . . .	84
3.5.1.4	Mesures du rapport $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ par un analyseur paramagnétique . . . . .	88
3.5.1.5	Validation des mesures continues par les prélèvements d'air . . . . .	93
3.5.2	Observations continues de la composition isotopique de la vapeur d'eau . . . . .	96
3.6	Traitement des données : lissage des séries temporelles et extraction des tendances . . . . .	104
3.7	Conclusions . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Modélisation de la composition et du transport atmosphériques</b>	<b>109</b>
4.1	Modèles de circulation régionale ou générale de l'atmosphère . . . . .	110
4.1.1	AGCMs simulant les isotopes de l'eau . . . . .	110
4.1.2	Modèles de circulation atmosphérique régional (RCM) . . . . .	112
4.2	Modélisation lagrangienne de la dispersion atmosphérique . . . . .	113
4.2.1	Transport d'air sec . . . . .	114
4.2.2	Transport d'air humide . . . . .	116
4.3	Transport atmosphérique appliqué à des flux de surface océan-atmosphère . . . . .	118
4.3.1	Modélisation couplée physique-biogéochimique de l'océan . . . . .	118

4.3.2	Transport de gaz appliqué aux flux océan-atmosphère . . . . .	119
4.4	Modélisation des concentrations atmosphériques de CH <sub>4</sub> . . . . .	120
4.4.1	Modélisation inverse du CH <sub>4</sub> avec un AGCM . . . . .	120
4.4.2	RCM simulant le transport de CH <sub>4</sub> . . . . .	120
4.5	Conclusion . . . . .	122
<b>III Résultats</b>		<b>123</b>
<b>5</b>	<b>Variations locales des paramètres observés, de l'échelle journalière à multi-annuelle</b>	<b>124</b>
5.1	Contexte météorologique à grande échelle durant la période d'observations . . . . .	126
5.2	Enregistrements complets des différents paramètres . . . . .	127
5.2.1	Observations météorologiques . . . . .	127
5.2.2	Observations de CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> . . . . .	131
5.2.3	Composition isotopique de l'eau . . . . .	131
5.2.4	Conclusions . . . . .	135
5.3	Variations diurnes . . . . .	135
5.3.1	Paramètres météorologiques . . . . .	135
5.3.2	Cycles diurnes sur le CO <sub>2</sub> , le δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> et l'APO . . . . .	136
5.3.3	Cycle diurne du CH <sub>4</sub> . . . . .	138
5.3.4	Cycle diurne de la composition isotopique de la vapeur d'eau . . . . .	139
5.3.5	Conclusions sur les variations diurnes . . . . .	142
5.4	Variations saisonnières . . . . .	143
5.4.1	Cycles saisonniers du CO <sub>2</sub> , du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , de l'APO . . . . .	143
5.4.2	Cycle saisonnier du CH <sub>4</sub> . . . . .	144
5.4.3	Cycles saisonniers des compositions isotopiques de la vapeur d'eau et des précipitations . . . . .	146
5.4.3.1	Cycle saisonnier de la vapeur d'eau . . . . .	146
5.4.3.2	Cycle saisonnier de la composition isotopique des précipitations . . . . .	147
5.4.4	Conclusions sur les variations saisonnières . . . . .	149
5.5	Tendances à l'échelle multi-annuelle et variations à l'échelle inter-annuelle . . . . .	150
5.5.1	Tendances à l'échelle multi-annuelle et variabilité inter-annuelle du CO <sub>2</sub> , du CH <sub>4</sub> et du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	150
5.5.2	Variabilité inter-annuelle de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations . . . . .	152
5.5.3	Conclusions sur les tendances à l'échelle multi-annuelle et les variabilités inter-annuelles . . . . .	153
5.6	Variations à l'échelle synoptiques . . . . .	154

5.6.1	Variations synoptiques du CO <sub>2</sub> , du CH <sub>4</sub> et du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	154
5.6.2	Variations synoptiques de la composition isotopique de la vapeur d'eau . .	156
5.6.3	Conclusions sur les variations synoptiques . . . . .	159
5.7	Conclusions . . . . .	160
<b>6</b>	<b>Représentativité spatiale et influence des processus de grande échelle</b>	<b>163</b>
6.1	Influence du transport sur la composition atmosphérique . . . . .	165
6.1.1	Zone d'influence moyenne de la station . . . . .	165
6.1.1.1	Empreinte moyenne des masses d'air . . . . .	165
6.1.1.2	Zones sources moyennes d'humidité . . . . .	165
6.1.2	Lien entre transport et variations de la composition atmosphérique . . . .	167
6.1.2.1	Variations à l'échelle synoptique du transport atmosphérique . .	167
6.1.2.2	Variations à l'échelle saisonnière . . . . .	171
6.2	Confrontation à des sorties de modèles de circulation atmosphérique . . . . .	172
6.2.1	Reproduction des concentrations de CH <sub>4</sub> dans une inversion globale utilisant LMDz . . . . .	173
6.2.2	Modélisation de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations par LMDz-iso . . . . .	176
6.3	Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau . . . . .	183
6.3.1	Introduction . . . . .	185
6.3.2	Data and methods . . . . .	188
6.3.2.1	In situ water vapour isotopic measurements . . . . .	188
6.3.2.2	IASI remote sensing data and model-data comparison methodology	189
6.3.2.3	Distillation simulation using a theoretical model . . . . .	189
6.3.2.4	Isotopic enabled atmospheric general circulation models . . . . .	190
6.3.2.5	Regional atmospheric modelling . . . . .	191
6.3.2.6	Moisture source diagnostic . . . . .	193
6.3.2.7	Time scales used for the analyses . . . . .	193
6.3.3	Results and discussion . . . . .	194
6.3.3.1	Greenland meteorological changes during the melt event . . . . .	194
6.3.3.2	Moisture sources locations . . . . .	197
6.3.3.3	Observations of water vapour isotopic composition . . . . .	200
6.3.3.4	Simulation of isotopic distillation during water transport . . . . .	202
6.3.3.5	Simulations of water vapour isotopic composition . . . . .	204
6.3.3.6	Meteorological conditions and water vapour isotopic composition in the moisture source region . . . . .	208
6.3.4	Conclusions and perspectives . . . . .	209
6.3.5	Ivittuut moisture source diagnostic . . . . .	213

6.3.6	NEEM water vapour isotopic composition and meteorological parameters relationships . . . . .	214
6.3.7	Cloud fraction over Ivittuut and NEEM from CALIPSO observations and LMDz-iso . . . . .	215
6.3.8	Different parametrisations of mixed clouds representation in LMDz-iso model . . . . .	218
6.3.9	Measurements of snow pit impurity at NEEM . . . . .	221
6.4	Conclusions . . . . .	223
<b>7</b>	<b>Documentation des échanges surface-atmosphère</b>	<b>225</b>
7.1	Attribution de valeurs observées de composition atmosphérique à leurs sources potentielles . . . . .	227
7.1.1	Attribution des anomalies de CH <sub>4</sub> aux zones d'influence . . . . .	227
7.1.2	Attribution des valeurs de d-excess aux sources d'évaporation . . . . .	230
7.2	Modélisation de la sensibilité de la station aux sources de CH <sub>4</sub> de l'Amérique du Nord au Groenland . . . . .	233
7.2.1	Restitution du signal par le modèle . . . . .	234
7.2.2	Analyse des contributions des différentes sources aux variations synoptiques	234
7.3	Origines atmosphériques et océaniques des variations saisonnières à inter-annuelles d'APO (article) . . . . .	237
7.3.1	Introduction . . . . .	238
7.3.1.1	The APO tracer . . . . .	239
7.3.1.2	Overview of the key findings from existing APO records and simulations . . . . .	240
7.3.1.3	North Atlantic processes, and motivations for APO measurements in South Greenland . . . . .	241
7.3.1.4	This study . . . . .	243
7.3.2	Material and methods . . . . .	244
7.3.2.1	CO <sub>2</sub> , δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> in situ observations and APO calculation . . . . .	244
7.3.2.2	Air mass back-trajectories and footprint calculations . . . . .	246
7.3.2.3	APO simulations . . . . .	246
7.3.2.4	Identification of seasonal cycles and inter-annual variations . . . . .	249
7.3.3	Results . . . . .	250
7.3.3.1	Meteorological and oceanographic context of the study period . . . . .	250
7.3.3.2	Observed and modelled APO time series . . . . .	250
7.3.3.3	Average APO seasonal cycle . . . . .	251
7.3.3.4	Inter-annual APO variability . . . . .	253
7.3.4	Discussion . . . . .	257
7.3.4.1	Atmospheric transport effects . . . . .	257

TABLE DES MATIÈRES

---

7.3.4.2	Influences of the oceanic processes . . . . .	260
7.3.5	Conclusions . . . . .	263
7.3.6	Acknowledgments . . . . .	265
7.3.7	Supplementary Materials . . . . .	266
7.4	Conclusions du chapitre . . . . .	271
<b>IV</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>272</b>
<b>8</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>273</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>277</b>
	<b>Annexes</b>	<b>310</b>

# Table des figures

2.1	Carte des mers nordiques et de l'Atlantique Subarctique et représentation schématique de la circulation des courants de surface et profonds, par Curry & Mauritzen (2005) . . . . .	28
2.2	Évolution de l'AMO, de 1870 à 2012, d'après Stocker <i>et al.</i> (2013), <i>Box 2.5</i> . . . . .	29
2.3	Les quatre régimes de temps de l'Atlantique Nord . . . . .	31
2.4	Exemples des deux types de "courants jets de pointe" du Groenland . . . . .	33
2.5	Changements de couverture de glace de mer et de production végétale autour du Groenland de 1982 à 2010, par Bhatt <i>et al.</i> (2010) . . . . .	34
2.6	Bilan de masse de la calotte groenlandaise, par Broeke <i>et al.</i> (2009) . . . . .	35
2.7	Inventaire du CO <sub>2</sub> anthropique stocké dans l'océan sur la colonne totale, par Sabine <i>et al.</i> (2004) . . . . .	37
2.8	Évolution des différents composants du budget carbone global, par Le Quéré <i>et al.</i> (2013) . . . . .	39
2.9	Représentation schématique des cycles de l'O <sub>2</sub> et du CO <sub>2</sub> . . . . .	41
2.10	Évolution de la concentration du CH <sub>4</sub> atmosphérique et des sources et puits, des années 1980 à 2000 Kirschke <i>et al.</i> (2013) . . . . .	46
2.11	Distribution globale du méthane dans la couche limite marine lissée et en moyenne zonale, d'après Dlugokencky <i>et al.</i> (1994). . . . .	47
2.12	Appauvrissement d'une masse d'air lors de son transport . . . . .	54
2.13	Distribution annuelle globale des compositions isotopiques des précipitations, par van der Veer <i>et al.</i> (2009) . . . . .	56
2.14	Distribution annuelle globale du $\delta D$ de la vapeur d'eau, par Frankenberg <i>et al.</i> (2009) . . . . .	56
3.1	$\delta D$ vs $\delta^{18}O$ pour les échantillons de précipitations . . . . .	68
3.2	Évolution des mesures d'un gaz cible sur l'analyseur CO <sub>2</sub> NDIR . . . . .	72
3.3	Test de sensibilité à la pression de l'analyseur CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> . . . . .	77
3.4	Répétabilité des instruments ICOS sur les mesures de gaz cible . . . . .	79
3.5	Séries temporelle d'un gaz cible de courte durée mesuré par l'analyseur CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> . . . . .	80

TABLE DES FIGURES

---

3.6	Séries temporelle d'un gaz cible de longue durée mesuré par l'analyseur CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	82
3.7	Séries temporelles CO <sub>2</sub> par deux analyseurs avec 3 dispositifs expérimentaux différents . . . . .	85
3.8	Intercomparaison des deux analyseurs CO <sub>2</sub> de septembre 2011 à juin 2014 . . . . .	86
3.9	Mesures du gaz cible D306870 par l'analyseur δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	90
3.10	Mesures de gaz cibles par l'analyseur δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	92
3.11	Comparaisons entre mesures continues et mesures flacons pour les mesures de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> et δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . . . . .	94
3.12	Sensibilité du Picarro vapeur au taux d'humidité . . . . .	98
3.13	Mesures d'humidité par la station météorologique et le Picarro vapeur . . . . .	100
3.14	Évolution des mesures des standards par le Picarro vapeur . . . . .	101
3.15	Périodes de fonctionnement des instruments de la station d'Ivittuut . . . . .	106
4.1	Domaine des simulations CHIMERE . . . . .	121
5.1	Séries temporelles complètes de CO <sub>2</sub> , δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , APO et CH <sub>4</sub> et courbes lissées par CCGvu . . . . .	128
5.2	Séries temporelles complètes de composition isotopique de la vapeur d'eau . . . . .	129
5.3	Séries temporelles complètes de données météorologiques . . . . .	130
5.4	Relations statistiques entre paramètres météorologiques et composition isotopique de la vapeur d'eau observés à Ivittuut . . . . .	132
5.5	Cycle diurne estival de la vitesse du vent, de la température et de l'humidité relative	136
5.6	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> et paramètres météorologiques du 18 au 25 août 2013 . . . . .	137
5.7	Cycle diurne estival du CO <sub>2</sub> , du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> et APO . . . . .	138
5.8	Composition isotopique de l'eau et paramètres météorologiques du 18 au 25 août 2012 . . . . .	141
5.9	Cycles saisonniers pour : CO <sub>2</sub> , δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , APO, CH <sub>4</sub> , température, humidité spécifique, δD et d-excess . . . . .	145
5.10	Séries temporelles de composition isotopique de la vapeur d'eau, des précipitations et de la vapeur d'eau théorique à l'équilibre avec la précipitation . . . . .	148
5.11	Taux de croissance annuels du CO <sub>2</sub> , du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , de l'APO et du CH <sub>4</sub> . . . . .	151
5.12	Variations synoptiques du CO <sub>2</sub> , du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , de l'APO et du CH <sub>4</sub> , de septembre 2011 à septembre 2014 . . . . .	155
5.13	Série temporelles de la composition isotopique de la vapeur d'eau, et événements synoptiques sélectionnés par l'augmentation rapide de l'humidité spécifique . . . . .	157
5.14	Évolution de la composition isotopique de la vapeur d'eau sur 4 jours entourant 15 événements synoptiques . . . . .	158
6.1	Empreintes moyenne et par saison pour les masses d'air arrivant à Ivittuut entre 2007 et 2013 . . . . .	166

6.2	Diagnostic des sources d'humidité par saison . . . . .	167
6.3	Variations des mesures de gaz à effet de serre et de l'empreinte des masses d'air à l'échelle synoptique . . . . .	168
6.4	Variations des sources d'humidité et de la pression atmosphérique de surface durant les événements synoptiques de forte augmentation de l'humidité spécifique .	170
6.5	Diagnostic des sources d'humidité par saison . . . . .	172
6.6	Comparaison des valeurs de CH <sub>4</sub> observées et modélisées par LMDz entre septembre 2011 et décembre 2012 . . . . .	174
6.7	Corrélation spatiale des valeurs de CH <sub>4</sub> observées et modélisées par LMDz entre septembre 2011 et décembre 2012 . . . . .	175
6.8	Séries temporelles de la composition isotopique de la vapeur d'eau à Ivittuut, observées et modélisées par LMDz-iso . . . . .	177
6.9	Cartes de corrélations entre les observations à Ivittuut et les valeurs simulées par LMDz-iso pour différents points de grille . . . . .	180
6.10	Séries temporelles de l'humidité relative en Atlantique Nord (Zone 1) simulé par LMDz-iso, et du d-excess de la vapeur d'eau observé à Ivittuut, de septembre 2011 à décembre 2012 . . . . .	182
6.11	Température, humidité spécifique et précipitation simulées par MAR du 7 au 12 juillet 2012 . . . . .	194
6.12	Observations de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des conditions météorologiques à Ivittuut et NEEM en juillet 2012 . . . . .	196
6.13	Diagnostic des sources d'humidité des masses d'air arrivant à NEEM le 11 juillet 2012 . . . . .	198
6.14	Résultats de la simulation CHRM des proportions relatives des sources d'humidité pour Ivittuut et NEEM du 3 au 14 juillet 2012 . . . . .	199
6.15	Comparaison des mesures IASI et de la simulation LMDz-iso pour l'humidité spécifique et le $\delta D$ de la vapeur le long du transport de l'humidité de la rivière atmosphérique de juillet 2012 . . . . .	202
6.16	Évolution modélisée par MCIM de la composition isotopique de la vapeur d'eau entre Ivittuut et NEEM . . . . .	203
6.17	Observations et simulations de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des conditions météorologiques à Ivittuut et NEEM en juillet 2012 . . . . .	205
6.18	Évolution des compositions isotopiques de la vapeur d'eau et de paramètres météorologiques à Ivittuut et NEEM, en surface et en altitude d'après les observations in situ et par IASI et d'après LMDz-iso, du 6 au 12 juillet 2012 . . . .	206
6.19	Idem Figure 6.13 pour des masses d'air arrivant le 9 juillet 2012 à Ivittuut . . . .	213
6.20	Relations linéaires entre $\delta D$ et d-excess de la vapeur, température et humidité spécifique à NEEM en juillet 2012 . . . . .	214

TABLE DES FIGURES

---

6.21 Fractions nuageuses journalières à Ivittuut et NEEM en juillet 2012 d'après les observations CALIPSO . . . . .	216
6.22 Fractions nuageuses journalières à Ivittuut et NEEM en juillet 2012 d'après LMDz-iso . . . . .	217
6.23 Idem Fig. 6.17 pour différentes paramétrisation du contenu en eau liquide des nuages dans LMDz-iso . . . . .	218
6.24 Idem Fig. 6.23 pour les précipitations . . . . .	220
6.25 Profils mesurés dans des fosses à neige à NEEM les 2 et 14 juillet 2012, de $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , poussières et conductivité . . . . .	222
7.1 Attribution des variations synoptiques de $\text{CH}_4$ observées à l'empreinte des masses d'air, sur la période septembre 2011 à décembre 2013 . . . . .	228
7.2 Attribution aux sources d'humidité, du d-excess observé à Ivittuut et en Islande par saison et sur la période complète de septembre 2011 à septembre 2013 . . . . .	231
7.3 Comparaison des valeurs de $\text{CH}_4$ observées et modélisées par CHIMERE en 2013	235
7.4 Séries temporelles d'APO observées à Ivittuut, courbe lissée et tendance . . . . .	251
7.5 Cycles saisonniers moyens de l'APO pour les observations et les simulations utilisant trois types de réanalyses atmosphériques . . . . .	252
7.6 Séries temporelles d'APO observées et simulées: séries lissées, anomalies et différentes contributions océaniques simulées . . . . .	254
7.7 Variations interannuelles d'APO simulées sur la période 1993-2012, contributions des flux de $\text{CO}_2$ et d' $\text{O}_2$ total, thermique et physique-biologique, et variations interannuelles de la couche de mélange océanique au sud du Groenland . . . . .	256
7.8 Empreintes moyennes et anomalies moyennes en hiver et en été ainsi que durant les hivers de NAO fortement positives et fortement négative, pour Ivittuut, entre 1993 et 2013 . . . . .	258
7.9 Carte de variabilité des flux de $\text{O}_2$ et de la profondeur de la couche de mélange océanique . . . . .	262
7.10 Anomalie de footprint pour les étés et hivers 1995 et 2008 à 2012 . . . . .	268
7.11 Échanges air-océan d' $\text{O}_2$ simulées entre 2007 et 2012 au sud du Groenland . . . . .	269
F.1 Représentation schématique d'un analyseur paramagnétique . . . . .	360
G.1 Localisation des différents sites de mesures exploités . . . . .	363
G.2 Températures mensuelles à Grønnedal et Narsarsuaq de 1961 à 1974 . . . . .	364
H.1 Écart type horaire comme proxy de la représentativité spatiale des observations du réseau ICOS . . . . .	369

# Liste des tableaux

2.1	Abondance moyenne terrestre des isotopes stables constituants l'eau (Ehleringer & Osmond, 1989). . . . .	49
3.1	Critères de précisions et échelles de calibration internationales . . . . .	62
3.2	Liste des instruments installés à l'observatoire d'Ivittuut . . . . .	64
3.3	Critères de la chaîne de traitement des données de l'analyseur NDIR CO <sub>2</sub> . . . . .	73
3.4	Mesures de gaz cible sur le Caribou . . . . .	74
3.5	Critères de la chaîne de traitements des données de l'analyseur WS-CRDS CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> . . . . .	76
3.6	Performances de l'analyseur Picarro GES (tests au LSCE) . . . . .	78
3.7	Performances de l'analyseur Picarro GES (tests à Ivittuut) . . . . .	78
3.8	Mesures de gaz cible sur le Picarro GES . . . . .	83
3.9	Mesures de gaz d'intercomparaison sur l'analyseur $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . . . . .	91
3.10	Écart moyens des mesures flacons et continues . . . . .	93
3.11	Comparaison des données flacons et continues pour des analyseurs Picarro GES du réseau ICOS . . . . .	96
3.12	Coefficients utilisés pour la correction du taux d'humidité sur les mesures de standards . . . . .	98
3.13	Difficultés instrumentales rencontrées par le Picarro vapeur, et adaptations du système . . . . .	103
4.1	Boîtes d'émissions pour les simulations Flexpart d'air humide . . . . .	117
5.1	Indices NAO et AO d'hiver et d'été sur la période 2007 à 2014 . . . . .	126
5.2	Corrélations à différentes échelles de temps entre les paramètres météorologiques et la composition isotopique de la vapeur d'eau à Ivittuut . . . . .	133
5.3	Taux de croissance du CO <sub>2</sub> , du $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , de l'APO et du CH <sub>4</sub> . . . . .	150
5.4	Nombre d'événements synoptiques importants pour le CO <sub>2</sub> , le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , l'APO et le CH <sub>4</sub> . . . . .	154
5.5	Ordres de grandeur des variabilités à différentes échelles de temps pour les paramètres observés à Ivittuut . . . . .	160

6.1	Corrélations entre d-excess et humidité relative à Ivittuut et dans la Zone 1 de l'Atlantique Nord, d'après LMDz-iso et les observations d'Ivittuut . . . . .	181
6.2	Corrélations à Ivittuut et NEEM entre la vapeur de surface et en altitude, d'après les observations et les sorties du modèle LMDz-iso . . . . .	207
6.3	Conditions météorologiques et de composition isotopique de la vapeur d'eau dans la zone source d'humidité pour la rivière atmosphérique de juillet 2012, d'après les observations in situ aux Bermudes et le modèle LMDz-iso . . . . .	208
6.4	Valeurs minimales, moyennes et maximales observées et écarts-types des impuretés observées à NEEM dans les fosses à neige . . . . .	221
7.1	Exactitude, répétabilité et stabilité pour les analyseurs de CO <sub>2</sub> et δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de la station d'Ivittuut. . . . .	245
7.2	Indices NAO et AO d'hiver et d'été de 1990 à 2014 . . . . .	266
7.3	Minima et maxima et amplitude des cycles saisonniers d'APO en écart à la tendance à long terme, pour le cycle saisonnier moyen et chaque année de 2008 à 2012, pour les observations et les modèles . . . . .	267
7.4	Moyennes hivernales de la MLD et SST entre 2007 et 2012 pour la région au sud du Groenland . . . . .	270



**Première partie**

**Introduction**

# Chapitre 1

## Motivations et organisation du manuscrit

LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES ACTUELS, dont l'origine anthropique est établie notamment via l'impact radiatif des gaz à effet de serre carbonés (Myhre *et al.*, 2013), s'inscrivent dans un système climatique complexe, également sujet à des variations naturelles (Masson-Delmotte *et al.*, 2013) et de nombreuses rétro-actions (Collins *et al.*, 2013). Pour mieux comprendre et prévoir l'évolution du climat, il est nécessaire de connaître les processus qui le contrôlent. Dans le contexte du réchauffement climatique actuel, il est ainsi primordial de comprendre le comportement des gaz à effet de serre.

D'un côté, les puits et sources de gaz à effet de serre carbonés sont susceptibles d'évoluer (Ciais *et al.*, 2013). On attend une diminution de certains puits naturels en raison de saturations ou en réponse aux changements climatiques, et une augmentation de certaines sources naturelles affectées par les changements climatiques. Les émissions anthropiques de gaz à effet de serre carbonés sont également en constante évolution, et leur suivi est utile à la fois pour la prédiction de leurs impacts et dans l'objectif de contrôler ces émissions. De l'autre côté, la vapeur d'eau est le principal gaz à effet de serre sur Terre. L'impact de l'eau atmosphérique sur le climat est très variable, notamment par le biais de l'impact radiatif des nuages qui dépend de leur altitude, épaisseur optique et propriétés microphysiques. C'est également l'une des rétroactions clés du climat, l'évaporation augmentant avec les températures. La prédiction de l'évolution du climat est ainsi fortement conditionnée par la connaissance du cycle hydrologique. Il est donc important de connaître à la fois le cycle du carbone et le cycle hydrologique pour prédire ou documenter les changements climatiques passés, présents ou futurs.

Dans ce contexte, pourquoi s'intéresser à l'étude de la composition atmosphérique au Groenland ? Ces évolutions devraient être particulièrement sensibles en Arctique, où le réchauffement climatique attendu est particulièrement intense, en raison notamment du changement d'albedo lié à la réduction de la couverture neigeuse et des zones englacées (Masson-Delmotte *et al.*,

2013, Box 5.1). Ce réchauffement arctique peut avoir des conséquences à la fois sur le cycle du carbone, puisque de nombreuses zones arctiques peuvent répondre rapidement par des émissions conséquentes, notamment de méthane comme dans les zones humides canadiennes, mais aussi sur le cycle hydrologique, puisque l'on s'attend à une augmentation de l'évaporation et des précipitations dans les régions arctiques (Bintanja & Selten, 2014). La région arctique est donc un laboratoire privilégié pour l'étude des rétroactions et des impacts du changement climatique.

Pour cette étude, un ensemble de paramètres d'intérêt a été sélectionné pour lequel des observations atmosphériques ont été menées : le dioxyde de carbone et le dioxygène, le méthane, et la composition isotopique de l'eau.

Pour quelles raisons s'intéresser à ces paramètres en particulier ?

Le  $\text{CO}_2$  est le principal gaz à effet de serre dont les émissions d'origine anthropique participent à la perturbation de l'équilibre radiatif global de la Terre et à l'acidification des océans. Ces émissions, liées pour l'essentiel aux activités humaines, sont en partie contrebalancées par un stockage du carbone dans l'océan et la biosphère terrestre. L'un des outils pour étudier séparément ces puits de carbone est l'analyse conjointe du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{O}_2$  atmosphérique, dont les évolutions couplées ne se différencient que par les processus en lien avec l'océan (Keeling, 1988b). Les gaz à effet de serre anthropiques ne se limitent pas au seul  $\text{CO}_2$ . En terme d'émissions anthropiques et de forçage radiatif, le deuxième gaz à effet de serre est le  $\text{CH}_4$ , dont le potentiel de réchauffement global est 21 fois plus élevé que le  $\text{CO}_2$  sur une période de 100 ans. Les mesures atmosphériques de gaz à effet de serre peuvent contribuer à la quantification de leurs sources et puits naturels et anthropiques, mais nécessitent un réseau d'observations dense et étendu. Pour le  $\text{CH}_4$ , les réseaux actuels de mesures in situ peuvent permettre ces quantifications à l'échelle globale (notamment par des méthodes d'inversion atmosphérique), mais sont encore trop limités pour permettre ces quantifications aux échelles nationales, régionales et locales (Dlugokencky *et al.*, 2011; Nisbet *et al.*, 2014). L'analyse atmosphérique du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{O}_2$  ainsi que du  $\text{CH}_4$  dans la région du Groenland permet de combler un vide dans les réseaux de mesures, dans une zone à la fois proche des puits de  $\text{CO}_2$  de l'océan Atlantique et à proximité de sources potentielles de  $\text{CH}_4$  en région arctique.

Dans l'atmosphère, l'eau est sujette à de nombreux changements de phase. Lors de chaque changement de phase, l'abondance relative des isotopes lourds et légers de l'eau est modifiée. La composition isotopique de la vapeur d'eau fournit alors un traceur intégré des processus impliqués dans le cycle hydrologique, et les conditions de source d'humidité sont reflétées par des paramètres de second ordre obtenus en combinant les mesures de différents isotopes stables (comme l'excès en deutérium). La composition isotopique de l'eau a été largement exploitée pour l'analyse des climats passés, notamment à partir d'archives issues de carottes de glace. Les isotopes de l'eau étant intégrés dans un nombre grandissant de modèles de circulation atmosphérique régionaux ou globaux, ils fournissent un outil pouvant être exploité pour la validation de la représentation du cycle hydrologique. L'étude des mécanismes à l'origine des variations

de la composition isotopique des précipitations et de la vapeur d'eau doit permettre d'améliorer l'interprétation des mesures paléoclimatiques. L'analyse de la composition isotopique de la vapeur et des précipitations actuelles au Groenland et dans les régions sources d'humidité, en lien avec d'autres observations le long d'un transect allant de l'Atlantique Nord au Groenland, peuvent contribuer significativement à comprendre ces mécanismes. De nombreuses interprétations quantitatives des enregistrements paléoclimatiques s'appuient sur des modèles de circulation atmosphérique. L'évaluation de ces modèles passe notamment par la confrontation à des observations actuelles.

À partir d'observations atmosphériques locales, peut-on dégager des informations sur la grande échelle et sur les processus physiques affectant les paramètres mesurés ? Peut-on en déduire des informations concernant les cycles biogéochimiques du carbone et de l'eau, notamment concernant les échanges entre la surface et l'atmosphère ?

C'est ce qui justifie cette étude. Elle consiste à mettre en évidence les processus à l'origine des variations atmosphériques de gaz à effet de serre, de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations au sud Groenland, et de quantifier ces variations.

Cette étude s'appuie sur un ensemble d'observations effectuées à Ivittuut, sur la côte sud-ouest du Groenland à proximité de l'océan Atlantique. Les zones d'influences principales de ce site (zones dans lesquelles les masses d'air peuvent être influencées par les échanges avec la surface avant d'arriver sur notre site) sont avant tout l'Atlantique Nord, puis l'Amérique du Nord et l'Europe de l'Ouest, avec épisodiquement des influences arctiques. Le site d'Ivittuut permet une maintenance de routine quasi-hebdomadaire et possède des infrastructures pour l'acheminement du matériel, le fonctionnement des instruments et le transfert des données. Dans le but de documenter les échanges entre l'atmosphère et l'océan au niveau de l'Atlantique Nord, il a été choisi d'observer conjointement les variations atmosphériques du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{O}_2$ . L'observation de la concentration atmosphérique de  $\text{CH}_4$  sur ce même site a pour but d'aider à la quantification de ses sources en Arctique. Le site n'étant pas exposé à des sources anthropiques locales de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$ , il est potentiellement adapté à l'étude du cycle naturel du carbone dans la région de l'Atlantique Nord. Enfin, des observations de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations ont été effectuées dans le but de contribuer à l'identification de l'origine l'eau arrivant au sud Groenland et d'identifier les processus atmosphériques qui l'affectent. La diversité des paramètres observés permet une analyse originale regroupant des domaines d'études habituellement distincts.

Comment cette étude est-elle organisée ?

Ce travail a fait l'objet de plusieurs publications, se focalisant chacune sur l'analyse d'un des paramètres observés de manière isolée, puisque les processus contrôlant leurs sources, leurs puits et leur transport atmosphérique sont différents. Cependant, j'ai choisi de déconstruire cette structure pour la rédaction de ce manuscrit, en décrivant conjointement les analyses effectuées à

partir des différents paramètres. Ce parti pris a pour objectif de faciliter les parallèles entre les analyses des différentes espèces, qui sont habituellement traitées séparément, mais dont l'analyse mutuelle peut se révéler fructueuse. Malgré les différences importantes de temps de résidence dans l'atmosphère de chaque espèce étudiée (de l'ordre de  $10^2$  à  $10^4$  ans pour le  $\text{CO}_2$ , de  $10^3$  ans pour l' $\text{O}_2$ , de 10 ans pour le  $\text{CH}_4$  et de  $10^{-2}$  ans pour l'eau atmosphérique), on s'attend en effet à ce que des variations communes soient possibles, notamment en lien avec les changements de transport atmosphérique.

J'introduis dans le Chapitre 2 les caractéristiques atmosphériques et océaniques de la région d'étude qui sont susceptibles d'agir sur la composition atmosphérique, puis je présente l'état des connaissances et les outils d'analyses spécifiques à chacun des paramètres étudiés.

La suite de ce manuscrit s'aligne sur la progression de la démarche scientifique. Celle-ci a consisté dans un premier temps à acquérir un ensemble d'observations in situ et continues sur un même site d'observations de la côte sud-ouest du Groenland (Chapitre 3). Pour effectuer ces observations, un ensemble d'instruments respectant des critères de précision et d'installation sur un site distant a été sélectionné. Ces instruments ont été mis en place selon un protocole expérimental prédéfini afin de respecter des normes internationales de qualité, incluant des calibrations régulières et des mesures de contrôle. J'ai participé à l'installation de deux de ces instruments et à la maintenance de l'ensemble des instruments, ainsi qu'au suivi régulier des analyseurs pendant la durée de ma thèse. Les données instrumentales finales ont été obtenues grâce à des chaînes de traitement automatiques préexistantes pour deux analyseurs (analyseur  $\text{CO}_2$  et analyseur  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ), et que j'ai développées pour les deux autres analyseurs (analyseur du dioxygène et analyseur de la composition isotopique de la vapeur d'eau). J'ai ensuite utilisé les mesures de contrôle dans le but de valider les mesures d'air réalisées.

Afin d'enrichir les observations effectuées localement dans la station du sud Groenland, je les ai mises en relation avec des informations à plus grande échelle spatiale. Pour obtenir ces informations, j'ai rassemblé des observations provenant d'autres sites (décrites en Annexe G). D'autre part, j'ai effectué des simulations de transport atmosphérique et utilisé des sorties de modèles de circulation générale ou régionale (Chapitre 4) afin d'enrichir l'analyse des observations par la compréhension des mécanismes à grande échelle pouvant être à l'origine des variations de la composition atmosphérique au niveau de la station.

La première étape de l'interprétation est l'analyse des variations au niveau local (Chapitre 5). Je me suis d'abord intéressé aux variations locales des paramètres observés à différentes échelles de temps, de l'échelle pluri-annuelle aux échelles journalières et synoptiques. Les objectifs de cette première étape sont d'identifier les processus locaux pouvant influencer les observations, et de quantifier leur impact par rapport à la variabilité globale des signaux obtenus, mais aussi de distinguer les influences des processus agissant à ces différentes échelles de temps.

Une fois les variabilités locales et leurs origines identifiées, j'ai tenté d'élargir le domaine d'interprétation en m'intéressant à la représentativité spatiale de nos observations et aux processus

de grande échelle à l'origine des variations (Chapitre 6). Pour cela, je me suis basé sur les observations complémentaires et sur les simulations numériques donnant des informations sur une région plus vaste. Les comparaisons entre observations et simulations numériques permettent également de contrôler la façon dont les modèles sont capables de reproduire les variations observées de la composition atmosphérique.

Dans le chapitre 7, j'identifie les informations apportées par la mesure atmosphérique concernant les variations des échanges entre l'atmosphère et la surface, c'est-à-dire les puits et sources de gaz à effet de serre, et les conditions d'évaporation pour la vapeur d'eau.

Enfin, je termine ce manuscrit par les conclusions et les perspectives de cette étude (Chapitres 8 et ??).

Je présente en annexe certains documents qui n'auraient pas pu être intégrés dans le déroulement du manuscrit :

- Le rapport officiel de validation de l'analyseur Picarro CO<sub>2</sub>-CO<sub>4</sub> pour le réseau d'observations ICOS rédigé d'après les tests effectués en laboratoire avant installation de l'instrument sur site (Annexe D), ainsi qu'un rapport non-officiel rédigé d'après les tests effectués sur site après installation (Annexe E). Des éléments de ces rapports ont aussi été repris dans le manuscrit (voir Chapitre 3).
- Une description du principe de fonctionnement de l'analyseur paramagnétique utilisé pour la mesure du dioxygène, dont l'intérêt est secondaire pour la compréhension du manuscrit (Annexe F).
- Une analyse des déviations horaires de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> pour des analyseurs du réseau ICOS situés dans différents environnements, permettant de caractériser simplement l'éloignement de ces analyseurs aux sources de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (Annexe H).
- L'article publié dans *Atmospheric Chemistry en Physics* en 2014, qui traite de l'acquisition et de la validation des observations de composition isotopique de l'eau, et de leur analyse concernant les variabilités locales et spatiales (Annexe I). J'ai cependant repris les principaux éléments de cet article dans le corps du manuscrit, en les mettant à jour et en les réorganisant afin de pouvoir établir des liens avec les autres paramètres étudiés (gaz à effet de serre et dioxygène).

# Chapitre 2

## Site d'étude et enjeux des mesures

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Les circulations atmosphérique et océanique dans la région de l'Atlantique Nord . . . . .</b>	<b>27</b>
2.1.1	La circulation océanique dans l'Atlantique Nord . . . . .	27
2.1.2	La circulation atmosphérique dans l'Atlantique Nord . . . . .	30
2.1.3	Couplages entre variabilités atmosphériques et océaniques dans l'Atlantique Nord à l'échelle décennale et multi-décennale . . . . .	32
2.1.4	Les circulations atmosphérique et océanique autour du sud Groenland .	32
2.1.5	Les changements climatiques récents au Groenland . . . . .	33
<b>2.2</b>	<b>Le dioxyde de carbone . . . . .</b>	<b>36</b>
2.2.1	Le dioxyde de carbone atmosphérique . . . . .	36
2.2.2	Le dioxyde de carbone océanique . . . . .	37
2.2.3	Quantification globale des sources et puits de CO <sub>2</sub> atmosphérique . . .	38
<b>2.3</b>	<b>L'oxygène atmosphérique, en lien avec le dioxyde de carbone . . . .</b>	<b>40</b>
2.3.1	Relations des cycles du CO <sub>2</sub> et de l'O <sub>2</sub> . . . . .	40
2.3.2	Unité adaptée à l'O <sub>2</sub> atmosphérique et <i>Atmospheric Potential Oxygen</i> .	42
2.3.3	Tendances, cycles saisonniers et gradients inter-hémisphériques . . . . .	43
<b>2.4</b>	<b>Le méthane atmosphérique . . . . .</b>	<b>44</b>
2.4.1	Évolutions globales des concentrations de méthane . . . . .	44
2.4.2	Distribution globale et évolutions saisonnières . . . . .	45
2.4.3	Sources et puits du méthane atmosphérique . . . . .	45
<b>2.5</b>	<b>La composition isotopique des précipitations et de la vapeur d'eau</b>	<b>49</b>
2.5.1	Unité de mesure des isotopes de l'eau . . . . .	49
2.5.2	Les processus de fractionnement isotopique . . . . .	50
2.5.3	Relations entre $\delta D$ et $\delta^{18}O$ . . . . .	51
2.5.3.1	La droite des eaux météoriques . . . . .	51
2.5.3.2	L'excès en deutérium . . . . .	52

2.5.4	Modèles simples de fractionnement isotopique . . . . .	52
2.5.4.1	Évaporation d'une surface d'eau . . . . .	52
2.5.4.2	Distillation de Rayleigh . . . . .	53
2.5.5	Distribution spatiale de la composition isotopique de l'eau . . . . .	55
2.5.6	Motivations pour mieux comprendre les processus contrôlant la composition isotopique de l'eau au Groenland . . . . .	58

---

LE TRAVAIL présenté dans cette thèse s'articule autour des observations atmosphériques effectuées à la station d'Ivittuut, sur la côte sud-ouest du Groenland. Un ensemble d'espèces y est observé : dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et dioxygène ( $\text{O}_2$ ), méthane ( $\text{CH}_4$ ) et composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations. L'analyse de ces différents composants atmosphériques se justifie par l'importance des forçages radiatifs qui en découlent et la complexité des rétroactions les impliquant (cycle de l'eau et du carbone). D'une part, la vapeur d'eau atmosphérique est le principal gaz à effet de serre naturel et il a été estimé comme très probable que l'humidité spécifique globale ait augmenté d'environ 3,5% depuis les années 1970, en lien avec l'augmentation de température globale de  $0,5^\circ\text{C}$  sur la même période (Stocker *et al.*, 2013). Ce changement peut être attribué aux activités anthropiques avec un intervalle de confiance moyen. D'autre part, le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$  sont les deux principaux gaz à effet de serre en ce qui concerne le forçage radiatif dû aux émissions anthropiques. Ils représentent respectivement 65% et 17% de l'augmentation du forçage radiatif dû à l'ensemble des gaz à effet de serre en 2013 par rapport à 1750 (Butler & Montzka, 2014).

Ce chapitre introduira les points clés nécessaires à l'interprétation des mesures atmosphériques de ces différentes espèces. On s'intéressera tout d'abord aux modes de variabilité atmosphérique et océanique de grande échelle pouvant affecter la composition atmosphérique au Groenland, puis aux spécificités locales de la pointe sud du Groenland et enfin au contexte des changements climatiques actuels au Groenland. On décrira ensuite l'état des connaissances et les méthodes d'analyses classiques des différents paramètres étudiés dans ce manuscrit :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et composition isotopique de l'eau.

## 2.1 Les circulations atmosphérique et océanique dans la région de l'Atlantique Nord

On s'intéressera tout d'abord aux variabilités de la circulation océanique et atmosphérique de grande échelle pouvant influencer la composition atmosphérique au sud Groenland. Les variations de la circulation océanique peuvent affecter les échanges avec l'atmosphère et influencer la circulation atmosphérique. Les variations dans la circulation atmosphérique modifieront à leur tour la sensibilité aux sources pour notre station. De plus, on décrira des processus atmosphériques locaux découlant de la circulation de grande échelle qui peuvent avoir un impact sur nos observations.

### 2.1.1 La circulation océanique dans l'Atlantique Nord

La convection profonde, le mécanisme permettant la plongée des eaux de surface vers l'océan profond, joue un rôle important dans le cycle du carbone, en entraînant de grandes quantités de  $\text{CO}_2$  capturé dans l'atmosphère. Elle initie les eaux profondes alimentant la circulation océanique méridienne (MOC, pour *Meridional Overturning Circulation*, également appelée cir-

circulation thermohaline), circulation océanique globale résultant des contrastes thermiques et salins entre basses et hautes latitudes et forcée par les vents. L'Atlantique Nord joue un rôle majeur dans cette plongée des eaux profondes, avec deux sites de convection profonde en mer du Groenland et autour de la pointe sud du Groenland.

La branche atlantique de la circulation océanique méridienne (AMOC, pour *Atlantic Meridional Overturning Circulation*), présentée en Figure 2.1 est un courant majeur de l'Atlantique Nord, déterminant pour le climat global. Elle consiste en un flux d'eaux chaudes et salées circulant vers le nord en surface, jusqu'à 1200 m de profondeur, et un flux d'eaux froides, denses et douces vers le sud, circulant en profondeur entre 1200 et 5000 m. Ces eaux froides et profondes sont produites par la convection profonde ayant lieu en mer du Groenland et en mer du Labrador et occasionnellement d'Irminger. La branche de surface de ce courant, qui entraîne les eaux réchauffées par le Gulf Stream vers le nord est désignée comme la dérive nord Atlantique. Ce courant se divise en deux branches locales au large de l'Europe : le courant d'Irminger, vers le sud du Groenland et la mer d'Irminger, en passant au sud de l'Islande, et le courant norvégien,

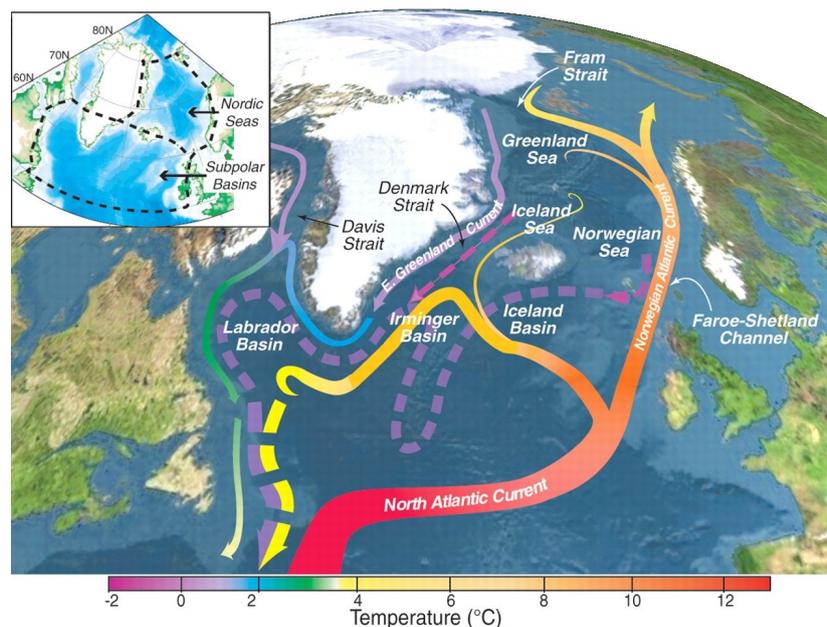


FIG. 2.1 – Carte topographique des mers nordiques et de l'Atlantique subarctique (dont la délimitation est présentée dans l'insert par des traits pointillés) et représentation schématique des courants de surface (traits pleins) et des courants profonds (traits pointillés) formant une partie de l'AMOC. Les couleurs indiquent la température approximative de ces courants. Figure d'après Curry & Mauritzen (2005).

*Topographic map of the Nordic Seas and Atlantic Subpolar Basins with schematic circulation of surface currents (solid curves) and deep currents (dashed curves) that form a portion of the Atlantic MOC, from Curry & Mauritzen (2005). Colors of curves indicate approximate water temperatures. The map inset delineates the boundaries of the Nordic Seas and Subpolar Basins (dashed black lines).*

vers l'est de l'Océan Arctique. L'AMOC est responsable de la plupart du transport méridien de chaleur et de carbone par les océans de l'hémisphère nord aux moyennes latitudes (Stocker *et al.*, 2013, section 3.6.3). Les projections climatiques prévoient un ralentissement de cette circulation dans les prochaines décennies, avec cependant une large dispersion entre les différentes simulations (Stocker *et al.* (2013), chapitre 12 ; Weaver *et al.* (2012)).

L'Oscillation Atlantique Multidécennale (AMO, pour *Atlantic Multidecadal Oscillation*), est une variation à l'échelle multidécennale (de l'ordre de 40 à 80 ans) de la température de surface de l'Atlantique Nord. Cette variation, partiellement reliée à des changements de l'AMOC, est quantifiée par l'indice AMO, basé sur les mesures de température de surface de l'océan dans la zone de 0 à 60°N, auxquelles une tendance due au réchauffement climatique a été enlevée. La figure 2.2 présente l'évolution de cet indice sur la période de 1870 à 2012, selon les définitions de Enfield *et al.* (2001) (qui corrige l'effet du réchauffement climatique en enlevant une tendance linéaire de SST) et de Trenberth & Shea (2006) (qui enlève la SST moyenne globale pour corriger l'effet du réchauffement climatique). Actuellement, l'AMO est dans une phase chaude, débutée depuis la fin des années 1990. Les phases chaudes précédentes ont eu lieu entre 1860 et 1880 et entre 1930 et 1960, et les phases froides entre 1905 et 1925, et entre 1970 et 1990. Les phases chaudes et froides successives sont associées à des variations significatives de la pluviosité et de la température atmosphérique en Amérique du Nord et en Europe (Enfield *et al.*, 2001). L'impact de l'AMO est également détectable par une variabilité à l'échelle bidécennale dans les enregistrements issus des carottes de glace du Groenland (Ortega *et al.*, 2014; Swingedouw *et al.*, 2015).

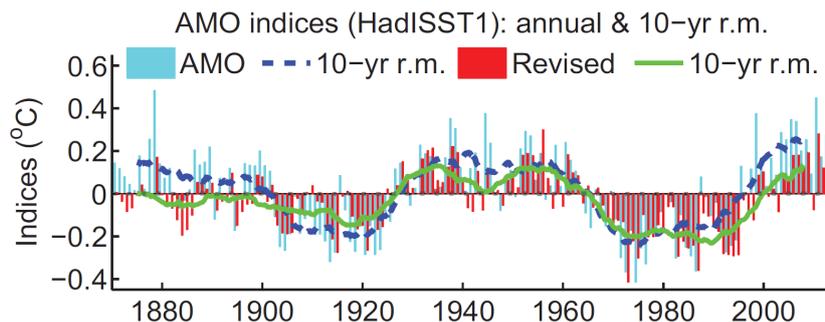


FIG. 2.2 – Évolution de l'AMO de 1870 à 2012 d'après l'estimation d'Enfield *et al.* (2001), signal annuel en bleu clair et lissé à 10 ans en bleu foncé, et d'après l'estimation de Trenberth & Shea (2006), signal annuel en rouge et à 10 ans en vert. Figure extraite de Stocker *et al.* (2013), Box 2.5.

*AMO evolution from 1870 to 2012 : (i) from Enfield et al. (2001) estimation (light blue for yearly signal and deep blue for 10 years smoothed signal) and (ii) from Trenberth & Shea (2006) estimation (red for yearly signal and green for 10 years smoothed signal). Figure from Stocker et al. (2013), Box 2.5.*

### 2.1.2 La circulation atmosphérique dans l'Atlantique Nord

On attend des variations atmosphériques au Groenland, qu'elles soient influencées par la circulation atmosphérique de grande échelle, dominant notamment la région de l'Atlantique Nord et de l'Arctique. Différents schémas de circulation atmosphérique connus sont observés de manière récurrente dans ces régions. Des méthodes de classement de ces schémas de circulation ont été mis au point, qui permettent de rendre compte partiellement de l'évolution de l'état de la circulation atmosphérique.

L'oscillation arctique (AO, pour *Arctic Oscillation*), est un indice représentatif des modes de circulation atmosphérique dans l'hémisphère nord. Différentes définitions de l'indice de l'oscillation arctique existent. Cet indice se base sur les variations de pression désaisonnalisées entre le pôle et 20°N. La méthode de calcul de la NOAA est basée sur une projection de l'anomalie de géopotential à 1000 mbar sur le mode principal de variation de l'EOF (*Empirical Orthogonal Function*) des hauteurs moyennes mensuelles à 1000 mbar sur la période 1979-2000 (Higgins *et al.*, 2000). La phase positive de l'AO correspond à une basse pression prédominante en Arctique et une haute pression dans les moyennes latitudes, et inversement pour la phase négative. Le vortex polaire tend à être renforcé durant les phases positives. Les variations les plus importantes de l'oscillation arctique sont observées en hiver. Durant les phases positives de l'AO, la région du Groenland est notamment affectée par des anomalies négatives de températures.

À une échelle plus régionale, l'oscillation nord-Atlantique (NAO, pour *North Atlantic Oscillation*), est décrite par un indice se mesurant par la différence de pression atmosphérique entre la zone des Açores et la zone de l'Islande. Il existe plusieurs définitions pour le calcul de la NAO, dépendant principalement du choix des centres d'action considérés (Hurrell *et al.*, 2003; Jones *et al.*, 1997). La phase positive de la NAO (notée NAO+) correspond à des pressions atmosphériques au dessous de la normale dans les hautes latitudes de l'Atlantique Nord, et des pressions atmosphériques au dessus de la normale au centre de l'Atlantique Nord, et inversement pour la phase négative de la NAO (notée NAO-). Des déplacements et des variations de l'intensité du courant jet nord atlantique et du rail des tempêtes, ainsi que des modifications du transport méridional et zonal de chaleur et d'humidité, sont associés à des changements de l'indice NAO (Hurrell, 1995). L'impact de la NAO est particulièrement important en hiver sur les variations météorologiques de la région de l'Atlantique Nord. Pour le Groenland, les phases positives de NAO sont associées à des températures basses et des précipitations en baisse, et inversement pour les phases négatives. Ces derniers résultent globalement d'une moyenne temporelle de processus ayant lieu à des échelles de temps plus courtes. Des prédominances des régimes NAO+ ou NAO- sur différentes périodes mènent ainsi à des alternances à long terme de l'indice NAO (Casou *et al.*, 2004). Par le biais de la composition isotopique de l'eau, en lien avec la température, des reconstructions passées du signal NAO sont possibles grâce à des mesures effectuées à partir de carottes de glace (Vinther *et al.*, 2010; Ortega *et al.*, 2014). Des biais liés à l'intermittence des précipitations sont également à prendre en compte pour ces reconstructions (Casado *et al.*,

2013).

L'interprétation de la circulation atmosphérique donnée par ces grands indices peut également être raffinée afin de prendre en compte un plus grand nombre de schémas classiques. Une classification en quatre régimes de temps est ainsi fréquemment utilisée pour la région de l'Atlantique Nord et de l'Europe, déterminée à partir d'algorithmes de regroupements (*clustering*) des cartes d'anomalies de géopotential à 500 hPa données par les réanalyses atmosphériques (Michelangeli *et al.*, 1995; Cassou *et al.*, 2004; Ortega *et al.*, 2014). La figure 2.3 présente les cartes d'anomalies de géopotential à 500 hPa déterminées par Ortega *et al.* (2014) : NAO+, NAO-, dorsale Atlantique (*Atlantic Ridge, AtR*) et blocage scandinave (*Scandinavian Blocking, ScB*). Ces quatre régimes de temps sont associés au dessus du Groenland à des contrastes spatialement identifiables et significatifs en ce qui concerne la température, les précipitations et la composition isotopique des précipitations Ortega *et al.* (2014).

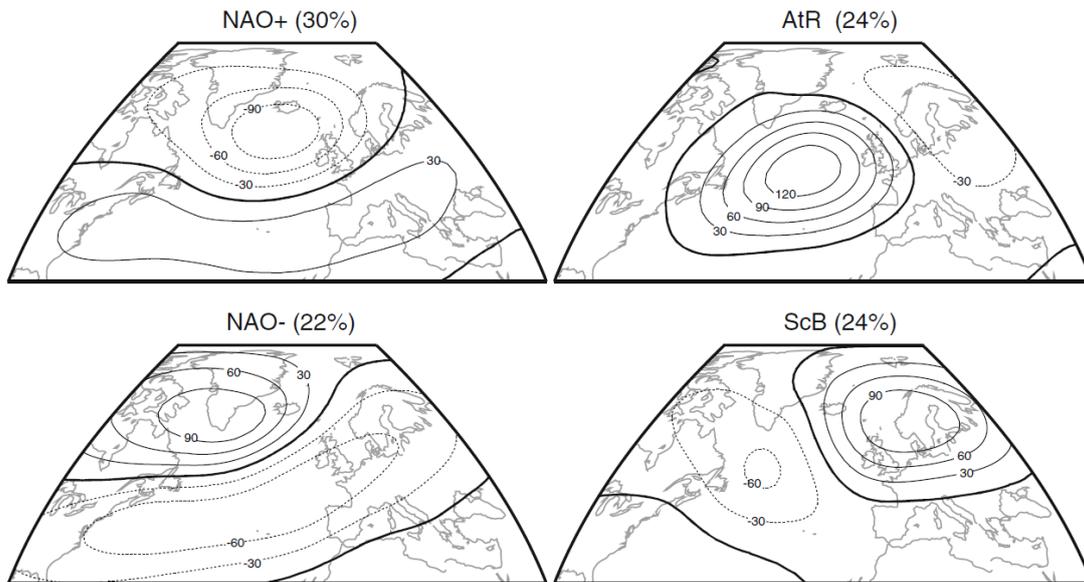


FIG. 2.3 – Anomalies de géopotential à 500 hPa pour les quatre régimes de temps d'hiver (décembre à mars), calculés à partir des réanalyses atmosphériques 20CRv2 durant la période 1900-2010. Figure issue de Ortega *et al.* (2014), d'après la méthode développée par Cassou *et al.* (2004).

*500 hPa geopotential anomalies of the winter (December to March) weather regimes calculated from the 20CRv2 reanalysis during the period 1900–2010. Figure from Ortega et al. (2014), following the method developed by Cassou et al. (2004).*

### 2.1.3 Couplages entre variabilités atmosphériques et océaniques dans l'Atlantique Nord à l'échelle décennale et multi-décennale

Les différents modes de variations océaniques et atmosphériques à l'échelle décennale et multi-décennale dans l'Atlantique Nord sont inter-connectés. Ainsi, les phases positives (négatives) de la NAO semblent être le résultat des phases négatives (positives) de l'AMO, avec un délai de quelques années. Il s'agit d'une rétroaction négative, l'impact de la NAO tendant à atténuer les changements de températures océaniques liés à l'AMO (Grossmann & Klotzbach, 2009). Inversement, la NAO agit sur l'océan en modifiant la MOC via la formation d'eaux profondes (Grossmann & Klotzbach, 2009). La NAO est aussi considérée comme un précurseur de l'AMO, avec un décalage d'une quinzaine d'années (Li *et al.*, 2013).

De nombreux liens unissent donc les modes de variabilités océaniques et atmosphériques dans l'Atlantique Nord, qui sont couplés par de nombreux processus agissant dans un sens comme dans l'autre. D'autres couplages existent également entre les modes de variabilité de l'Atlantique Nord et d'autres régions, notamment le Pacifique avec l'ENSO (Grossmann & Klotzbach, 2009), illustrant la complexité du système climatique terrestre.

### 2.1.4 Les circulations atmosphérique et océanique autour du sud Groenland

En plus de ces situations météorologiques agissant à l'échelle du bassin de l'Atlantique Nord, des effets locaux de circulation atmosphérique ont été documentés au sud du Groenland, ayant un impact sur la circulation océanique et la formation d'eaux profondes dans la région.

La convection profonde dans la mer du Labrador et la mer d'Irminger est probablement sensible aux interactions entre les systèmes de basse pression passant le long du rail des tempêtes de l'Atlantique Nord, et la topographie du Groenland. Ces interactions sont responsables de vents intenses à petite échelle (de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres) : les "courants jets de pointe" avants et inverses (*forward tip jets and reverse tip jets*, Pickart *et al.*, 2008). Ces processus sont difficilement résolus dans les réanalyses atmosphériques à basse résolution en raison de leur taille.

Les jets de pointe avants (Doyle & Shapiro, 1999) se forment lorsque la pointe sud du Groenland est soumise à des vents d'ouest. Ces vents se développent lorsque le centre des cellules de basse pression se situe au nord est du Cap Farvel (voir localisation en figure 2.4.a). La topographie du Groenland renforce alors ces vents à l'est du Groenland, voir figure 2.4.a. La fréquence de ces événements est plus élevée durant les hivers de NAO positive (Pickart *et al.*, 2003), et dépend également de la latitude du centre d'action de la NAO (Bakalian *et al.*, 2007). Le sud-ouest de la mer d'Irminger est fortement influencé par ces jets de pointe avants, et il a été suggéré que la convection profonde pouvait être forte dans la région, durant les hivers affectés de manière prédominante par ce type de circulation atmosphérique (Pickart *et al.*, 2003). Les flux de chaleur peuvent alors être renforcés par l'air froid circulant au dessus d'un océan chaud (Doyle & Shapiro, 1999).

Les jets de pointe inverses sont un phénomène hivernal commun (Moore, 2003; Moore & Renfrew, 2005) rencontré lorsque le vent dominant au sud du Groenland provient de l'est, conséquence d'une cellule de basses pressions passant au sud du Groenland. De la même manière que pour les jets de pointe avants, la topographie du Groenland va renforcer les vents au sud-ouest de la pointe du Groenland, au dessus de la mer du Labrador, sur une fine échelle spatiale, comme présenté en figure 2.4.b. Il est possible que ces vents renforcent également la perte de chaleur de l'océan et la convection profonde à l'est de la mer du Labrador, au moins durant les hivers de NAO fortement positive (Pickart *et al.*, 2008). Cependant, aucune conclusion réellement quantitative ne peut être donnée quant à ce renforcement.

### 2.1.5 Les changements climatiques récents au Groenland

Dans l'Arctique, le réchauffement climatique global est fortement amplifié, principalement en raison des changements d'albedo dûs au retrait de la glace de mer. Durant les dernières décennies, cette amplification arctique a entraîné une augmentation des températures de surface de l'ordre de 2 à 3 fois plus importante que pour la moyenne globale (Stocker *et al.*, 2013, Box 5.1).

Au cours des dernières décennies, de nombreux changements ont été observés dans la ré-

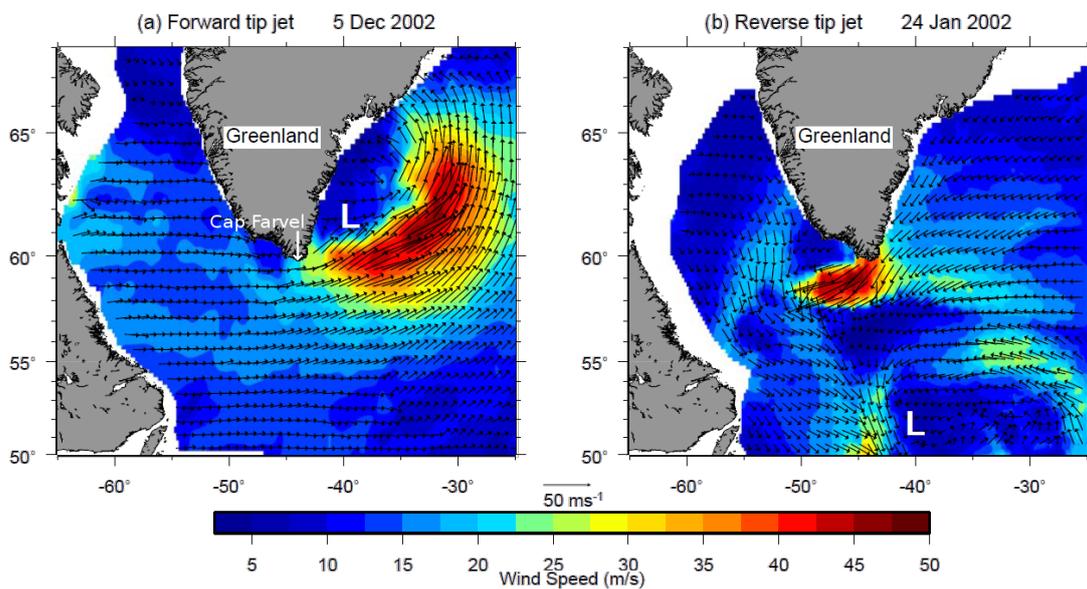


FIG. 2.4 – Exemples des deux types de "courants jets de pointe" du Groenland, d'après les données de vent QuickSCAT (vitesse en échelle de couleur et direction en vecteurs), avec les centres d'action des systèmes basse pression notés L : (a) jet de point avant, le 5 décembre 2002 ; (b) jet de pointe inverse, le 24 janvier 2002. Figure extraite de Pickart *et al.* (2008).

*Examples of Greenland tip jets from QuickSCAT surface winds (colorscale for speed and vectors for direction), with centers of low pressure systems marked as L : (a) forward tip jet, on December 5th 2002, (b) reverse tip jet of January 24th, 2002. Figure extracted from Pickart et al. (2008).*

gion groenlandaise, associée à des causes multi-factorielles (changement climatique d'origine anthropique, variabilité multi-décennale océanique, variabilité atmosphérique). Les changements climatiques récents d'origine anthropique, qui se caractérisent par une augmentation des températures dans la région, sont en rupture avec les variations naturelles observées depuis le début de l'Holocène (période interglaciaire actuelle couvrant les derniers 10 000 ans). Entre 1993 et 2010, la température de l'air de surface a augmenté avec une tendance linéaire de  $+0,16^{\circ}\text{C}/\text{an}$  (mise à jour de Vinther *et al.*, 2006), alors qu'une tendance de long terme au refroidissement liée aux variations de l'orbite terrestre a été documentée sur toute la durée de l'Holocène par des analyses de carottes de glace (Vinther *et al.*, 2009; Masson-Delmotte *et al.*, 2012).

Durant les dernières décennies, la température de surface de la mer autour du Groenland a augmenté d'environ  $0,5^{\circ}\text{C}$  en hiver et  $1^{\circ}\text{C}$  en été (Hanna *et al.*, 2009). Ces changements sont liés à l'augmentation des flux d'eaux chaudes provenant de la mer d'Irminger vers l'ouest du Groenland, rendue possible par la combinaison de l'AMO en phase positive et de la baisse de la NAO d'hiver depuis les années 1995 (Kerr, 2000; Mortensen *et al.*, 2011; Masson-Delmotte

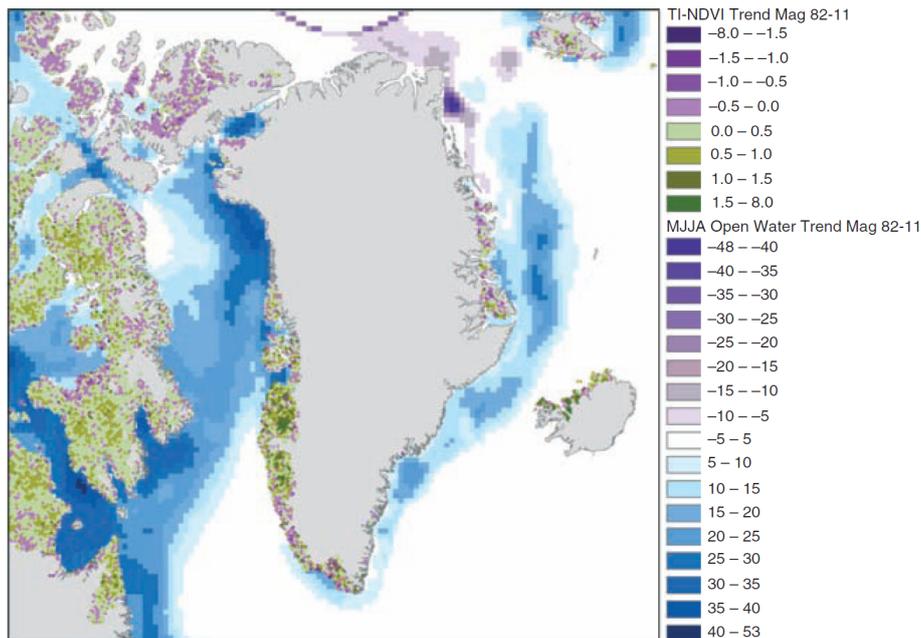


FIG. 2.5 – Observations par satellite de la réduction de glace de mer (variation du pourcentage d'eaux libres) et de la productivité de la végétation de la toundra (indice de différence de végétation normalisée, NDVI), dans la région du Groenland entre 1982 et 2010 à une résolution de 10 km. Figure extraite de Masson-Delmotte *et al.* (2012), mise à jour d'après Bhatt *et al.* (2010).

*Satellite observations of sea ice reduction (indicated by the trend in the percentage of open water) and tundra vegetation productivity (indicated by the normalized difference vegetation index), over Greenland region from 1982 to 2010 at a 10 km resolution. Figure extracted from Masson-Delmotte et al. (2012), updated from Bhatt et al. (2010).*

*et al.*, 2012).

Conséquence de l'augmentation de température de l'océan autour du Groenland, la couverture de glace de mer a sensiblement diminué au cours des dernières décennies, notamment dans la Baie de Baffin et le long de la côte est du Groenland (voir la carte de retrait de la glace de mer autour du Groenland en Figure 2.5). En plus du retrait de la glace de mer, les terminaisons marines des glaciers groenlandais sont fortement influencées par le réchauffement de l'océan dans la région (Hanna *et al.*, 2009). Un retrait est ainsi observé sur de nombreuses terminaisons marines de glacier, notamment au sud de 70°N (Rignot *et al.*, 2011; Nick *et al.*, 2009; Holland *et al.*, 2008).

Les changements locaux de températures ont un impact sur la totalité de la calotte groenlandaise, dont le bilan de masse est documenté depuis les années 1990 par des mesures effectuées par satellite et par avion (altimétrie, mesures de vitesse). Entre 1990 et 2010, la perte de masse de la calotte de glace groenlandaise s'est significativement accélérée, et représente environ 2 750 Gt de glace (Rignot *et al.*, 2011) (voir Figure 2.6). Contrairement aux terminaisons marines des glaciers, qui sont fortement affectées par la température de l'océan, ces dernières ne suffisent pas à

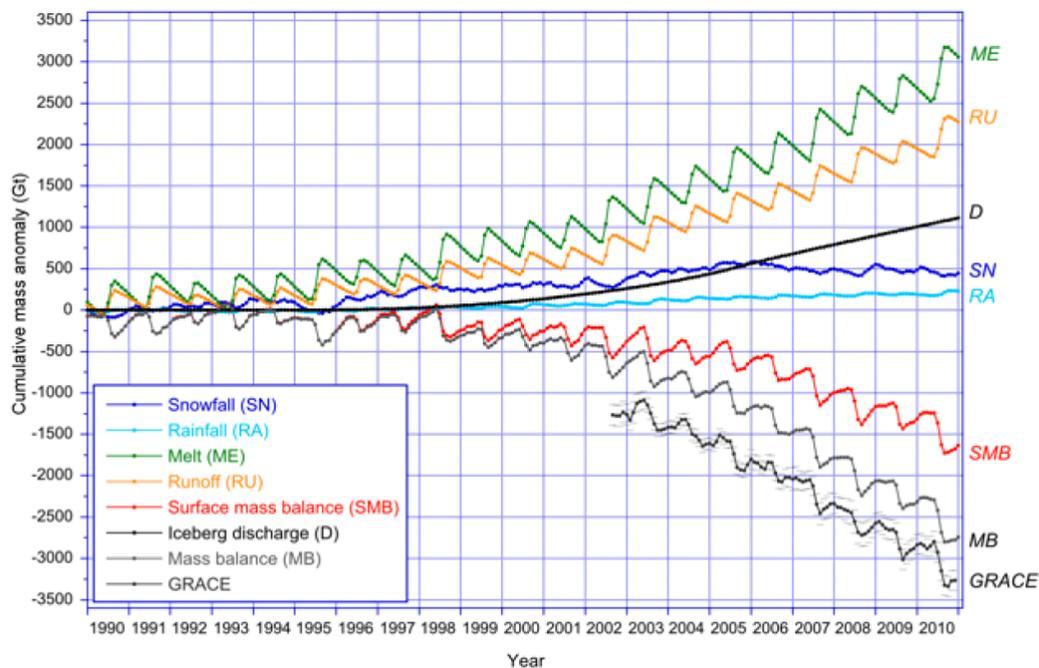


FIG. 2.6 – Anomalies cumulatives des principaux composants du bilan de masse de la calotte groenlandaise et estimation de la perte de masse par les mesures gravimétriques du satellite GRACE (décalée verticalement pour plus de clarté), entre 1990 et 2010. Figure extraite de Masson-Delmotte *et al.* (2012), mise à jour d'après Broeke *et al.* (2009).

*Cumulative anomalies of major mass balance components of the Greenland ice sheet and GRACE gravimetry estimate of mass loss (vertically offset for clarity), from 1990 to 2010. Figure extracted from Masson-Delmotte et al. (2012), updated from Broeke et al. (2009).*

expliquer les variations d'accumulations neigeuses et de fonte de la glace au niveau de la calotte, qui est sensible aux changements atmosphériques (Hanna *et al.*, 2009). D'après Fettweis *et al.* (2013), le réchauffement d'été au Groenland semble dû pour 2/3 aux changements de circulation atmosphérique et pour 1/3 au réchauffement global. Un exemple d'événement atmosphérique important affectant la calotte groenlandaise est celui de l'été 2012, pendant lequel une NAO négative a donné lieu à des conditions anticycloniques persistantes au dessus du Groenland. Cet événement a été à l'origine d'une saison de fonte d'environ 2 mois plus longue que sur la période 1979-2011 dans certaines parties du Groenland et un bilan de masse de surface jusqu'à trois écarts types au dessous des valeurs moyennes (Tedesco *et al.*, 2013), avec un événement de fonte détecté par satellite couvrant 97% de la surface de la calotte entre le 11 et le 12 juillet (Nghiem *et al.*, 2012). Le dernier événement similaire avait eu lieu en 1889, après plusieurs siècles sans aucun événement de fonte enregistré dans les carottes de glace (Meese *et al.*, 1994; Alley & Anandakrishnan, 1995; Neff *et al.*, 2014).

Le Groenland est donc actuellement sujet à d'importants bouleversements, comme de nombreuses régions arctiques. De possibles rétroactions sont attendues dans la région, notamment concernant les cycles du carbone et de l'eau que nous aborderons par la suite, faisant de cette région une zone de grand intérêt pour l'étude des changements climatiques actuels et futurs.

## 2.2 Le dioxyde de carbone

Depuis le début de l'ère industrielle, les activités anthropiques ont émis de grandes quantités de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, par la combustion d'énergies fossiles, les changements d'utilisation des sols et des procédés industriels comme la production de ciment. Le cycle du carbone comporte trois grands réservoirs : l'atmosphère, l'océan et la biosphère terrestre. Les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ont fortement perturbé l'équilibre du cycle du carbone naturel.

### 2.2.1 Le dioxyde de carbone atmosphérique

Dans l'atmosphère, la concentration moyenne de CO<sub>2</sub> est passée de 277 ppm en 1750 (niveau préindustriel Joos & Spahni, 2008) à 395,1 ppm en 2013 (Tans & Keeling, 2014). Les mesures de la composition atmosphérique passée issues des carottes de glaces, qui couvrent 800 000 ans en Antarctique, n'ont montré aucun équivalent à ces concentrations sur cette période à la résolution des enregistrements (Lüthi *et al.*, 2008).

L'absorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique par la biosphère terrestre se fait par le biais de la photosynthèse. Le carbone stocké dans les plantes peut ensuite être réémis dans l'atmosphère par différents processus : la respiration autotrophique (par les plantes) ou hétérotrophique (microorganismes du sol et animaux) et par des processus perturbateurs (par exemple des incendies). L'absorption de CO<sub>2</sub> par la photosynthèse n'agissant que durant la saison de croissance des

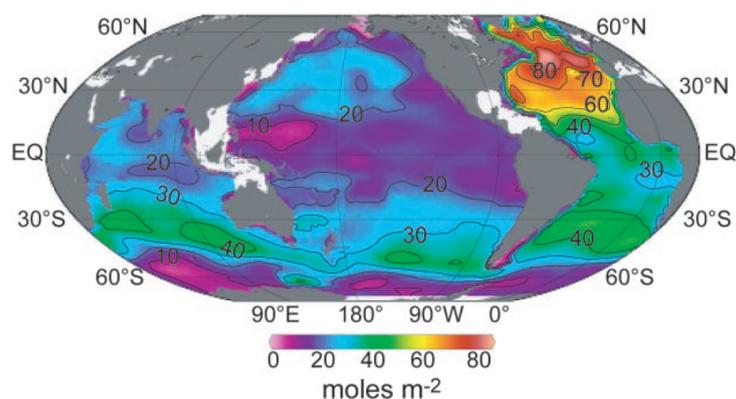


FIG. 2.7 – Inventaire du  $\text{CO}_2$  anthropique dans l'océan sur toute la colonne verticale (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Les zones de stockage les plus intenses sont les régions de formation d'eaux profondes en Atlantique Nord, et les zones de formation d'eaux intermédiaires, entre  $30$  et  $50^\circ\text{S}$ . Figure extraite de Sabine *et al.* (2004).

*Column inventory of anthropogenic  $\text{CO}_2$  in the ocean ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ), from Sabine *et al.* (2004). High inventories are associated with deep water formation in the North Atlantic and intermediate and mode water formation between  $30$  and  $50^\circ\text{S}$ .*

plantes, alors que la respiration agit toute l'année, il en résulte un cycle saisonnier en dents de scie de la concentration atmosphérique de  $\text{CO}_2$ , particulièrement prononcé dans l'hémisphère nord, dont la surface continentale est plus importante que dans l'hémisphère sud (Keeling, 1960).

### 2.2.2 Le dioxyde de carbone océanique

Dans l'océan le carbone n'est pas seulement stocké sous forme de  $\text{CO}_2$ . Les réactions chimiques entraînent la transformation des molécules de  $\text{CO}_2$  en différentes molécules, regroupées sous le terme de carbone inorganique dissous (DIC pour *Dissolved Inorganic Carbon*). Il existe d'une part le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , et l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , regroupés sous le terme  $\text{CO}_2^*$ , d'autre part, le bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et le carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le phytoplancton marin, qui forme la base de la chaîne alimentaire marine, utilise la photosynthèse pour extraire le carbone du  $\text{CO}_2$  et forme ainsi la première source de carbone pour les organismes marins. Certains organismes forment du calcaire à partir du carbone dissous ou consommé dans leur alimentation. La décomposition des organismes marins forment des particules de carbone organique. Il existe deux formes de carbone organique en fonction de la taille des particules : le carbone organique dissous (DOC, *Dissolved Organic Carbon*) pour les plus petites particules, et le carbone organique particulaire (POC, *Particulate Organic Carbon*) pour les plus grosses particules. Le calcaire issu des organismes marins et le carbone organique peuvent sédimenter progressivement au fond des océans et être ainsi stockés sous forme sédimentaire (constituant ainsi un puits de carbone), ou rester en suspension et être réutilisés comme nutriments.

La Figure 2.7 présente l'inventaire du  $\text{CO}_2$  anthropique stocké dans l'océan sur la colonne

océanique totale estimé par la mesure du carbone inorganique dissous, d'après Sabine *et al.* (2004). On remarque ainsi l'importance de l'Atlantique Nord par rapport aux autres océans pour la quantité de carbone anthropique stocké.

### 2.2.3 Quantification globale des sources et puits de CO<sub>2</sub> atmosphérique

D'un point de vue atmosphérique, et au niveau de l'impact radiatif, on considère l'océan et la biosphère terrestre comme des puits nets de carbone. Les puits et sources de CO<sub>2</sub> sont généralement exprimés en GtC, sachant que  $1 \text{ kgC} = 3,664 \text{ kg de CO}_2$ . 1 GtC est donc égale à 3,664 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub>.

Les puits et sources de CO<sub>2</sub> ont fortement évolué depuis le début de l'industrialisation. Les reconstructions de la répartition des flux globaux de CO<sub>2</sub> entre les différents réservoirs (par exemple sur la période 1850 à 2012 par Le Quéré *et al.*, 2013, voir Figure 2.8) ont notamment montré de fortes variabilités interannuelles pour le puits terrestre, influant fortement sur la quantité de CO<sub>2</sub> stockée dans l'atmosphère. Une quantification globale des sources et puits de CO<sub>2</sub> est donnée par Le Quéré *et al.* (2013) pour la décennie 2003-2012. Les émissions anthropiques y sont séparées en deux facteurs : (i) d'une part la consommation d'énergies fossiles et la production de ciment représentent pour cette décennie une source de  $8,6 \pm 0,4 \text{ GtC/an}$  (la quantification de ces émissions est basée sur les statistiques énergétiques); (ii) d'autre part, les changements d'utilisation des sols, et notamment la déforestation sont responsables d'une émission estimée à  $0,9 \pm 0,5 \text{ GtC/an}$  (quantifiée à partir de modèles et de données d'observations de changements d'utilisation des sols et de feux de biomasse associés à la déforestation). Ces émissions de carbone se répartissent ensuite entre l'atmosphère, l'océan et la surface terrestre. L'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est mesurée directement et représente un stockage de  $4,3 \pm 0,1 \text{ GtC/an}$ , soit environ la moitié des émissions anthropiques. Le puits océanique moyen de CO<sub>2</sub>, estimé à partir d'observations depuis les années 1990, représente  $2,5 \pm 0,5 \text{ GtC/an}$ . La somme des émissions devant être égale à celle des puits, la quantification du puits terrestre est estimée par l'écart entre les sources totales et les autres puits. Cette quantification est validée par des modèles de végétation globale, forcés par le climat observé, par les variations de CO<sub>2</sub> et par les changements d'utilisation des sols. Le puits terrestre représente donc  $2,8 \pm 0,8 \text{ GtC/an}$  sur la décennie 2003-2012. Les puits océanique et terrestre représentent donc une part à peu près équivalente du CO<sub>2</sub> absorbé, contribuant ensemble à stocker  $\sim 55\%$  des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub>.

Plusieurs méthodes existent pour quantifier les sources et puits de carbone océaniques et terrestres, qui ont chacune des avantages et des inconvénients. L'utilisation de plusieurs méthodes indépendantes peut permettre de raffiner les estimations et d'en diminuer les incertitudes. Parmi ces méthodes, on peut citer tout d'abord l'utilisation des données de pCO<sub>2</sub> (pression partielle de CO<sub>2</sub><sup>1</sup>) à la surface de l'océan (Tans *et al.*, 1990; Takahashi *et al.*, 1999). Une compilation

<sup>1</sup>Une liste des acronymes et notations utilisés dans ce manuscrit est donnée en Annexe A, page 311

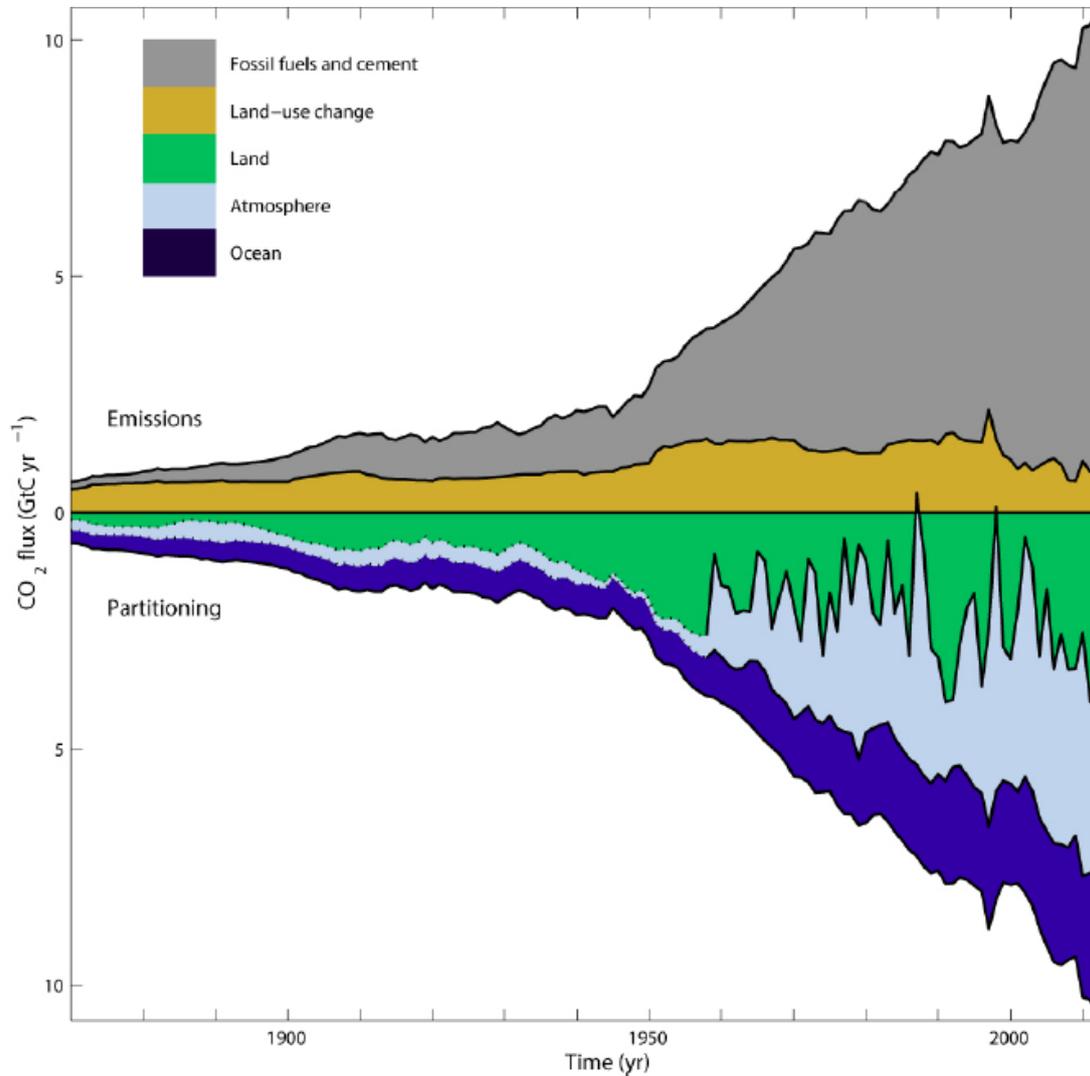


FIG. 2.8 – Évolution des différents composant du bilan carbone global. Partie supérieure : émissions liées à la combustion d'énergies fossiles et à la production de ciment (gris), émissions liées aux changements d'utilisation des sols (jaune). Partie inférieure : répartition de ces émissions entre les puits atmosphérique (bleu clair), terrestre (vert) et océanique (bleu foncé). Figure extraite de Le Quéré *et al.* (2013).

*Figure extracted from Le Quéré et al. (2013). Combined components of the global carbon budget as a function of time, for (top) emissions from fossilfuel combustion and cement production (grey) and emissions from land-use change (brown), and (bottom) their partitioning among the atmosphere (light blue), land (green) and oceans (dark blue).*

globale de ces mesures est notamment donnée par Takahashi *et al.* (2009). D'autres études s'appuient sur l'utilisation des mesures de carbone inorganique dissout (Peng *et al.*, 1998; Sabine & Feely, 2001; Sabine *et al.*, 2004). L'utilisation combinée de données de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  atmosphérique et océanique peut également permettre de quantifier le puits de carbone océanique (Quay *et al.*, 1992; Tans *et al.*, 1993; Heimann & Maier-Reimer, 1996; Gruber & Keeling, 2001). Enfin, il existe des méthodes basées sur des modèles, comme la modélisation inverse atmosphérique, permettant d'estimer les flux nets de  $\text{CO}_2$  terrestres et océaniques (Keeling *et al.*, 1989; Tans *et al.*, 1990; Enting *et al.*, 1995), ou l'utilisation de modèles de carbone océanique (Orr *et al.*, 2001). Une autre méthode, qui est celle utilisée dans cette étude, exploite les mesures directes conjointes d' $\text{O}_2$  et de  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Cette méthode est décrite dans la section suivante.

## 2.3 L'oxygène atmosphérique, en lien avec le dioxyde de carbone

### 2.3.1 Relations des cycles du $\text{CO}_2$ et de l' $\text{O}_2$

Les cycles de l' $\text{O}_2$  et du  $\text{CO}_2$  sont inversement liés par les processus de photosynthèse et de respiration du biote terrestre, et de combustion de biomasse ou d'énergie fossile. Pour ces processus, la production (ou consommation) de  $\text{CO}_2$  est liée à une consommation (ou production) d' $\text{O}_2$ . Chaque processus correspond à un taux d'échange de molécules de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$ , que l'on nomme rapport molaire d'échange  $\text{O}_2 : \text{CO}_2$ , ou rapport d'oxydation  $\text{O}_2 : \text{CO}_2$ . De nombreuses études ont permis de déterminer ces rapports. Pour la combustion d'énergies fossiles et la fabrication de ciment, le rapport moyen est de 1,39 moles d' $\text{O}_2$  consommées par mole de  $\text{CO}_2$  produite (Keeling, 1988b). Ce rapport dépend des types d'énergies consommées, avec des estimations particulières respectivement pour le charbon, le pétrole et le gaz naturel de  $1,17 \pm 0,03$  de  $1,44 \pm 0,03$  et de  $1,95 \pm 0,04$  (Keeling, 1988a). Le rapport d'oxydation moyen de combustion des énergies fossiles varie donc géographiquement en fonction des types d'énergies préférentiellement utilisés, il est par exemple estimé à 1,7 aux Pays-Bas en raison de la large part de gaz naturel utilisé (Sirignano *et al.*, 2010). Concernant la photosynthèse et la respiration du biote terrestre, le rapport moyen, noté par la suite  $\alpha_B$ , est de 1,1 (Severinghaus, 1995). La combustion de biocarburants a également un rapport d'oxydation de 1,1. Ces rapports sont cependant sujets à des variations spatiales et temporelles, ce qui ajoute une incertitude.

Une représentation schématique des cycles du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{O}_2$  et de leurs interactions est donnée en Figure 2.9. Les rapports d'oxydation pour les processus liés au biote terrestre et la combustion d'énergies fossiles y sont rappelés. La combustion d'énergies fossiles produit du  $\text{CO}_2$  et consomme de l' $\text{O}_2$ . L'augmentation du  $\text{CO}_2$  et la diminution de l' $\text{O}_2$  dans l'atmosphère sont atténuées par la photosynthèse terrestre, qui surpasse la respiration, et par le stockage de  $\text{CO}_2$  dans l'océan.

---

<sup>1</sup>La liste des abréviations et notations courantes utilisées dans ce manuscrit est donnée en Annexe A, page 311

On a donc vu que les cycles du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{O}_2$  étaient liés par des processus dont les taux d'échanges sont connus. Cependant, ces cycles sont partiellement découplés par tous les processus en lien avec l'océan. Les échanges indépendants entre l'atmosphère et l'océan pour le  $\text{CO}_2$  et l' $\text{O}_2$  sont également indiqués sur la Figure 2.9. Les effets responsables de ce découplage sont décrits par la suite.

Entre l'océan et l'atmosphère, 99% de l' $\text{O}_2$  est stocké dans l'atmosphère, et l' $\text{O}_2$  est peu soluble dans l'océan (Keeling, 1988b). Pour le  $\text{CO}_2$ , l'atmosphère ne stocke en revanche que 2% du carbone. Cette différence de répartition implique que d'une part, les variations d' $\text{O}_2$  atmosphériques sont très faibles par rapport à la concentration moyenne, et n'ont quasiment pas d'influence sur l'équilibre entre l'océan et l'atmosphère, et d'autre part, les variations de concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère étant nettement plus significatives, elles perturbent l'équilibre entre l'océan et l'atmosphère, menant à une absorption nette du  $\text{CO}_2$  atmosphérique par l'océan.

Le second processus de découplage est l'effet tampon de la chimie du  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer, qui ralentit considérablement l'équilibrage entre l'atmosphère et l'océan pour le  $\text{CO}_2$ , le rendant 10 fois plus lent que l'équilibrage de l' $\text{O}_2$ . Ceci masque les échanges air-mer de  $\text{CO}_2$  comparativement aux échanges d' $\text{O}_2$ , que ce soient ceux liés à la photosynthèse marine ou ceux

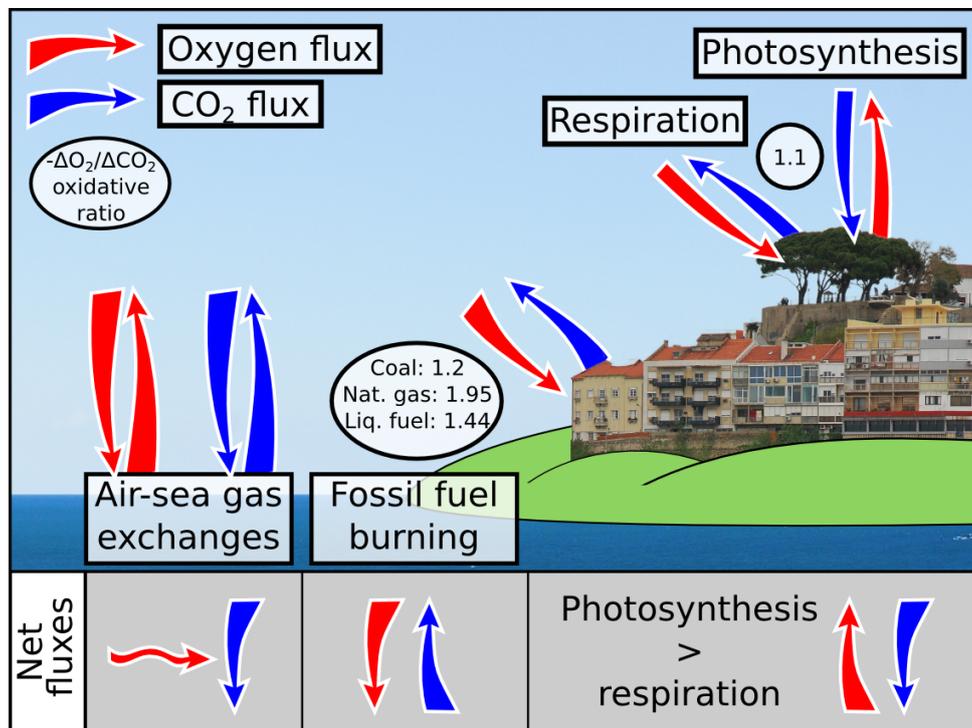


FIG. 2.9 – Représentation schématique des cycles de l' $\text{O}_2$  et du  $\text{CO}_2$  (adapté de Keeling & Manning, 2014, figure 3).

*Simplified  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  cycles, adapted from Keeling & Manning (2014), figure 3.*

liés à la ventilation de la thermocline et des eaux profondes. Les rapports d'échanges entre  $O_2$  et  $CO_2$  et le phasage relatif des échanges d' $O_2$  et de  $CO_2$  sont modifiés par ces différences de constantes d'équilibre, que ce soit à l'échelle saisonnière ou interannuelle (Keeling & Shertz, 1992; Keeling & Severinghaus, 2000).

Enfin, les flux thermiques liés aux changements de solubilité des espèces contribuent encore à masquer les échanges entre  $CO_2$  et  $O_2$  dans l'océan. En effet, les flux dirigés par la photosynthèse et la ventilation marine ont tendance à être renforcés pour l' $O_2$  et atténués pour le  $CO_2$  par ces flux thermiques (Keeling & Shertz, 1992; Keeling & Garcia, 2002).

### 2.3.2 Unité adaptée aux variations de l' $O_2$ atmosphérique et *Atmospheric Potential Oxygen*

Habituellement, les concentrations de gaz atmosphériques sont exprimées en fraction molaire (en ppm, ppb ou ppt). Cependant, pour l' $O_2$  atmosphérique, cette unité n'est pas adaptée en raison des interférences avec les autres espèces causées par les effets de dilution. Ces interférences sont dues la proportion élevée d' $O_2$  dans l'air ambiant (on note  $X_{O_2} = 0,20946$  la proportion relative d' $O_2$  dans l'air (Machta & Hughes, 1970)), la proportion relative d' $O_2$  étant significativement affectée par les variations d'autres gaz. Par exemple, si on ajoute 1  $\mu$ mole de  $CO_2$  dans 1 mole d'air, l'augmentation du nombre total de molécules d'air provoquera une diminution de la fraction molaire de l' $O_2$  d'environ 0,2  $\mu$ mole, alors que la quantité de molécules d' $O_2$  restera inchangée. Pour résoudre ces variations parasites de l' $O_2$ , on choisit d'exprimer les variations d' $O_2$  par rapport au diazote  $N_2$  dont la concentration reste invariante au premier ordre. On s'intéresse donc au rapport  $O_2/N_2$ , dont on étudie les variations par rapport à une référence. On définit donc (d'après Keeling & Shertz, 1992) pour un échantillon la quantité  $\delta O_2/N_2$  en "per meg" (l'unité "per meg" équivaut à  $10^{-6}$ ) :

$$\delta O_2/N_2 = \frac{(O_2/N_2)_{\text{échantillon}} - (O_2/N_2)_{\text{référence}}}{(O_2/N_2)_{\text{référence}}} \times 10^6 \quad (2.1)$$

$(O_2/N_2)_{\text{échantillon}}$  et  $(O_2/N_2)_{\text{référence}}$  sont les rapports des concentrations en  $O_2$  et en  $N_2$  respectivement dans l'air analysé et pour un gaz de référence arbitrairement choisi.

En utilisant cette définition, les variations  $\Delta(\delta O_2/N_2)$  dans une parcelle, contenant  $M_{air}$  moles d'air sec, s'expriment en fonction des variations d' $O_2$  ( $\Delta O_2$ ) et de  $N_2$  ( $\Delta N_2$ ), (d'après Manning & Keeling, 2006) :

$$\Delta(\delta O_2/N_2) = \left( \frac{\Delta O_2}{X_{O_2}} - \frac{\Delta N_2}{X_{N_2}} \right) \times \frac{1}{M_{air}}, \quad (2.2)$$

où  $X_{N_2}$  est la fraction molaire standard de  $N_2$  dans l'air  $X_{N_2} = 0,78084$  (Weast & Astle, 1982). D'après l'équation, 2.2, ajouter 1  $\mu$ mole d' $O_2$  à une mole d'air sec provoquerait une variation  $\Delta(\delta O_2/N_2) = 4,8$  per meg, alors qu'un ajout de 1  $\mu$ mole de  $N_2$  à une mole d'air sec provoquerait

une variation  $\Delta(\delta O_2/N_2) = 1,3 \text{ per meg}$  (Manning & Keeling, 2006). Le  $\delta O_2/N_2$  est donc moins sensible aux variations de  $N_2$  que d' $O_2$ . De plus, les flux de  $N_2$  sont bien plus faibles que les flux d' $O_2$  (de plusieurs ordres de grandeur), ce qui justifie que le  $\delta O_2/N_2$  est dominé par les variations d' $O_2$ . En pratique, seuls les flux thermiques de  $N_2$  induits par les changements de solubilité peuvent être significatifs (Manning & Keeling, 2006).

Afin d'isoler les variations d' $O_2$  qui ne sont pas dues aux échanges de  $CO_2$  et d' $O_2$  au sein du biote terrestre, on utilise un traceur nommé *Atmospheric Potential Oxygen*, noté APO. Ce traceur correspond à une somme des concentrations d' $O_2$  et de  $CO_2$  avec un coefficient correspondant au rapport d'oxydation moyen du biote terrestre  $\alpha_B = 1,1$  (Severinghaus, 1995). Il s'exprime ainsi :

$$APO = \delta(O_2/N_2) + \frac{\alpha_B}{X_{O_2}} \cdot (X_{CO_2} - 350), \quad (2.3)$$

où  $X_{CO_2}$  est la fraction molaire atmosphérique du  $CO_2$  (en ppm),  $X_{O_2}$  permet la conversion des ppm en per meg, et 350 est une référence arbitraire de concentration de  $CO_2$  en ppm.

On utilise ici la définition de l'APO de Manning & Keeling (2006), simplifiée de la définition de Stephens *et al.* (1998), en ne prenant pas en compte les variations de  $CH_4$  et  $CO$  atmosphérique. L'utilisation du rapport  $\alpha_B$  permet de compenser les variations dues au biote terrestre, ce qui rend ce traceur conservatif par rapport aux processus liés au biote terrestre. En revanche, l'APO est largement sensible aux variations liées aux échanges air-océan de  $CO_2$ ,  $O_2$  et  $N_2$ , et à la combustion d'énergies fossiles.

### 2.3.3 Tendances, cycles saisonniers et gradients inter-hémisphériques

La principale source d'évolution à long terme des concentrations de  $CO_2$  et du rapport  $\delta O_2/N_2$  est liée à la consommation d'énergies fossiles. L'effet de l'océan, qui absorbe du  $CO_2$ , ralentit cette augmentation pour le  $CO_2$  (Keeling & Shertz, 1992), ce qui n'est pas le cas pour la diminution du  $\delta O_2/N_2$ . La biosphère terrestre a également un impact sur l'évolution à long terme du  $CO_2$  et du  $\delta O_2/N_2$ , en stockant ou relâchant du  $CO_2$  selon les années (contribution anthropique via la déforestation ou la reforestation, et contribution naturelle via les variations climatiques et atmosphériques). Les observations d'APO présentent également une tendance à long terme à la décroissance, qui résulte à la fois de la combustion d'énergies fossiles et de l'absorption océanique du  $CO_2$ . Cette tendance dépend également, dans une moindre mesure, des variations des échanges d' $O_2$  et de  $N_2$  entre l'atmosphère et l'océan.

Comme pour le  $CO_2$ , il existe un gradient interhémisphérique du  $\delta O_2/N_2$  et de l'APO. Le  $\delta O_2/N_2$  est ainsi plus faible dans l'hémisphère nord (Keeling *et al.*, 1996), en lien avec la combustion d'énergies fossiles. Cependant, le gradient est plus faible que celui attendu par cette seule contribution, en raison de l'atténuation par le puits terrestre de  $CO_2$ , principalement situé dans l'hémisphère nord (Tans *et al.*, 1990). L'APO est également plus faible dans l'hémisphère

nord, résultant d'un effet direct de la combustion d'énergies fossiles sur l'APO et des flux air-océan (Stephens *et al.*, 1998). Le gradient latitudinal d'APO révèle également un pic d'APO au niveau de l'équateur, conséquence d'un dégazage océanique de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> à cette latitude (Stephens *et al.*, 1998; Battle *et al.*, 2006; Tohjima *et al.*, 2005; Gruber *et al.*, 2001).

Le cycle saisonnier du CO<sub>2</sub> est en opposition de phase entre les deux hémisphères, et son amplitude augmente vers les hautes latitudes. Il en va de même pour le cycle saisonnier du δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, qui est globalement anti-corrélé à celui du CO<sub>2</sub>. Alors que le cycle saisonnier du CO<sub>2</sub> est dominé par l'activité de la biosphère terrestre, celui du δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est également influencé par les variations saisonnières des échanges air-océan. Il en résulte un cycle saisonnier significatif pour l'APO, dont l'amplitude augmente également des tropiques vers les hautes latitudes (Tohjima *et al.*, 2005). L'amplitude du cycle saisonnier de l'APO est atténuée par la distance avec la surface de l'océan (amplitudes plus faibles en altitude et à l'intérieur des continents). Le cycle saisonnier de l'APO, que ce soit dans les hautes ou les basses latitudes, est principalement dominé par les flux ayant lieu au-delà de 30° de latitude, dans les deux hémisphères (Keeling *et al.*, 1998).

Des causes de variabilité inter-annuelles d'APO ont été étudiées d'un point de vue atmosphérique (Rödenbeck *et al.*, 2008) et en lien avec des données océaniques globales (Hamme & Keeling, 2008). Dans les tropiques, les variations atmosphériques d'APO sont significativement reliées aux variations du phénomène d'oscillation australe El Niño (ENSO, pour *El Niño Southern Oscillation*). Les variations de ventilation dans la zone de minimum d'O<sub>2</sub> (zone de subsurface de minimum d'O<sub>2</sub> induites par ENSO dans les régions d'*upwelling* tropicales semblent ainsi être à l'origine d'une grande part des variations inter-annuelles d'APO dans les tropiques (Rödenbeck *et al.*, 2008). Cependant, ces variations inter-annuelles tropicales ne sont que très peu répercutées dans les latitudes plus élevées : le gradient inter-hémisphérique d'APO est en effet très peu corrélé à l'ENSO, alors que les variations inter-annuelles d'APO extra-tropicales de l'hémisphère Nord à l'échelle de 2 à 5 ans semblent plus fortement reliées aux variations de la convection profonde en Atlantique Nord (Hamme & Keeling, 2008).

Autour de l'Atlantique Nord, des observations atmosphériques de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ont été menées notamment aux Svalbard (Ishidoya *et al.*, 2012a,b), en Irlande (à Mace Head, van der Laan-Luijkx *et al.*, 2010) et au Royaume-Uni (à Weybourne, Wilson, 2012), mais aucune à proximité de la zone de convection de la mer du Labrador, où des échanges importants sont attendus entre l'océan et l'atmosphère. On s'attend à ce que nos observations au sud du Groenland soient sensibles aux flux de cette région.

## 2.4 Le méthane atmosphérique

### 2.4.1 Évolutions globales des concentrations de méthane atmosphérique

Des reconstructions de concentrations de CH<sub>4</sub> atmosphérique ont été effectuées à partir d'analyses d'air piégé dans des carottes glaciaires, indiquant une augmentation exponentielle du

méthane de 830 à 1500 ppb entre 1850 et 1970 (Etheridge *et al.*, 1992), et montrant que les concentrations actuelles de  $\text{CH}_4$  sont les plus élevées des derniers 800 000 ans (Louergue *et al.*, 2008; Ciais *et al.*, 2013). Les mesures directes de  $\text{CH}_4$  atmosphérique, débutées en 1978 avec une couverture globale à partir de 1983 (Blake *et al.*, 1982), ont montré au niveau mondial plusieurs phases successives dans l'augmentation du  $\text{CH}_4$ . L'évolution de la concentration en  $\text{CH}_4$  sur les trois dernières décennies est présentée en Figure 2.10, d'après Kirschke *et al.* (2013). D'après le rapport WMO (2013), entre 1984 et 1991, les concentrations de  $\text{CH}_4$  ont fortement augmenté (entre +10 et +15 ppb/an), avant d'augmenter plus progressivement (autour +5 ppb/an) entre 1992 et 1999. La concentration de  $\text{CH}_4$  est restée stable durant les années 2000 à 2006, avant une nouvelle augmentation à partir de 2007. Un pic d'augmentation a été observé en 2007 autour de +10 ppb/an, dont l'origine est attribuée aux émissions des zones humides tropicales et secondairement des zones humides des hautes latitudes (Nisbet *et al.*, 2014). L'augmentation s'est ensuite stabilisée autour de +5 ppb/an, entre 2008 et 2011, atteignant  $1819 \pm 1$  ppb en 2012, et semble être dominée par des sources situées dans les tropiques et dans une moindre mesure dans les moyennes latitudes de l'hémisphère nord (Nisbet *et al.*, 2014). Une augmentation importante des émissions anthropiques de  $\text{CH}_4$  depuis 2007 est aussi estimée par les inventaires, mais son impact reste incertain sur l'augmentation des concentrations atmosphériques globales (Nisbet *et al.*, 2014).

### 2.4.2 Distribution globale et évolutions saisonnières des concentrations de méthane atmosphérique

La Figure 2.11 représente l'évolution de la distribution globale du méthane atmosphérique, d'après Dlugokencky *et al.* (1994). Un très fort gradient latitudinal existe, avec une différence annuelle moyenne de l'ordre de 140 ppb entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud. Le cycle saisonnier du méthane dans l'hémisphère sud est relativement simple, avec un minimum entre la fin de l'été et le début de l'automne, probablement dominé par la saisonnalité de la destruction photochimique. L'amplitude du cycle saisonnier est de l'ordre de 30 ppb dans l'hémisphère sud. Dans l'hémisphère nord, le cycle saisonnier est plus complexe, en raison des interactions entre les sources et puits de méthane, et le transport atmosphérique. L'amplitude du cycle saisonnier est environ deux fois plus importante pour les hautes latitudes de l'hémisphère nord que pour les sites de l'hémisphère sud.

### 2.4.3 Sources et puits du méthane atmosphérique

En surface, les émissions globales sont entre 60 et 70 % d'origine anthropique, et représentent entre 500 et 60  $\text{Tg}_{\text{CH}_4}/\text{an}$  (Stocker *et al.*, 2013). Les sources principales de méthane sont les zones humides naturelles, les activités anthropiques (élevage ; culture du riz ; production, stockage et distribution des carburants fossiles ; eaux usées ; décharges), et les feux de biomasse (d'origine naturelle ou anthropique).

Dans la zone arctique, de nombreuses sources sont potentiellement susceptibles de répondre rapidement aux changements climatiques. Les sols arctiques contiennent approximativement 1000 Pg C de carbone organique dans leurs 3 premiers mètres (Tarnocai *et al.*, 2009) et des études ont documenté la possibilité d'émissions liées aux lacs de fonte des sols arctiques (Walter *et al.*, 2006). Le pergélisol terrestre contiendrait entre 2 et 65 Pg de CH<sub>4</sub> sous forme d'hydrates

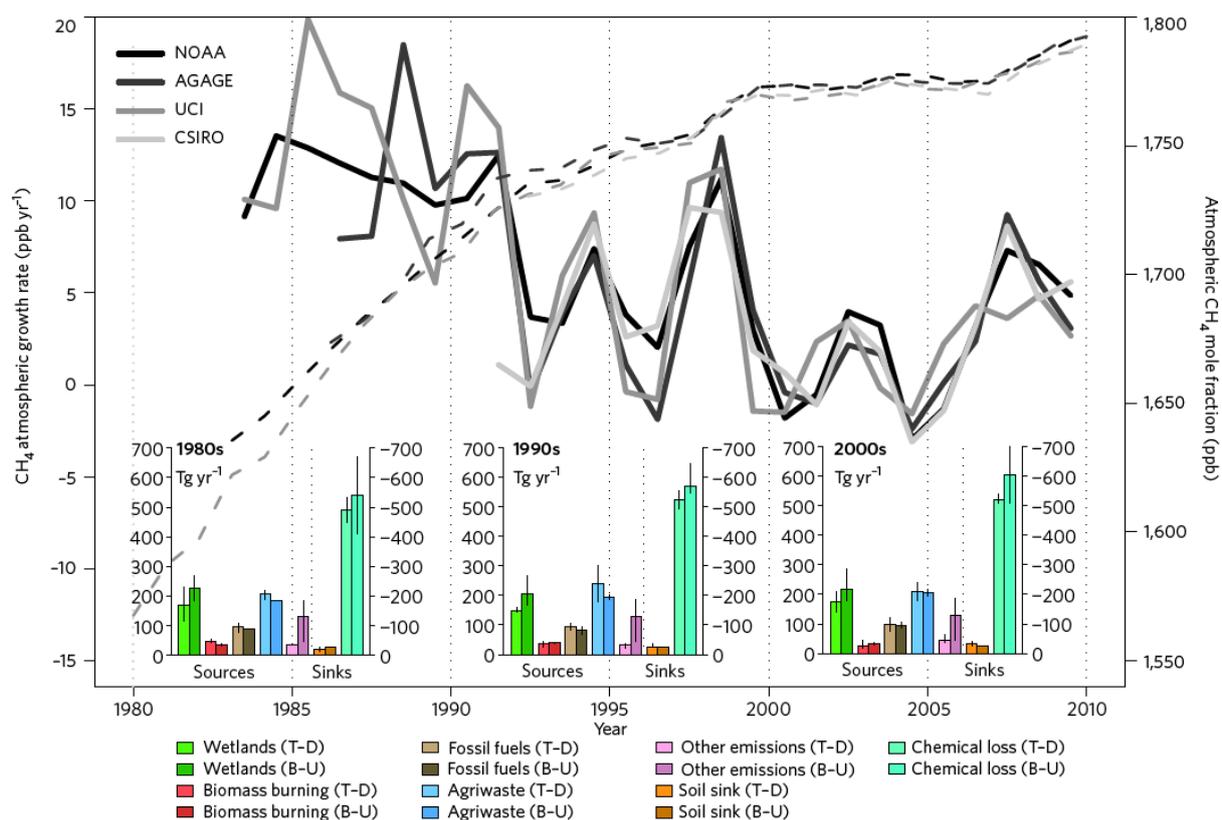


FIG. 2.10 – Évolution de la concentration de méthane atmosphérique global de 1980 à 2010 : fraction molaire atmosphérique (traits pointillés) ; taux de croissance (traits pleins) ; bilans globaux des sources (zones humides naturelles, feux de biomasse, énergies fossiles, agriculture et déchets, autres sources) et puits (sols, oxydation par l'OH) par décennie estimés à partir (i) d'inversions pour les couleurs claires et (ii) d'inventaires pour les couleurs foncées (diagrammes en barre avec incertitudes correspondant aux valeurs extrêmes). Les fractions molaires et taux de croissance issus des réseaux NOAA, AGAGE, UCI et CSIRO sont présentés en variations de niveaux de gris. Figure extraite de Kirschke *et al.* (2013).

*Global atmospheric methane concentration from 1980 to 2010 : mole fraction, growth rate and budget. The mole fraction (dashed lines) and growth rate (solid lines) from NOAA, AGAGE, UCI and CSIRO networks are shown in varying shades of black/grey. Bar charts (error bars depict extrema) show global decadal surface emissions and sinks calculated from top-down (T-D, light-coloured bars) and bottom-up (B-U, dark-coloured bars) approaches : natural wetlands, biomass burning, fossil fuels, agriculture and waste, other sources (see Kirschke *et al.*, 2013, Table 1), soil uptake and chemical loss by OH oxidation. Figure extracted from Kirschke *et al.* (2013).*

de méthane (également dénommés clathrates). Au Groenland, le pergélisol est affecté par les changements climatiques récents : l'épaisseur maximale de la couche active a augmenté d'environ 1 cm/an à Zackenberg (nord-est du Groenland) depuis 1996 en raison de l'augmentation des températures de l'air en surface, de la diminution de la couche neigeuse et de l'avancée de la saison de croissance (Hollesen *et al.*, 2011). Dans les prochains 70 ans, la dégradation du permafrost dans la toundra arctique groenlandaise pourrait atteindre 10 à 35 cm (Elberling *et al.*, 2010). Les plateaux continentaux arctiques peu profonds contiendraient entre 30 et 170 Pg de CH<sub>4</sub> sous forme d'hydrates de méthane (Dlugokencky *et al.*, 2011). De même, le réchauffement rapide de l'Océan Arctique et la diminution de la glace de mer ont permis d'observer des panaches de CH<sub>4</sub> sous-marins depuis les limites de la zone de stabilité des hydrates de méthane marins (Westbrook *et al.*, 2009). Des panaches atmosphériques de méthane ont récemment été observés au dessus de fissures de la glace de mer de l'Océan Arctique (Kort *et al.*, 2012), montrant de potentielles sources significatives des eaux de surface de l'Océan Arctique, pouvant être sensibles aux changements de couverture par la glace de mer. Enfin, les feux de biomasse sont une source significative de carbone (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) au niveau mondial, et les forêts boréales, qui représentent environ 25% de la forêt mondiale, sont à l'origine d'une part significative des feux de biomasse au niveau mondial. Le changement climatique devrait globalement amener des conditions plus chaudes et plus sèches sur les forêts boréales, augmentant potentiellement la fréquence des feux

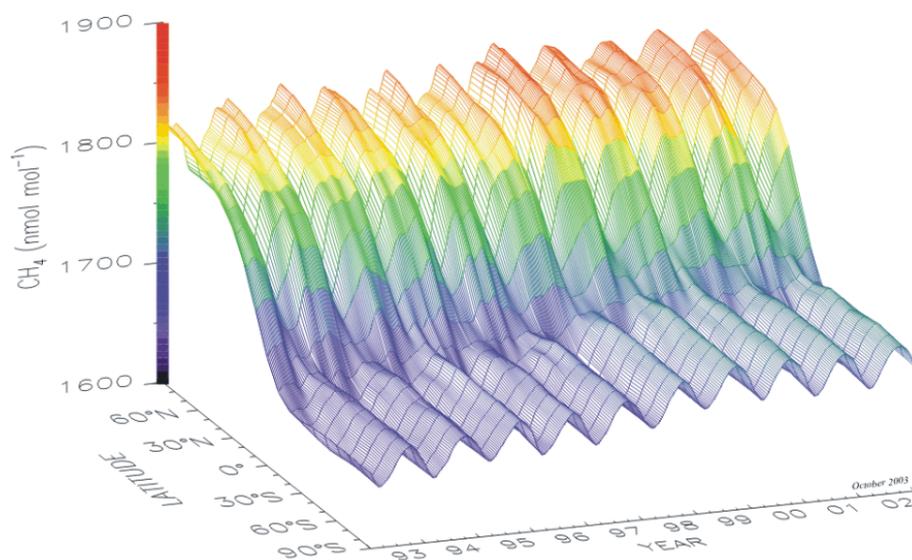


FIG. 2.11 – Distribution globale du méthane dans la couche limite marine lissée et en moyenne zonale, à la résolution latitudinale de 10° et temporelle de 2 semaines, reconstruite à partir d'observations de surface. Figure d'après Dlugokencky *et al.* (1994).

*Smoothed, zonally averaged representation of the global distribution of methane in the marine boundary layer. The grid spacing is 10° in latitude by 2 weeks, constructed from the curves fitted to the surface observations. Figure from Dlugokencky et al. (1994).*

et donc des émissions de CH<sub>4</sub>.

Environ 85 % des molécules de CH<sub>4</sub> émises dans l'atmosphère sont détruites par oxydation par des radicaux libres dans la troposphère (Logan *et al.*, 1981). De nombreuses espèces peuvent intervenir dans l'oxydation du CH<sub>4</sub>, mais très peu sont des puits significatifs. Le constituant principal à l'origine de cette oxydation dans la troposphère est l'OH en raison à la fois de sa vitesse de réaction et de sa concentration atmosphérique. Le processus d'oxydation du CH<sub>4</sub> par l'OH est secondaire par rapport à la réaction de l'OH avec le CO. Ce puits atmosphérique est modifié d'une année sur l'autre par les variations de concentrations d'OH (Dentener *et al.*, 2003; Montzka *et al.*, 2011).

En dehors de la destruction photochimique, les puits restant sont l'absorption par les sols, les réactions avec le Cl dans la couche limite marine et la destruction stratosphérique par des réactions avec l'OH, le Cl et l'O(<sup>1</sup>D) (Stocker *et al.*, 2013).

Comme on l'a vu, l'augmentation de la concentration atmosphérique de méthane ne s'est pas faite de manière constante car elle est le résultat d'un déséquilibre entre les sources et puits de méthane qui sont eux même variables. Leurs contributions relatives sont encore débattues, pour l'attribution des causes des variations interannuelles de CH<sub>4</sub>. Différentes méthodes ont été utilisées dans la littérature pour identifier ces causes, que ce soit à partir d'observations atmosphériques, de modèles de chimie-transport, de modèles d'écosystèmes, de modèles de chimie-climat ou d'inventaires d'émissions anthropiques. Une étude complète du budget global de CH<sub>4</sub> sur trente ans a été conduite par Kirschke *et al.* (2013), combinant des estimations de type bottom-up et top-down des puits et sources de CH<sub>4</sub>. D'après cette compilation, les émissions totales de méthane varient entre 500 et 800 Tg/an (avec un niveau de confiance de 10 % sur les émissions moyennes par décennie), partagées entre les zones inondées (35 %), l'agriculture (35 %) et d'autres sources (30 %). La variabilité des concentrations d'OH dans l'atmosphère n'explique pas à elle seule les différences dans le bilan de méthane d'une année sur l'autre.

Les incertitudes sur l'évolution des émissions limitent les conclusions possibles. Cependant, il semble que la stabilisation du CH<sub>4</sub> atmosphérique entre 1999 et 2006 soit attribuable à des émissions de carburants fossiles en diminution ou stables, combinées à des émissions microbiennes stables. De même, l'augmentation du CH<sub>4</sub> atmosphérique est probablement attribuable à l'augmentation des émissions naturelles des zones humides et des émissions de carburants fossiles (Kirschke *et al.*, 2013).

Des observations continues de CH<sub>4</sub> sont menées sur le continent nord-américain, notamment au Canada à proximité de sources naturelles (Worthy *et al.*, 1998; Kuhlmann *et al.*, 1998; Pickett-Heaps *et al.*, 2011). Des observations dans la zone du Groenland, à distance des sources anthropiques et naturelles du continent nord-américain pourraient permettre de mieux contraindre les concentrations de fond de cette région, ainsi que d'identifier de potentielles sources présentes à proximité de notre zone de mesure (comme le pergélisol groenlandais).

## 2.5 La composition isotopique des précipitations et de la vapeur d'eau

Dans la nature, les molécules d'eau peuvent être constituées de différents isotopologues. La répartition des isotopes stables (c'est-à-dire ne subissant pas de décroissance radioactive) pouvant former des molécules d'eau est donnée dans le tableau 2.1. Les rapports de masse entre les isotopes D et  $^1\text{H}$  et les isotopes  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$  sont importants (2 : 1 et 18 : 16), et la molécule d'eau étant légère, les différences de masses entre les molécules composées de ces différents isotopes (appelées isotopologues) seront significatives. D'importants processus de fractionnement sont donc attendus.

Élément	Isotopes	Abondance (%)
Hydrogène	$^1\text{H}$	99,985
	$^2\text{H}$ (ou D)	0,016
Oxygène	$^{16}\text{O}$	99,759
	$^{17}\text{O}$	0,037
	$^{18}\text{O}$	0,201

TAB. 2.1 – Abondance moyenne terrestre des isotopes stables constituant l'eau (Ehleringer & Osmond, 1989).

L'isotopologue majoritaire de l'eau est le  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , mais l'eau contient également des molécules plus lourdes d' $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (0,037%),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (0,201%), d' $\text{HDO}$  (0,016%, D représentant l'atome de deutérium ou  $^2\text{H}$ ). Il existe également un isotopologue radioactif pour l'eau, présent en quantités très minoritaires actuellement, l' $\text{HTO}$  (T représentant l'atome de tritium ou  $^3\text{H}$ ), que l'on n'abordera pas dans cette étude. Dans la suite de ce manuscrit, on s'intéressera principalement aux isotopologues  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{HDO}$ , qui sont intensément utilisés pour l'étude du cycle hydrologique (Jouzel, 2003). La mesure du  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  est particulièrement difficile, en raison de sa faible abondance, et cette espèce ne sera donc pas abordée dans cette étude. De nouvelles techniques de mesure permettant cette analyse ont vu le jour au cours des dernières années (Barkan & Luz, 2005; Landais *et al.*, 2008), mais n'ont pas encore été appliquées au suivi continu de la vapeur atmosphérique. Une brève description des isotopes stables de l'eau est donnée dans cette section. Par souci de simplification, les isotopologues de l'eau sont couramment nommés isotopes. Nous utiliserons également cette dénomination par la suite.

### 2.5.1 Unité de mesure des isotopes de l'eau

Les rapports isotopiques  $R^{18\text{O}}$  et  $R^{\text{HDO}}$  désignent respectivement les rapports moléculaires de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et de  $\text{HDO}$  relativement à l'isotope majoritaire  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Les rapports isotopiques d'un échantillon sont usuellement exprimés relativement au rapport isotopique d'un standard à l'aide

de la notation  $\delta$ . Le rapport isotopique  $R$  (désignant par exemple  $R^{18\text{O}}$  ou  $R^{\text{HDO}}$ ) d'une d'eau est donc comparé à un rapport isotopique de référence. On utilise ici la référence internationale Vienna-Standard Mean Ocean Water (VSMOW), dont le rapport isotopique  $R_{\text{VSMOW}}$  correspond à une eau de surface océanique moyenne. La valeur isotopique en notation  $\delta$ , exprimée en pour mille (‰), est alors :

$$\delta = 1000 \times \left( \frac{R}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

On définit ainsi  $\delta^{18\text{O}}$  et  $\delta\text{D}$  pour quantifier les richesses respectives en  $\text{H}_2^{18\text{O}}$  et  $\text{HDO}$ . Une eau est dite enrichie (ou appauvrie), lorsqu'elle contient plus (ou moins) d'isotopes lourds.

### 2.5.2 Les processus de fractionnement isotopique

Les différences de masses et de symétries entre les différents isotopologues de l'eau donnent lieu à des processus dits de fractionnement isotopique : lors de changements de phase, les molécules sont redistribuées différemment entre les phases (solide, liquide, vapeur).

Le fractionnement isotopique  $\alpha_{A/B}$  correspond aux rapports isotopiques entre une phase  $A$  et une phase  $B$  :

$$\alpha_{A/B} = R_A/R_B \quad (2.5)$$

En utilisant la définition des notations  $\delta$ , ce fractionnement isotopique peut également être exprimé en fonction de ces valeurs isotopiques  $\delta_A$  et  $\delta_B$  :

$$\alpha_{A/B} = \frac{1 + \delta_A}{1 + \delta_B} \quad (2.6)$$

Il existe deux types de fractionnements isotopiques : les fractionnements à l'équilibre (ou thermodynamiques) et les fractionnements hors équilibre (ou cinétiques).

#### – Les fractionnements isotopiques à l'équilibre

À l'équilibre thermodynamique, les différences de masse créent un fractionnement dit thermodynamique. La pression de vapeur saturante des molécules lourdes étant plus faible que celle des molécules les plus légères, les premières auront tendance à se concentrer préférentiellement dans la phase la plus condensée. Les pressions de vapeur saturantes variant en fonction de la température, le fractionnement à l'équilibre dépend de la température à laquelle a lieu le changement de phase. Par exemple, lors de la condensation d'une vapeur en liquide, à  $-10^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$  ou  $20^\circ\text{C}$ , la phase liquide aura un  $\delta^{18\text{O}}$  plus élevé que la phase vapeur, respectivement d'environ 16,5‰, 10,5‰ ou 9,5‰.

#### – Les fractionnements isotopiques hors équilibre

Dans certaines conditions, le fractionnement à l'équilibre n'est pas suffisant pour expliquer le fractionnement isotopique observé lors d'un changement de phase, par exemple, lors de l'évaporation d'un volume d'eau libre, de la ré-évaporation des gouttes de pluie, ou lors de la condensation vapeur/solide. Ces changements de phase sont également soumis à un fractionnement cinétique. Les différences de masses et de symétries entre les différents isotopologues impliquent des différences de diffusivités moléculaires. Les molécules lourdes sont moins mobiles et ont donc une diffusivité plus faible que les molécules légères, ce qui affectera leurs répartitions entre les différentes phases (Urey, 1947; Criss, 1999).

### 2.5.3 Relations entre $\delta D$ et $\delta^{18}O$

#### 2.5.3.1 La droite des eaux météoriques

Les observations isotopiques effectuées à l'échelle globale dans les précipitations ont montré (Craig, 1961) que les valeurs de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  sont fortement corrélées et s'alignent dans un diagramme  $\delta D - \delta^{18}O$  autour d'une droite de pente égale à 8 et d'ordonnée à l'origine égale à 10. Cette droite est dénommée Droite des Eaux Météoriques Globale (DEMG, ou GMWL pour *Global Meteoric Water Line*). Son équation est :

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10\text{‰} \quad (2.7)$$

Les eaux de pluie à l'échelle mondiale proviennent originellement de l'évaporation des eaux de surface océaniques, dont la valeur de la composition isotopique est en moyenne nulle (par définition de l'échelle de référence). Lors d'un changement de phase à l'équilibre, les coefficients de fractionnement à l'équilibre pour l' $H_2^{18}O$  et l'HDO expliquent que l'HDO s'appauvrisse environ 8 fois plus rapidement que l' $H_2^{18}O$ . En effet, lors d'une distillation de Rayleigh, le rapport des variations de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  est donné par le rapport suivant, qui dépend de la température et dont la valeur est globalement proche de 8 :

$$\frac{\alpha_{eq}^D - 1}{\alpha_{eq}^{18O} - 1}, \quad (2.8)$$

où  $\alpha_{eq}^D$  et  $\alpha_{eq}^{18O}$  sont les coefficients de fractionnement à l'équilibre entre les deux phases en jeu lors du changement de phase, respectivement pour les molécules de HDO et  $H_2^{18}O$ .

Ce rapport n'est plus conservé lorsque des processus cinétiques apparaissent, ou lorsque l'équilibre se fait à des températures très basses (les coefficients de fractionnement à l'équilibre pour l' $H_2^{18}O$  et l'HDO ayant des dépendances différentes à la température). Les déviations par rapport à la DEMG sont donc le signe de processus hors équilibre, ou de processus à l'équilibre agissant à basse température. L'ordonnée à l'origine de la DEMG (de 10‰) provient ainsi d'un fractionnement cinétique ayant lieu lors de l'évaporation des eaux de surface océaniques. Dans ce cas, le rapport des variations de l' $H_2^{18}O$  et de l'HDO est inférieur à 8 (de l'ordre de 4,5), ce

qui crée un enrichissement de l'ordre de +10‰ en  $\delta D$  au niveau global, pour la vapeur issue de l'évaporation, par rapport à la situation où  $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O$ .

### 2.5.3.2 L'excès en deutérium

Afin de quantifier les écarts de compositions isotopiques par rapport à la DEMG, on définit un paramètre de second ordre (Craig, 1961; Dansgaard, 1964), l'excès en deutérium (*deuterium excess*), qui sera noté par la suite d-excess (ou  $d$ ).

$$\text{d-excess} = \delta D - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (2.9)$$

L'excès en deutérium est donc sensible aux processus de fractionnement cinétique, comme ceux agissant lors de l'évaporation d'une surface d'eau. Dans ce cas, le fractionnement cinétique, et par conséquent la valeur de l'excès en deutérium, sont d'autant plus importants que l'humidité relative à la surface de l'eau est faible. D'autre part, l'excès en deutérium sera sensible aux processus de condensation à basses températures. En effet, le rapport  $\frac{\alpha_{eq}^D - 1}{\alpha_{eq}^{18O} - 1}$ , dictant l'évolution du  $\delta D$  par rapport au  $\delta^{18}O$ , augmente à basse température. En fin de distillation, lorsque les isotopes lourds ont été fortement épuisés au cours des distillations successives, la définition linéaire de l'excès en deutérium entraîne une augmentation mathématique du d-excess. Par exemple, si les isotopes lourds sont totalement épuisés ( $\delta D = \delta^{18}O = -1000$ ‰) la valeur du d-excess est de 7000‰.

Les modèles de distillation suggèrent la préservation du signal source dans la vapeur d'eau polaire (Jouzel *et al.*, 2013). Cependant, aucune vérification expérimentale de cette conservation n'a jusqu'alors été apportée à partir d'observations atmosphériques.

## 2.5.4 Modèles simples de fractionnement isotopique

Pour représenter l'évolution des compositions isotopiques de l'eau lors des changements de phase, des modèles simples de fractionnement isotopique prenant en compte différents processus ont été créés.

### 2.5.4.1 Évaporation d'une surface d'eau

Lors de l'évaporation de l'eau à la surface de l'océan, la composition isotopique de la vapeur d'eau peut être modélisée par une équation de fermeture (Merlivat & Jouzel, 1979).

Si on considère une couche limite océanique pour laquelle la seule source d'humidité est l'évaporation de surface et que les puits de vapeur ne créent pas de fractionnement isotopique (par exemple, flux de masse vers le haut), le flux de vapeur entrant est égal au flux sortant à l'état stationnaire. La composition isotopique du flux sortant est celle de la couche limite

( $R_{BL}$ ), et sera égale à celle du flux entrant par évaporation ( $R_E$ ). Cette dernière est donnée par l'équation de Craig & Gordon (1965) :

$$R_E = \frac{1}{\alpha_K} \cdot \frac{R_{oce}/\alpha_{eq} - h_s \cdot R_{BL}}{1 - h_s}, \quad (2.10)$$

où  $R_{oce}$  représente la composition isotopique de l'océan de surface,  $\alpha_{eq}$  est le coefficient de fractionnement isotopique à l'équilibre pour l'évaporation à la température où elle s'effectue,  $h_s$  est l'humidité relative au niveau de la surface où a lieu l'évaporation, et  $\alpha_K$  le coefficient de fractionnement cinétique. L'humidité relative  $h_s$  peut être estimée en normalisant l'humidité relative de l'air à la température de surface de l'océan. Des évaluations expérimentales du coefficient de fractionnement cinétique  $\alpha_K$  existent (Merlivat & Jouzel, 1979), qui dépendent à la fois du régime d'écoulement de l'air (statique ou turbulent) et de la vitesse du vent. En supposant  $R_E = R_{BL}$ , on obtient :

$$R_{BL} = \frac{R_{oce}}{\alpha_{eq} \cdot (\alpha_K + h_s \cdot (1 - \alpha_K))} \quad (2.11)$$

Le d-excess de la vapeur de la couche limite diminue alors lorsque l'humidité relative augmente, avec une pente égale à 0,43‰/‰, et augmente avec la température avec une pente de 0,38‰/K (Risi, 2009). Il est également sensible à la vitesse du vent lors de l'évaporation, et à la composition isotopique de la vapeur initiale, et de l'eau de surface évaporée.

#### 2.5.4.2 Distillation de Rayleigh

Une grande partie des variations isotopiques spatiales et temporelles peut être expliquée par la distillation de Rayleigh. Ce modèle prévoit l'évolution de la composition isotopique dans un nuage par un appauvrissement progressif de l'eau au cours de condensations successives de la vapeur d'eau. Ce modèle présuppose qu'il n'y ait pas d'interaction entre la masse d'air humide qui condense et l'air extérieur, que la condensation s'effectue à l'équilibre, et que la précipitation quittant le nuage ait la même composition isotopique que le condensat formé lors de la condensation.

Dans le cas où l'on suppose que la phase condensée est immédiatement extraite du nuage sous forme de précipitation, il s'agit d'une distillation de Rayleigh classique (Dansgaard, 1964) (simplification du cas où les phases liquides et vapeur peuvent coexister au sein d'un nuage). Au fur et à mesure du processus de condensation, la composition isotopique de la vapeur d'eau évolue de la manière suivante :

$$d \ln(R_v) = (\alpha_{eq} - 1) d \ln(f), \quad (2.12)$$

où  $\alpha_{eq}$  est le coefficient de fractionnement à l'équilibre et  $f$  la fraction de vapeur restant dans le nuage au cours de la condensation. Si la condensation se fait à température constante ( $\alpha_{eq} =$

*constante*), les compositions isotopiques de la vapeur résiduelle  $R_v$  et de la pluie  $R_p$  s'expriment en fonction de la composition isotopique de la vapeur initiale  $R_v^0$  :

$$\frac{R_v}{R_v^0} = f^{\alpha_{eq}-1}, \text{ et} \quad (2.13)$$

$$\frac{R_p}{R_v^0} = \alpha \cdot f^{\alpha_{eq}-1} \quad (2.14)$$

Et en notation  $\delta$  :

$$\delta_v = (\delta_v^0 + 1) \cdot f^{\alpha_{eq}-1} - 1, \text{ et} \quad (2.15)$$

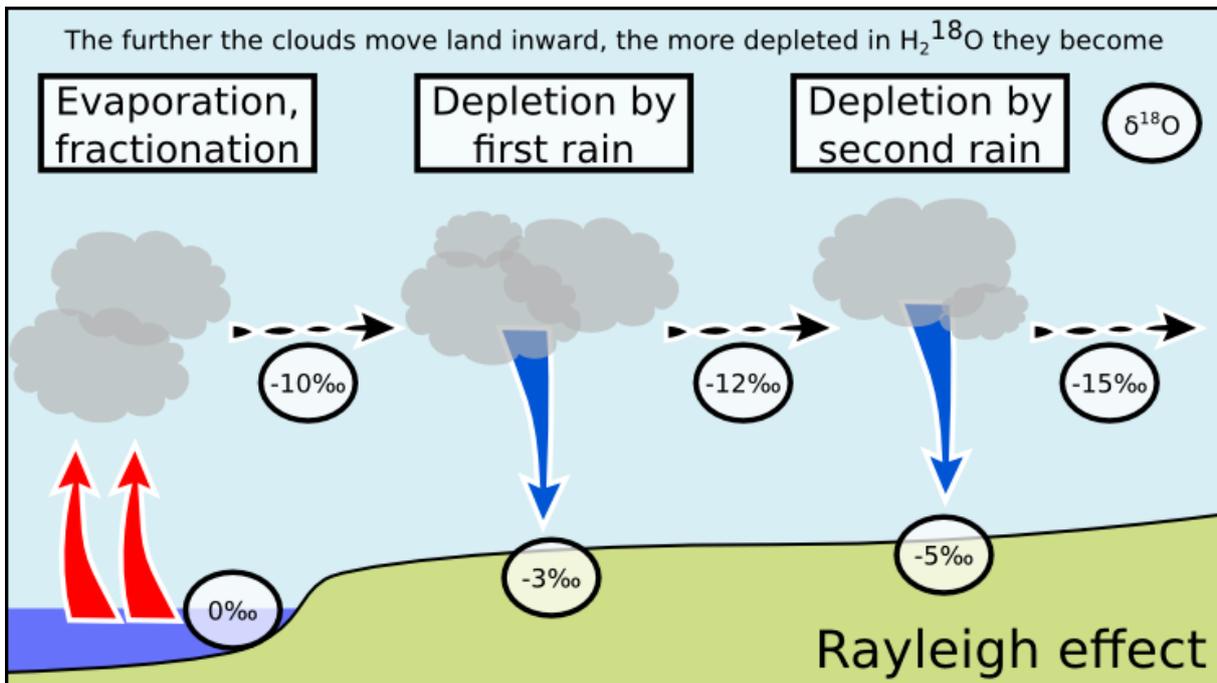


FIG. 2.12 – Schéma illustrant l'appauvrissement des compositions isotopiques de la vapeur d'eau en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  au cours du transport. Lors de l'évaporation d'une eau de surface océanique de  $\delta^{18}\text{O}$  nul, le fractionnement entraîne une première vapeur appauvrie par rapport à l'eau de surface. Lors d'une condensation nuageuse, les isotopes lourds se concentrent dans la phase liquide, donnant des précipitations plus enrichies que la vapeur initiale, et une vapeur résiduelle plus appauvrie que la vapeur initiale. Au cours des condensations et précipitations successives, la vapeur et les précipitations sont progressivement appauvries. Inspiré de (Coplen *et al.*, 2000; Hoefs, 2004).

*Principle of water vapour isotopic depletion during atmospheric transport by successive condensation and precipitation events, following evaporation from an oceanic source. Inspired from (Coplen *et al.*, 2000; Hoefs, 2004).*

$$\delta_p = \alpha \cdot (\delta_v^0 + 1) \cdot f^{\alpha_{eq}-1} - 1 \quad (2.16)$$

Le cas où la condensation s'effectue à température constante ne reflétant pas les conditions environnementales usuelles, on peut soit utiliser une approximation du coefficient  $\alpha_{eq}$  à partir des différentes valeurs prises pour chaque étape de condensation (Dansgaard, 1964), soit résoudre l'équation 2.12 de manière itérative.

La Figure 2.12 illustre le processus d'appauvrissement progressif d'une masse d'air au cours des condensations successives depuis une source océanique de valeur isotopique nulle sans recharge en isotopes lourds au cours du transport.

### 2.5.5 Distribution spatiale de la composition isotopique de l'eau

Les processus de fractionnement ayant lieu lors des changements de phase de l'eau, ils créent des variations très importantes, spatialement et temporellement, de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations.

À partir du début des années 1960, un réseau mondial d'observation des compositions isotopiques des précipitations a été mis en place par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA) et l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) : le réseau GNIP (Global Network for Isotopes in Precipitation). Ce réseau ainsi que des observations complémentaires ont contribué à documenter la distribution globale des compositions isotopiques de l'eau. Au premier ordre, la distribution du  $\delta D$  et du  $\delta^{18}O$  sont identiques, à un facteur 8 près, provenant du rapport des coefficients de fractionnements des deux espèces, comme précédemment décrit. La figure 2.13 présente la distribution globale interpolée du  $\delta D$  des précipitations mondiales en moyenne annuelle. D'autre part, le développement des observations par satellites a permis l'étude de la distribution globale de la composition isotopique de la vapeur d'eau. Ces observations sont sensibles à certaines couches de l'atmosphère, dépendant de l'instrument, et donnent accès à des mesures intégrées de  $\delta D$  uniquement, avec une précision assez faible comparée aux mesures de précipitations (de l'ordre de 40 à 100‰ Frankenberg *et al.*, 2009). La Figure 2.14 montre la distribution globale annuelle des compositions isotopiques des précipitations, d'après les mesures de l'instrument SCIAMACHY. De nombreuses interprétations de ces distributions globales ont été données par le passé (Dansgaard, 1964; Rozanski *et al.*, 1992). Il existe plusieurs effets, agissant simultanément, permettant d'expliquer cette distribution spatiale.

- **Effet de température**

Lors du déplacement d'une masse d'air des basses latitudes vers les pôles, la diminution de température va entraîner une diminution de l'humidité spécifique de saturation. Par conséquent, lors de ce transport, une partie de la vapeur d'eau contenue dans cette masse d'air va condenser et donner lieu à des précipitations. Les isotopes lourds étant préférentiellement présents dans la phase condensée, la vapeur va en perdre une partie. Chaque étape de condensation et de précipitation successive va progressivement appauvrir la vapeur d'eau

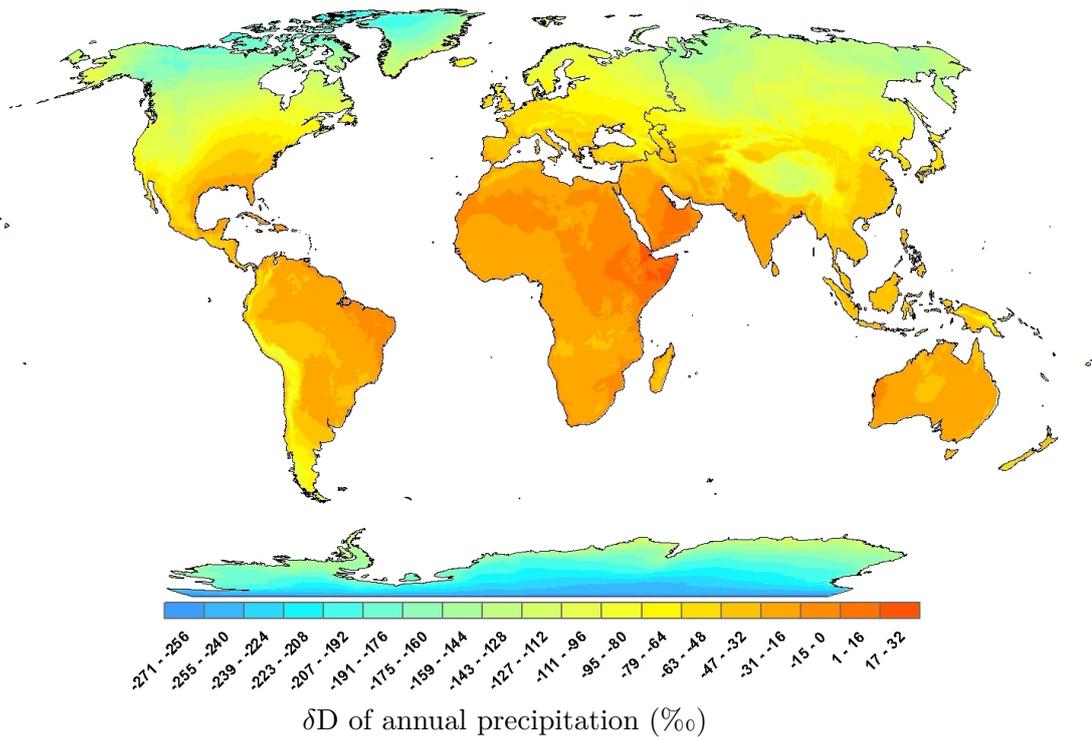


FIG. 2.13 – Distribution annuelle globale du  $\delta D$  des précipitations d'après les observations du réseau GNIP, interpolées spatialement en utilisant les données de températures. Figure d'après van der Veer *et al.* (2009).

*Global  $\delta D$  distribution in annual precipitation, from GNIP data spatially interpolated using temperature data. Figure from van der Veer et al. (2009).*

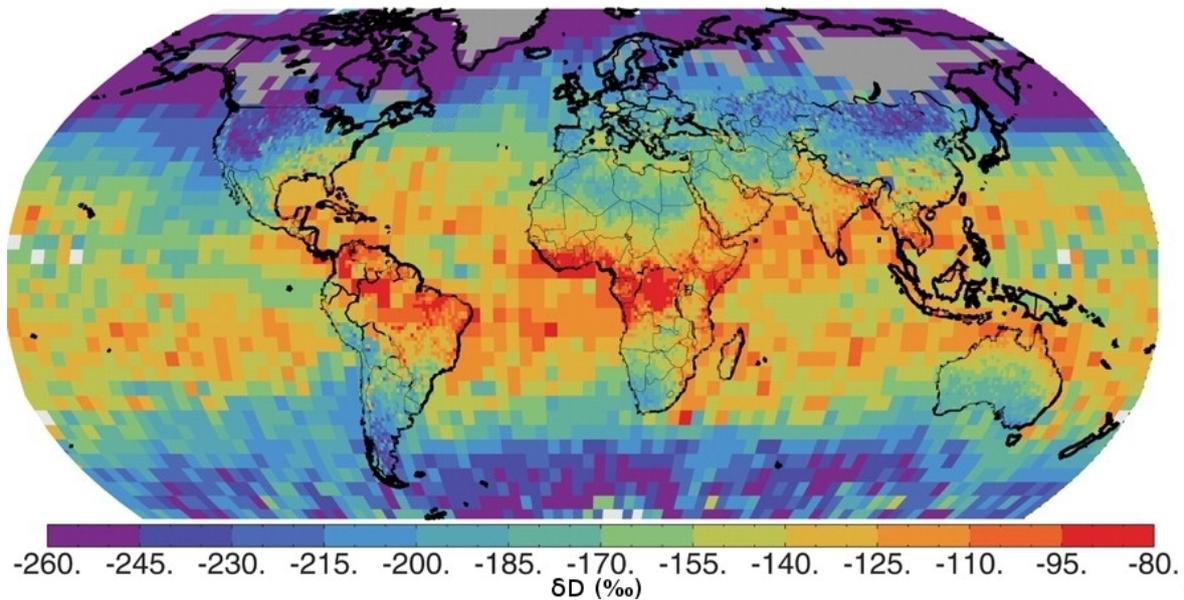


FIG. 2.14 – Distribution globale du  $\delta D$  de la vapeur d'eau d'après les observations (entre 2003 et 2005) de l'instrument SCIAMACHY du satellite ENVISAT. Figure extraite de Frankenberg *et al.* (2009).

*Global  $\delta D$  distribution in water vapour from 2003 to 2005 observations of SCIAMACHY instrument on-board ENVISAT. Figure extracted from Frankenberg et al. (2009).*

de la masse d'air. Au fur et à mesure, les précipitations résultant de la condensation de la vapeur seront également de plus en plus appauvries en isotopes lourds. Ce phénomène se modélise simplement par une distillation de Rayleigh.

L'effet de température est visible au niveau global sous la forme d'un gradient méridien des compositions isotopiques des précipitations comme de la vapeur d'eau, avec des valeurs enrichies en isotopes lourds vers les basses latitudes, et un appauvrissement vers les hautes latitudes (voir figures 2.13 et 2.14). On remarque également un impact de l'effet de température sous la forme d'un gradient d'altitude sur la composition isotopique des précipitations, conduisant à des précipitations plus appauvries aux altitudes élevées. Cet effet est notamment visible sur la figure 2.13 au niveau des grandes chaînes de montagnes, comme la Cordillère des Andes, ou l'Himalaya.

### – **Effet de continentalité**

La figure 2.12 représente schématiquement le processus d'appauvrissement progressif au cours des condensations successives d'une masse d'air depuis sa source océanique lors d'un transport atmosphérique au dessus d'un continent, sans recharge isotopique au cours du trajet. Au dessus de l'océan, l'appauvrissement est compensé par la forte évaporation en surface, permettant de réinjecter de l'eau plus riche en isotopes lourds. En revanche, le ruissellement des eaux de pluies sur les continents entraîne une perte de ces isotopes lourds, et donc un appauvrissement progressif de la vapeur et des précipitations le long des continents. Dans les régions où le recyclage des précipitations par l'évaporation de surface est plus fort, comme l'Amazonie, l'effet continental est moins marqué (Rozanski *et al.*, 1992). L'effet de continentalité s'ajoute à l'effet de température aux moyennes et hautes latitudes, où l'intérieur des continents est plus froid en hiver.

L'importance de l'effet de continentalité est visible dans de nombreuses régions. On peut noter par exemple (voir figure 2.13 et 2.14) au niveau du continent nord américain, des valeurs très enrichies sur le pourtour de la mer des Caraïbes : un transect ouest-est à latitude constante montre des valeurs globalement plus appauvries à l'ouest qu'à l'est.

### – **Effet de masse**

Un effet supplémentaire, qui joue un rôle très important dans les régions tropicales (Dansgaard, 1964), traduit l'appauvrissement isotopique des précipitations lorsque celles-ci sont en quantité plus importante. Cet appauvrissement est lié à l'intensité de la convection à l'origine des précipitations en zone tropicale, par le biais de trois mécanismes (Risi *et al.*, 2008) : (i) lorsque la convection est plus intense, la condensation de la vapeur qui donne lieu aux précipitations s'effectue à plus haute altitude, donc à partir d'une vapeur plus appauvrie isotopiquement ; (ii) lorsque la convection est forte, les gouttes se réévaporent donc se concentrent moins en isotopes lourds lors de leur chute ; (iii) le renforcement de courants d'air descendants entraîne un flux d'eau appauvrie du haut vers le bas des cellules de convection, qui sera recyclée dans le système.

L'effet de masse est particulièrement visible sur les océans (Rozanski *et al.*, 1992). Au dessus des continents, il joue principalement un rôle dans les variations saisonnières de la composition isotopique des précipitations observées.

Des variations saisonnières sont discernables dans les observations de précipitations et de vapeur, dont l'amplitude et le sens dépendent des zones où les observations sont effectuées.

### 2.5.6 Motivations pour mieux comprendre les processus contrôlant la composition isotopique de l'eau au Groenland

La composition isotopique de l'eau a été largement exploitée pour l'analyse des climats passés, notamment à partir d'archives issues de carottes de glace. Au Groenland, les enregistrements climatiques les plus anciens ont été obtenus à NEEM et atteignent 128,5 milliers d'années (NEEM-Community-Members, 2013). L'analyse paléoclimatique se base sur la relation entre la composition isotopique de l'eau contenue dans les glaces, qui reflète celle des précipitations passées et les températures de l'époque où ont eu lieu ces précipitations. Initialement, l'interprétation en températures des compositions isotopiques de l'eau mesurées dans les carottes de glace était basée sur la relation entre composition isotopique des précipitations et température, déduite d'observations actuelles (Dansgaard, 1964; Sjolte *et al.*, 2011; Johnsen *et al.*, 1992). Il a été montré que cette relation pouvait varier spatialement et temporellement (Severinghaus & Brook, 1999; Dahl-Jensen *et al.*, 1998; Cuffey *et al.*, 1992; Vinther *et al.*, 2010; Masson-Delmotte *et al.*, 2011). Ces variations sont probablement liées à des changements dans la saisonnalité des précipitations (Krinner *et al.*, 1997; Krinner & Werner, 2003), à l'intermittence des précipitations (Persson *et al.*, 2011; Casado *et al.*, 2013) et/ou à des changements d'origine de l'humidité (Sime *et al.*, 2013). Différentes études ont montré des liens probables entre des changements de sources d'humidité et des modifications de compositions isotopiques des précipitations. C'est notamment le cas concernant l'impact de l'Oscillation Nord Atlantique (NAO) (Vinther *et al.*, 2010; Casado *et al.*, 2013; Sodemann *et al.*, 2008a,b) ou des régimes de temps de l'Atlantique Nord (Ortega *et al.*, 2014). Des variations importantes de l'excès en deutérium ont été observées à des échelles de temps variées allant d'événements rapides (Steffensen *et al.*, 2008; Thomas *et al.*, 2009) à l'échelle orbitale (Masson-Delmotte *et al.*, 2005a; Jouzel *et al.*, 2007). Des études récentes combinant différents enregistrements glaciaires ont permis de mettre en évidence des réponses régionales de la composition isotopique des précipitations en lien avec des changements climatiques (Steen-Larsen *et al.*, 2011; Guillevic *et al.*, 2012).

Toutes ces études montrent l'importance de la prise en compte des différents processus contrôlant la composition isotopique des précipitations au Groenland pour mieux comprendre les enregistrements paléoclimatologiques glaciaires de la région. Les observations actuelles de composition isotopique de vapeur d'eau, de précipitations et de neige de surface offrent un outil unique permettant ce type d'étude à l'échelle des processus atmosphériques.

Les observations expérimentales directes de compositions isotopiques actuelles de l'eau ont

débuté par les analyses de précipitations, avec le réseau mondial GNIP/IAEA (Global Network of Isotopes in Precipitation/International Atomic Energy Agency) depuis plusieurs décennies (toutes les données sont disponibles sur la base de donnée du réseau <http://nucleus.iaea.org/CIR/CIR/GNIPIHIS.html>, 2013). Des méthodes de piégeage de la vapeur d'eau par point froid ont également permis d'effectuer des analyses in situ de la composition isotopique de la vapeur d'eau. Le déploiement de ce type de mesure est cependant resté limité, en raison des difficultés pour effectuer le piégeage sans fractionnement isotopique et de la main d'oeuvre nécessaire au fonctionnement manuel de ces pièges (Jacob & Sonntag, 1991).

Dans les dernières années, de nouvelles générations d'instruments laser ont permis l'établissement des premières mesures in situ continues de haute précision de la composition isotopique de la vapeur d'eau dans un large éventail de conditions environnementales : aux moyennes latitudes (Aemisegger *et al.*, 2012), comme dans les régions tropicales (Tremoy *et al.*, 2011) ou aux hautes latitudes (Steen-Larsen *et al.*, 2013).

Dans les régions arctiques, des observations par points froids à bord d'un bateau de recherche sur l'Océan Arctique, combinées à des observations de précipitations en Sibérie, ont permis de montrer que les précipitations formées en bordure de banquise durant l'automne étaient caractérisées par des excès en deutérium élevés (Kurita, 2011). Ce type de masses d'air arctiques a également été observé en été sur la calotte groenlandaise (Steen-Larsen *et al.*, 2013). Des masses d'air arctiques très sèches provenant de la banquise seraient à l'origine d'une évaporation impliquant un fractionnement cinétique important au dessus de l'eau libre.

Avant le début de mon travail, la composition isotopique de la vapeur d'eau des zones côtières et du sud du Groenland n'avait pas été étudiée. Aucune étude n'avait été menée durant la saison hivernale au Groenland.
--

Deuxième partie

Matériel et méthodes

## Chapitre 3

# Acquisition d'observations atmosphériques in situ validées de gaz à effet de serre et de la composition isotopique de l'eau

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Préambule : recommandations de précision et échelles internationales pour l'intercomparaison . . . . .</b>	<b>62</b>
<b>3.2</b>	<b>La station d'observations d'Ivittuut, au sud Groenland . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>3.3</b>	<b>Acquisition d'observations météorologiques . . . . .</b>	<b>64</b>
<b>3.4</b>	<b>Acquisition d'observations ponctuelles par prélèvements . . . . .</b>	<b>65</b>
3.4.1	Échantillonnage de l'air par flacons pour l'analyse des gaz à effet de serre et du dioxygène . . . . .	65
3.4.2	Échantillonnage des précipitations pour la composition isotopique de l'eau	66
<b>3.5</b>	<b>Acquisition, calibration et contrôle des observations continues . . .</b>	<b>69</b>
3.5.1	Acquisition de mesures continues de gaz à effet de serre et de dioxygène	69
3.5.1.1	Mesures de CO <sub>2</sub> par un analyseur NDIR . . . . .	70
3.5.1.2	Mesures de CO <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> par un analyseur WS-CRDS . . . . .	75
3.5.1.3	Intercomparaison des deux analyseurs CO <sub>2</sub> . . . . .	84
3.5.1.4	Mesures du rapport δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> par un analyseur paramagnétique	88
3.5.1.5	Validation des mesures continues par les prélèvements d'air . .	93
3.5.2	Observations continues de la composition isotopique de la vapeur d'eau	96
<b>3.6</b>	<b>Traitement des données : lissage des séries temporelles et extraction des tendances . . . . .</b>	<b>104</b>
<b>3.7</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>105</b>

---

LE TRAVAIL DE CETTE THÈSE s'appuie sur un jeu de données d'observations acquises au sud du Groenland. L'ensemble de ce chapitre s'attachera à décrire les méthodes d'acquisition et de validation de ces observations.

Les analyseurs de  $\text{CO}_2$  (NDIR) et d' $\text{O}_2$  (paramagnétique) ainsi que la station météorologique et le système d'échantillonnage d'air par flacons étaient déjà installés sur site avant le début de cette thèse, depuis septembre 2007. Une chaîne de traitement automatique pour les analyseurs  $\text{CO}_2$  (NDIR) et  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  (WS-CRDS) existait également au LSCE dans le cadre du réseau d'observations européen ICOS (Integrated Carbon Observation System). J'ai en revanche participé à l'installation des deux analyseurs WS-CRDS ( $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  et composition isotopique de la vapeur d'eau), après une phase de tests de l'analyseur WS-CRDS  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  pour l'intégration au réseau d'observations ICOS effectuée lors de mon stage de M2. J'ai aussi créé les chaînes de traitement pour les analyseurs d' $\text{O}_2$  (paramagnétique) et de composition isotopique de la vapeur d'eau. J'ai enfin travaillé sur la validation des données de tous les instruments de la station.

La description des mesures de la composition isotopique de l'eau dans les précipitations (Section 3.4.2) et dans la vapeur (Section 3.5.2), ainsi que les observations météorologiques (Section 3.3) font également partie de l'article de Bonne *et al.* (2014) (voir Annexe I). La description des instruments de mesure de gaz à effet et du dioxygène (Section 3.5.1) de serre fait quant à elle l'objet d'un article en préparation par Marc Delmotte.

### 3.1 Préambule : recommandations de précision et échelles internationales pour l'intercomparaison

Afin de pouvoir comparer des données issues de sites indépendants, il est nécessaire qu'elles soient référencées sur une échelle commune. Il existe donc des échelles de référence internationales définies par différents organismes selon les paramètres mesurés. De plus, des recommandations internationales de précision des observations existent, dans le but de pouvoir détecter certaines variations d'origines atmosphériques sans erreur et sans ambiguïté. La Table 3.1 rassemble les

Espèce	Échelle de calibration	Précision recommandée	Organisme	Publication de référence
$\text{CO}_2$	WMO X2007	0,1 ppm	OMM	Brailsford (2011)
$\text{CH}_4$	NOAA04	2 ppb	OMM	Brailsford (2011)
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	Scripps (unofficial)	2 per meg	OMM	Brailsford (2011)
$\delta^{18}\text{O}$	VSMOW	-	AIEA	Coplen (1995)
$\delta\text{D}$	VSMOW	-	AIEA	Coplen (1995)

TAB. 3.1 – Nom des échelles internationales de calibration, critères de précision, nom de l'organisme à l'origine de ces recommandations et publication de référence, pour les mesures de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et isotopes de l'eau.

*Name of the international calibration scales, precision criteria, name of the organisation providing these recommendations and reference publication, for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and water isotopes measurements.*

noms des échelles internationales utilisées et les recommandations de précision pour les différents paramètres mesurés ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et isotopes de l'eau).

Concernant le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , il s'agit d'un objectif de précision à atteindre à long terme puisqu'aucune technique ne permet actuellement d'atteindre cette précision sur le long terme pour des observations atmosphériques continues. Pour la composition isotopique de l'eau, il n'existe pas encore de recommandations de précision pour la mesure de vapeur d'eau, mais il en existe pour la mesure d'eau liquide. L'échelle de calibration utilisée est la même pour l'eau liquide et la vapeur d'eau.

## 3.2 La station d'observations d'Ivittuut, au sud Groenland

La station d'Ivittuut ( $61,21^\circ \text{N}$ ,  $48,17^\circ \text{O}$ , à 30 m d'altitude) est installée dans une maison en location située le long du fjord d'Arsuk, près de la côte sud-ouest du Groenland. Ce lieu a été pendant une centaine d'année une mine d'extraction de cryolite (un minerai utilisé dans l'industrie de l'aluminium), fermée définitivement en 1989, après quoi il fut rapidement dépeuplé. Le village est situé dans un cirque, au bord du fjord, entouré de montagnes rocheuses d'environ 300 à 500 m d'altitude. La vallée est couverte de sols peu profonds et d'une végétation basse (toundra arbustive). Une centrale de production d'électricité au fuel située dans le village à environ 150 m de la station permet l'approvisionnement électrique de la station.

Ivittuut fait aujourd'hui partie de la commune de Semersooq, province de Nuuk, et est relié par une piste à la base militaire navale danoise de Grønnedal (Greenland Kommando, GLK), à environ 5 km de distance. Cette base où vivaient environ 150 habitants, a commencé progressivement à fermer à partir de l'automne 2012, conservant une dizaine de personnes jusqu'à l'automne 2014. Le village le plus proche est celui d'Arsuk (environ 200 habitants) situé sur la côte de l'océan, atteignable par bateau à une dizaine de kilomètres d'Ivittuut.

La station a été créée en 2007, année d'installation des deux premiers analyseurs continus (analyseur NDIR de  $\text{CO}_2$  et analyseur paramagnétique de  $\text{O}_2$ ), du système de prélèvement de flacons et de la station météorologique. Deux autres analyseurs ont par la suite été installés en septembre 2011 (analyseurs WS-CRDS de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  d'une part et de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  de la vapeur d'eau d'autre part). La liste complète des instruments de la station avec leurs dates d'installation est donnée en Table 3.2. Les têtes de prélèvement des analyseurs de gaz à effet de serre et d' $\text{O}_2$  sont situées à une trentaine de mètres de la station, sur un mât de 2 m de haut, et reliées aux instruments par une soixantaine de mètres de tube. La tête de prélèvement de l'analyseur de la composition isotopique de la vapeur



d'eau est quant à elle située sur la facade de la station, à moins de 10 m de l'instrument. Les analyseurs continus fonctionnent de manière automatique et autonome et sont reliés à l'internet, permettant un transfert automatique journalier des données et un contrôle à distance des instruments depuis le LSCE. Une aide logistique régulière a été apportée par les militaires de Grønnedal, notamment pour la maintenance hebdomadaire des instruments et le prélèvement des flacons et des échantillons de précipitation.

En octobre 2014, la base militaire de Grønnedal a été définitivement fermée pour être transférée à Nuuk, Groenland. Cette fermeture a également entraîné l'arrêt de la station de mesure d'Ivittuut, en raison de l'absence de personnel pouvant effectuer la maintenance hebdomadaire sur les instruments et du manque d'infrastructure (arrêt du générateur électrique, absence de connexion internet, difficultés d'accès à la station pour le personnel du LSCE suite à la fermeture de l'héliport, impossibilité d'acheminer du matériel). Tous les instruments ont donc été arrêtés, démontés et réexpédiés au LSCE en septembre 2014.

Paramètres mesurés	Nom	Type	Installation	Installateur	Chaîne de traitement
T, P, RH, WS, WD	Station météorologique	Station météorologique	Sept. 2007	M. Delmotte, J. V. Lavrič	LSCE
CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, SF <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Malette de prélèvements	Prélèvement de flacons	Sept. 2007	M. Delmotte, J. V. Lavrič	LSCE
CO <sub>2</sub>	Caribou	NDIR	Sept. 2007	M. Delmotte, J. V. Lavrič	LSCE
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	FOXY	Paramagnétique	Sept. 2007	J. V. Lavrič, M. Delmotte	J.-L. Bonne
CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	PICARRO GES	WS-CRDS	Sept. 2011	J.-L. Bonne, M. Delmotte	LSCE-ICOS
$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ vapeur d'eau	PICARRO vapeur	WS-CRDS	Sept. 2011	O. Cattani, J.-L. Bonne	J.-L. Bonne
$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ précipitation	Prélèvements des précipitations	Pluviomètres (Grønnedal et Ivittuut)	Sept. 2011	O. Cattani	LSCE

TAB. 3.2 – Liste des instruments installés à l'observatoire d'Ivittuut  
*List of instruments installed at Ivittuut observatory*

### 3.3 Acquisition d'observations météorologiques

Des capteurs météorologiques fonctionnent depuis septembre 2007 à Ivittuut. La température et l'humidité sont mesurées par une sonde Vaisala HMP155 (accrochée à la facade de la station, à 1,8 m au dessus du sol), et la pression par un capteur Druck RPT 410 (situé dans la pièce de l'analyseur NDIR CO<sub>2</sub>). La vitesse et la direction du vent sont mesurés par un anémomètre

Young 05603B placé sur le toit de la station, à environ 3,5 m au dessus du sol. La direction du vent est donnée entre 0 à 360°, où 0° correspond au vent de direction Nord (orientation par rapport au Nord magnétique), et l'angle est compté positivement dans le sens des aiguilles d'une montre. Ces capteurs sont reliés à l'ordinateur de contrôle de l'instrument NDIR de mesure de CO<sub>2</sub> par un boîtier d'acquisition ayant occasionné plusieurs pertes de données suite à des pannes récurrentes (ce boîtier est un prototype du laboratoire).

## 3.4 Acquisition d'observations ponctuelles par prélèvements d'air et de précipitations

### 3.4.1 Échantillonnage de l'air par flacons et analyses des concentrations en gaz à effet de serre et en dioxygène

Pour obtenir un jeu de données de concentrations de différents gaz à effet de serre mesurés sur des instruments de référence, des prélèvements d'air par flacons ont été effectués régulièrement (toutes les une à deux semaines). Ces prélèvements ponctuels fournissent d'une part des observations complémentaires durant les périodes de dysfonctionnement des analyseurs continus, tout en permettant l'analyse d'espèces supplémentaires. Étant analysés sur les instruments de référence au laboratoire, ils sont également utiles pour valider les observations continues effectuées conjointement.

#### Méthode de prélèvement et d'analyse

Un système indépendant a été installé pour effectuer ces prélèvements. La tête de prélèvement est placée au même endroit que celle des analyseurs continus de gaz à effet de serre et de dioxygène et reliée au système placé à l'intérieur de la station par une soixantaine de mètres de tubes 3/8". L'air est aspiré à travers la ligne par une pompe, asséché par point froid par un système utilisant un cryoréfrigérateur (piège à froid en verre plongé dans un bain d'alcool à  $\sim -55^\circ\text{C}$ ), puis pressurisé. Les prélèvements sont effectués dans des flacons en verre (préalablement conditionnés au laboratoire avec un gaz sec de composition atmosphérique à une pression située entre 1600 et 1800 mbar). Deux flacons sont remplis en parallèle (paire) pour chaque prélèvement, de manière à identifier d'éventuelles contaminations et pouvoir contrôler les mesures. Le remplissage de ces flacons se fait après une séquence de purge d'au moins 20 minutes (durée contrôlée manuellement) durant laquelle les flacons sont rincés. Ensuite, ces derniers sont mis sous pression pour atteindre une pression finale entre 1600 et 1800 mbar (durée d'environ 15 à 30 secondes). Les flacons sont ensuite stockés et expédiés ultérieurement pour analyse en laboratoire.

Les prélèvements sont effectués uniquement en journée par temps sec. Afin d'éviter d'éventuelles contaminations locales (base militaire de Grønneidal et centrale électrique), les prélèvements ne sont effectués que lorsque la direction du vent est favorable (on ne prélève pas entre 40 et 65° et entre 260 et 290°). On impose également une vitesse minimale du vent pour les prélève-

ments qui varie selon les secteurs. Pour le secteur d'origine maritime (entre 150 et 260° ou entre 290 et 315°), la vitesse minimale est de 20 km/h. Pour le secteur d'origine continentale (entre 315 et 40° ou entre 65 et 150°), la vitesse minimale est de 30 km/h. Le choix de ces critères était d'échantillonner avant tout de l'air "de fond". En pratique, les conditions de vitesse de vent n'ont cependant pas toujours été respectées.

Ces flacons sont ensuite analysés successivement dans deux laboratoires. Au MPI, Iéna (Allemagne), un spectromètre de masse est utilisé pour la mesure du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Ensuite, au LSCE, les concentrations en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{H}_2$  sont analysés avec un chromatographe en phase gazeuse (GC, Gaz Chromatograph) et la composition isotopique du  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ) est analysée avec un spectromètre de masse. Seules les mesures de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sont utilisées dans cette thèse.

### Contrôle qualité

Les mesures de chaque flacon sont validées manuellement en s'appuyant sur une série de critères. Pour les analyses effectuées avec le GC, ces critères sont : pression minimale de 1250 mbar, performances de l'analyseur et proximité entre les mesures des deux flacons avec un critère limite ( $\text{CO}_2$  : 0,5 ppm ;  $\text{CH}_4$  : 5 ppb ;  $\text{N}_2\text{O}$  : 0,5 ppb ;  $\text{SF}_6$  : 0,2 ppt ;  $\text{CO}$  : 10 ppb ;  $\text{H}_2$  : 15 ppb). On utilise également des critères semblables pour les autres analyses. Dans la suite de ce document, les valeurs présentées seront les valeurs moyennes des paires d'échantillons prélevés conjointement, ou la valeur d'un seul échantillon si l'un des deux a été invalidé.

### 3.4.2 Échantillonnage des précipitations et analyses de la composition isotopique de l'eau

#### Méthode de prélèvement et d'analyse

En septembre 2011, deux pluviomètres ont été installés, l'un à Ivittuut et l'autre à Grønnedal. En temps normal, la précipitation est échantillonnée manuellement par les militaires de Grønnedal, environ toutes les semaines à Grønnedal, et toutes les deux semaines à Ivittuut. Cependant, des difficultés logistiques, et des dégradations sur les pluviomètres dues aux intempéries ont altéré la régularité des prélèvements. La série la plus complète est celle de Grønnedal. Lors du prélèvement, l'état physique (liquide ou neige) des précipitations ont été prélevées est noté. Les échantillons sont ensuite stockés dans des flacons en verre, fermés par un bouchon en plastique, le tout emballé dans un film de cellophane pour éviter tout fractionnement. Ils sont ensuite expédiés au LSCE pour y être analysés.

La composition isotopique de l'eau est analysée, soit par un spectromètre de masse, soit par un analyseur WS-CRDS Picarro configuré pour l'analyse d'échantillons liquides. La précision obtenue est de 0,7 ‰ pour le  $\delta\text{D}$ , de 0,025 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ , et donc de 0,9 ‰ pour le d-excess de la précipitation.

### Contrôle qualité

Les données de certains échantillons ont été écartées car leur composition isotopique était suspectée d'avoir évolué dans le pluviomètre entre le moment de l'événement de précipitation et le moment du prélèvement : soit parce qu'ils ont été trouvés gelés dans le pluviomètre, soit parce que leur composition isotopique déviait trop fortement de la ligne des eaux météoriques (possibilité d'évaporation). Dans le dernier cas, les valeurs rejetées sont celles dont le  $\delta D$  est inférieur à  $8 \cdot \delta^{18}O - 15\%$ . La Figure 3.1 présente l'ensemble des mesures effectuées à partir des échantillons de précipitation d'Ivittuut et Grønnedal, ainsi que ce critère de sélection dans un diagramme  $\delta^{18}O$ - $\delta D$ . Le nombre total d'échantillons validés a été de 40 à Grønnedal (sur 45 échantillons, dont 4 échantillons cassés et vidés durant le transport) de septembre 2011 à novembre 2012 et de 8 à Ivittuut (sur 9 échantillons) de septembre 2011 à mars 2012. Les échantillons suivants, jusqu'en septembre 2014, n'ont pas encore été analysés.

### Calcul de la composition isotopique de la vapeur à l'équilibre avec la précipitation

Afin de comparer les mesures de compositions isotopiques effectuées sur les échantillons de précipitation avec celles obtenues par mesures directe de la vapeur d'eau de surface, qui seront décrites ultérieurement (Section 3.5.2), on calcule une composition isotopique théorique de la vapeur d'eau à partir des observations de précipitations. Pour cela, on considère que les changements de phase entre vapeur et précipitations ont lieu à l'équilibre et on utilise les coefficients de fractionnement à l'équilibre  $\alpha$  pour le  $\delta D$  et le  $\delta^{18}O$  donnés par Majoube (1971a,b); Merlivat & Nief (1967). Pour chaque échantillon de précipitation, ayant un ratio isotopique noté  $R_p$ , on calcule le ratio isotopique de la vapeur théorique à l'équilibre correspondant  $R_v$  :

$$R_v = R_p / \alpha \quad (3.1)$$

En fonction de l'état physique dans lequel la précipitation a été collectée, on utilisera les coefficients de fractionnement  $\alpha$  soit entre solide et vapeur, soit entre liquide et vapeur. N'ayant pas accès à des observations directes de l'état des condensats lors de leur formation dans les nuages, on fait l'hypothèse simplificatrice que cet état est celui dans lequel les précipitations ont été collectées. Pour les précipitations liquides, on a donc utilisé les coefficients entre liquide et vapeur, et pour les précipitations sous forme de neige, les coefficients entre solide et vapeur. Ces coefficients dépendent également de la température à laquelle les condensats ont été formés. Celle-ci n'étant pas observée, la température de surface moyenne entre deux échantillonnages a été utilisée pour le calcul des coefficients de fractionnement, ce qui peut être cohérent pour des nuages de basse altitude (ce type de nuage étant prédominant en Arctique et notamment dans la région, Liu *et al.*, 2012). L'incertitude de ces calculs a été évaluée à partir d'une simulation de type Monte Carlo, prenant en compte les variations de température durant la période d'échantillonnage et la précision des mesures isotopiques de la précipitation. Elle reste assez faible par rapport aux variations observées.

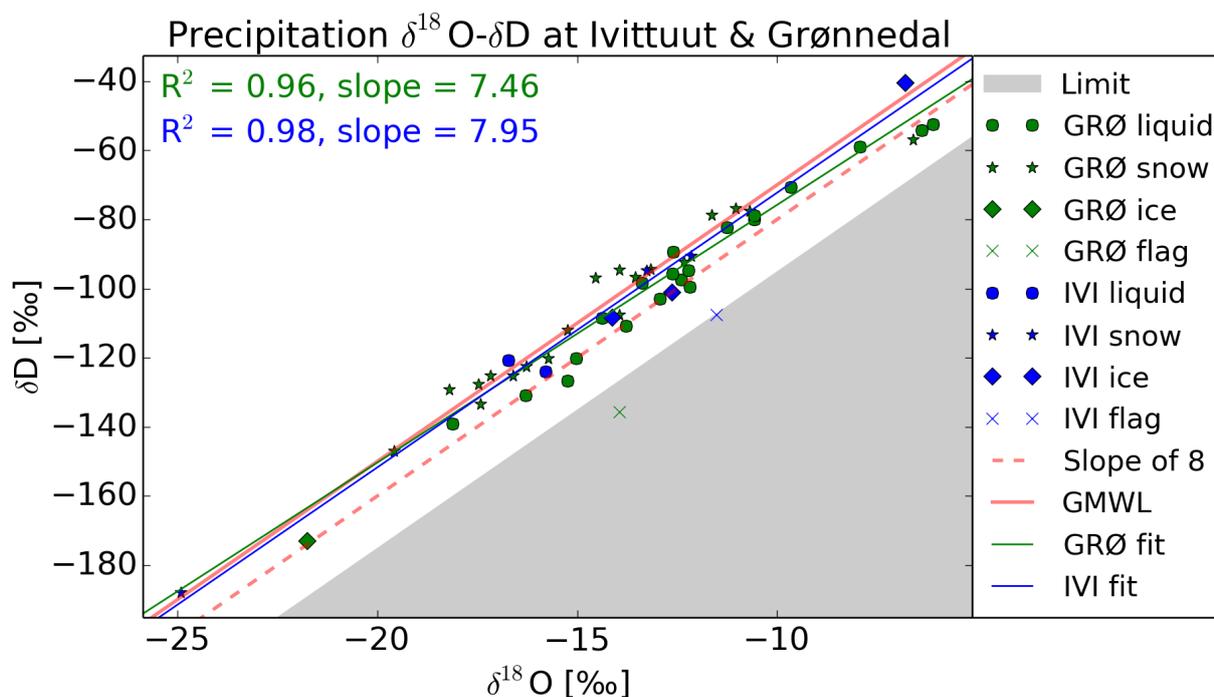


FIG. 3.1 –  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta\text{D}$  pour les échantillons de précipitations d'Ivittuut (bleu) et Grønnedal (vert) en fonction de la phase de l'eau lors de la collecte (ronds pour les précipitations liquides, étoiles pour les précipitations neigeuses, et losange pour l'eau collectée sous forme de glace; les échantillons invalidés sont indiqués par une croix). Les régressions linéaires pour les deux stations sont indiquées par une droite bleue pour Ivittuut et verte pour Grønnedal. La ligne des eaux météoriques globale (GMWL) est indiquée en trait plein rouge, la droite de pente 8 est en trait pointillés rouge. La surface grisée représente la zone limite dans laquelle les échantillons sont invalidés.

*$\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta\text{D}$  for Ivittuut (blue) and Grønnedal (green) precipitation samplings (circles for liquid precipitation, stars for snow, diamonds for ice in the collector, crosses for unvalidated data) and linear regressions for each station. GMWL is indicated as red plain line, and the red dotted line is the line with slope of 8 and offset at 0. Gray shade represents the zone were data are not used.*

## 3.5 Protocoles d'acquisition, de calibration et de contrôle des observations continues

Les protocoles analytiques sont ici décrits séparément pour chaque instrument. On a distingué ici deux familles d'analyseurs, présentés séparément en fonction du type d'échantillons utilisés pour la calibration : d'un côté les analyseurs d'air sec mesurant les gaz à effet de serre et le dioxygène, dont la calibration se base sur l'utilisation de cylindres d'air de concentrations connues, et d'un autre côté l'analyseur de composition isotopique de l'eau, dont le principe de calibration consiste en une vaporisation d'échantillons d'eaux liquides de compositions isotopiques connues dans un air sec.

### 3.5.1 Acquisition de mesures continues de gaz à effet de serre et de dioxygène

Pour la calibration et le contrôle qualité des mesures, les analyseurs de gaz à effet de serre et de dioxygène effectuent alternativement des mesures d'échantillons d'air ambiant, une série d'analyses de gaz contenus dans des cylindres haute pression. Pour la calibration des analyseurs, on utilise des gaz de concentrations connues, que l'on nommera par la suite gaz de calibration. Les analyseurs NDIR du  $\text{CO}_2$  et paramagnétique du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  effectuent des mesures relatives par rapport à un autre gaz analysé conjointement aux échantillons (en parallèle dans deux cellules pour le premier instrument, et alternativement avec les autres gaz pour le deuxième), que l'on nommera gaz de référence. D'autres gaz sont mesurés régulièrement, sans que les valeurs mesurées soient utilisées dans le processus de calibration. Ils permettent le contrôle de l'exactitude et de la répétabilité sur une longue période des mesures effectuées une fois l'analyseur calibré et éventuellement une correction de dérive a posteriori. Ils seront par la suite nommés "gaz cible". Enfin, une dernière catégorie de gaz est constituée des gaz d'intercomparaison, qui sont analysés ponctuellement et dont les concentrations sont connues, de manière à valider les mesures de l'analyseur par rapport à l'échelle de référence.

Les concentrations des gaz de calibration sont indépendamment déterminées auparavant. Les cylindres ont pour cela été analysés avec les instruments de référence sur l'échelle primaire de calibration. Pour les mesures de gaz à effet de serre, ces analyses sont effectuées au LSCE (sur un GC pour la mesure conjointe du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  ou sur un analyseur NDIR pour la mesure seule du  $\text{CO}_2$ , tous deux munis d'une échelle de la NOAA). Pour les mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , ces analyses sont effectuées au MPI (Iéna) (à l'aide d'un spectromètre de masse fonctionnant sur une échelle de la Scripps, échelle non officielle). Les mêmes analyseurs sont utilisés pour les analyses des échantillons d'air par flacons, avec une échelle secondaire basée sur l'échelle de la NOAA. Il existe cependant une exception pour l'analyseur de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , dont seules les quatre premiers cylindres de calibration ont été analysés en laboratoire, les suivants ayant été analysés à plusieurs reprises par l'analyseur lui-même à partir de cette première échelle de calibration.

### 3.5.1.1 Mesures de CO<sub>2</sub> par un analyseur NDIR

#### Principe de l'analyseur et protocole d'installation

L'analyseur de CO<sub>2</sub> installé sur site à l'automne 2007 a été développé au CEA via une collaboration entre l'IRFU/SIS et le LSCE. L'instrument est basé sur un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR pour *NonDispersive InfraRed*, voir encadré ci-contre pour le principe de la mesure), ici un LICOR 7000, équipé de deux cellules, l'une analysant en permanence du gaz de référence, et la seconde analysant l'échantillon. La concentration en CO<sub>2</sub> est donnée par la comparaison des analyses de ces deux cellules. Les deux cellules sont soumises à des conditions régulées et similaires de pression, température et débit afin d'atteindre la précision requise.

La ligne de prélèvement est reliée à deux pompes : la première pompe en permanence la ligne d'air (*flush*), et la seconde prélève une partie de l'air de la ligne principale pour l'analyse. L'air est séché par point froid, tout d'abord par passage dans un réfrigérateur à 8 – 10°C puis par passage dans un piège à froid en verre placé dans un bain d'alcool refroidi à ~ -55°C par un cryoréfrigérateur. L'air est ensuite dirigé vers une vanne multi-positions (Valco), permettant l'analyse séquentielle de l'air ambiant ou des gaz de calibration et de contrôle.

#### Protocole de calibration et de contrôle des données

La procédure de mesure consiste donc en une alternance de mesures d'air ambiant et de gaz de calibration et de contrôle (mesurés par la cellule échantillons), le tout analysé en parallèle à un gaz de référence (mesurés par la cellule référence). L'instrument est donc équipé d'un ensemble de 6 cylindres contenant des gaz de calibration, d'un cylindre de gaz cible (gaz mesuré régulièrement pour le contrôle de l'exactitude et/ou de la répétabilité de la mesure) et d'un cylindre de gaz de référence.

Calibration tous les 15 jours (échelle de 6 gaz).  
Gaz cible mesuré toutes les 7 heures.

Lors d'une calibration, une séquence, nommée "pyramide", consiste à mesurer deux fois les 6 cylindres de calibration (par ordre croissant puis par ordre décroissant de concentrations), le gaz de référence est également mesuré au début et à la fin de la pyramide, ainsi qu'entre la phase montante et la phase descendante. A la fin de la pyramide, on mesure également le gaz cible. Chaque calibration est constituée d'une série de 8 pyramides, durant lesquels chaque mesure de gaz de calibration, de gaz de référence ou de gaz cible dure 10 min. Ces calibrations sont effectuées tous les 15 jours.

#### Analyseur NDIR

*NonDispersive InfraRed*

Mesure électro-optique par l'absorption d'une longueur d'onde infra-rouge spécifique

#### Modèle

Licor 7000 double cellules

#### Mesure différentielle

Échantillon et référence analysés en parallèle dans les deux cellules (pression, température et flux régulés et similaires)

Lorsque l'instrument n'est pas en calibration, on effectue 6 mesures d'air durant 50 min, chacune encadrées par 10 min de mesures de référence. Après cette séquence, on mesure 5 fois le gaz cible durant 10 min. Cette séquence complète est répétée 24 fois durant les 15 jours séparant deux séquences de calibration.

#### Traitement de données

La chaîne automatique de traitement de données a été développée par l'équipe ICOS-RAMCES du LSCE (*Hazan et al., personal communication*). Une série d'étapes décrites ci-dessous permettent de passer des données brutes instrumentales à des données calibrées. Les critères de sélection des données appliqués à chaque étape sont donnés en Table 3.3.

(i) La première étape consiste à contrôler les paramètres de stabilité instrumentale sur les données brutes, qui ne doivent pas s'éloigner des valeurs optimales au delà d'un certain seuil. Les données ne respectant pas les critères de stabilité sont invalidées.

(ii) Après un changement d'échantillon à analyser, un temps de purge est pris en compte afin de ne pas être influencé par la mémoire de l'échantillon précédent (6 minutes).

(iii) Ensuite, les données sont calibrées à partir des mesures des cylindres de calibration. Pour chaque injection de gaz de calibration, les données sont moyennées à la résolution d'une minute. L'écart-type des moyennes minutes doit être inférieure à 1 ppm. À partir de ces moyennes minutes, on calcule une moyenne de l'injection après suppression du temps de purge. L'écart-type de l'injection doit être inférieure à 1 ppm. Chaque gaz a été mesuré 8 fois (8 pyramides), mais on supprime les 5 premières pyramides, donc les 5 premières injections. Le nombre d'injections validées doit être supérieur à 2. Au final, on doit avoir au moins 2 valeurs de gaz validées pour calculer l'équation de calibration. À partir des valeurs moyennes de tous ces gaz, on calcule l'équation de calibration par une régression par méthode des moindres carrés avec un polynôme de degré 2. Les données des différents échantillons sont ensuite corrigées par une interpolation des équations de calibration les plus proches.

La base de données permet ensuite d'invalider manuellement certaines données. Ceci a été appliqué pour les données de l'instrument afin d'éliminer les points de mesure aberrants, ou lorsqu'un problème connu était référencé.

#### Validation des données

La précision de la mesure peut être évaluée à partir des mesures de gaz cible de l'analyseur. La Table 3.4 présente les mesures des différents gaz cibles. Deux d'entre eux ont été mesurés successivement sur une période longue (D893395, du 13 septembre 2007 au 14 avril 2014 et D856143, du 15 avril 2014 au 18 septembre 2014). Les autres gaz ont été analysés sur des périodes courtes de un à trois jours. Il s'agit de gaz d'intercomparaison, ainsi que des gaz de calibration de l'analyseur CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (voir Section 3.5.1.2).

La Figure 3.2 présente l'évolution de toutes les mesures du gaz cible D893395 moyennées par injection (séquences de mesure de 10 min), de 2007 à avril 2014. On observe en premier lieu

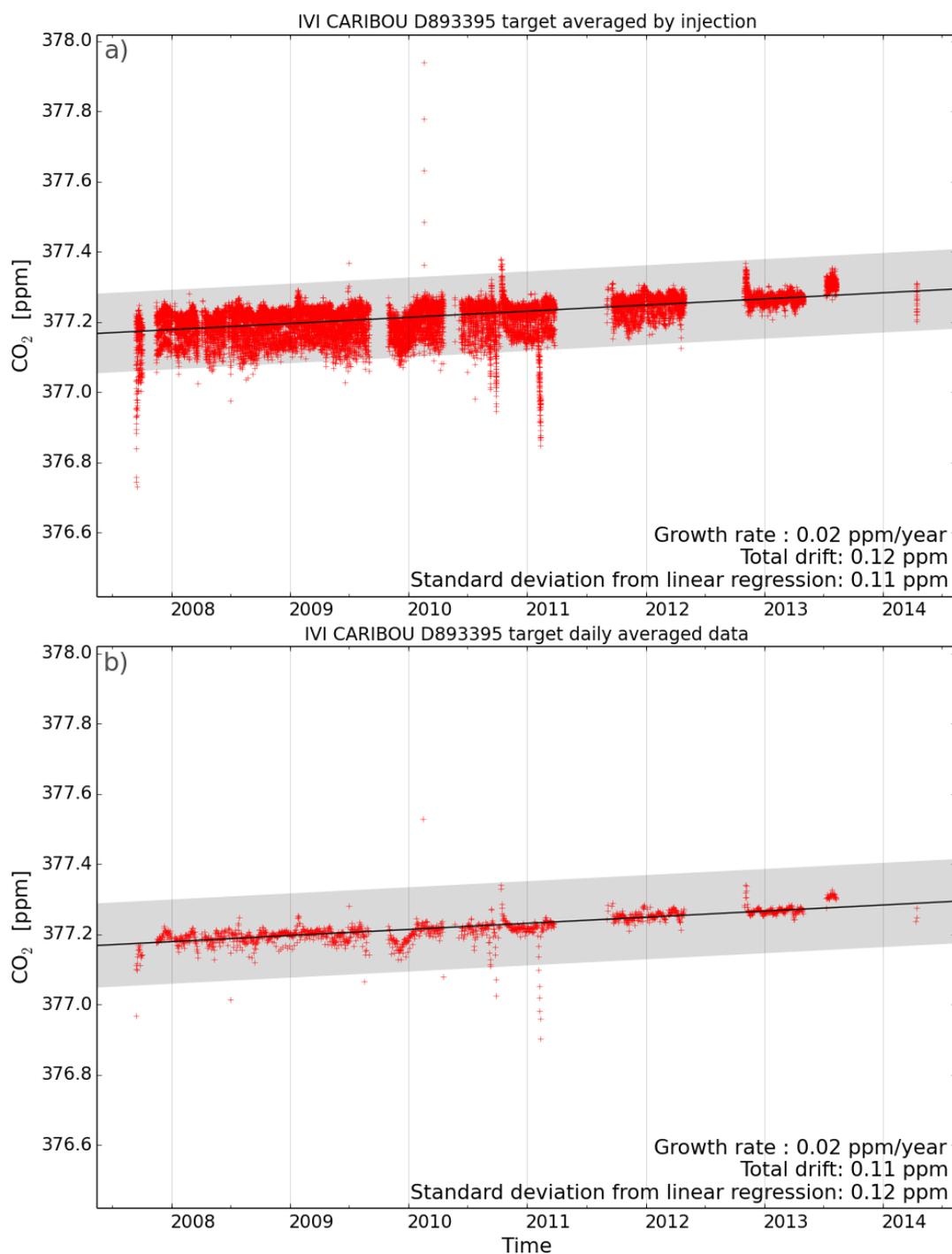


FIG. 3.2 – Évolution des mesures (croix rouges) du gaz cible D893395 moyennées par injection (a) et en moyennes journalières (b), sur l'analyseur CO<sub>2</sub> NDIR Caribou, de 2007 à avril 2014. La régression linéaire est indiquée par une droite noire, et la zone grisée représente l'écart-type des distances entre les mesures et la régression linéaire.

*Evolution of target gas D893395 measurements (red crosses) averaged by injection (a) and daily averaged (b), measured by CO<sub>2</sub> NDIR analyzer Caribou, from 2007 to april 2014. Black line represents the linear regression, and gray shade is the standard deviation of the differences between measurements and linear regression.*

<b>(i) Stabilité instrumentale des données brutes (min - max)</b>	
Pression cellules	1079.95 - 1080.05 mbar
Température Licor	44,5 - 45,5°C
<b>(ii) Purge après changement d'échantillon</b>	
Temps de purge	6 min
<b>(iii) Critères sur les calibrations</b>	
Écart-type moyennes minutes	< 1 ppm
Écart-type injection	<1 ppm
Nombre d'injections par gaz	≥2
Nombre de gaz validés	≥2
Degré du polynôme	2

TAB. 3.3 – Critères de la chaîne de traitement des données de l'analyseur NDIR CO<sub>2</sub>.  
*Data treatment chain criteria for the CO<sub>2</sub> NDIR analyzer.*

une tendance constante à l'augmentation, de 0,02 ppm/an, soit une tendance annuelle faible devant les objectifs internationaux de précision recommandée. Sur toute la période de mesures, cette dérive est évaluée à 0,12 ppm, ce qui est supérieur aux recommandations internationales d'exactitude, mais reste très faible pour ce type d'instrument sur une période de 7 ans et par rapport aux variations multi-annuelles des concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub> (de l'ordre de 2 à 3 ppm/an). Cette tendance peut être due à une dérive de la composition des gaz dans les cylindres de calibration et/ou dans le cylindre de gaz cible. Dans les deux cas, cette dérive serait liée à un problème de stockage longue durée de gaz et à la difficulté de conserver une composition stable et homogène. Si cette dérive affecte l'échelle de calibration, alors les données d'air ambiant sont également affectées. Cependant, l'intercomparaison entre les mesures d'air effectuées par les deux analyseurs de CO<sub>2</sub> sur la période allant de septembre 2011 à 2014 (voir Section 3.5.1.3) semble montrer que les mesures d'air ambiant ne sont pas affectées par cette dérive. D'autre part, une fois ce gaz cible épuisé, il a été remplacé par un autre gaz cible de composition peu éloignée (D856143), dont les mesures ont montré une évolution inverse au premier gaz (-0,02 ppm/an au lieu de +0,02 ppm/an, voir Table 3.4). Ceci tend à montrer que l'évolution est liée au gaz cible lui-même plutôt qu'à l'analyseur. Dans tous les cas, cette dérive est assez faible pour la durée durant l'analyseur a été installé.

D'autre part, on constate sur les mesures du gaz cible D893395 une évolution à plus court terme, avec une dispersion autour de la droite de régression linéaire. L'écart-type des distances entre chaque point de mesure et la régression linéaire est d'environ 0,1 ppm. Une partie de cette dispersion est simplement due au bruit de mesure. Certaines périodes montrent des déviations réelles de la mesure, mais dont l'ordre de grandeur reste faible par rapport à la variabilité atmosphérique de la concentration en CO<sub>2</sub>. De plus, certaines déviations correspondent à des mesures effectuées postérieurement à des arrêts instrumentaux, qui peuvent être affectées par une purge insuffisante du cylindre de gaz cible. À terme, les mesures dont la cause de la déviation est clairement identifiée devront être invalidées manuellement.

Enfin, les valeurs moyennes des cylindres d'intercomparaison qui ont été analysés peuvent être comparées aux valeurs théoriques. La moyenne des écarts entre valeurs connues et valeurs mesurées pour ces gaz est de -0.07 ppm, avec un écart-type de 0.12 ppm. L'exactitude de la mesure rejoint donc les exigences de précision de 0,1 ppm de l'OMM. La précision est également proche de ces exigences. Plusieurs gaz ont été analysés sur des périodes très courtes, avec un nombre limité d'injections valides (3 ou 4) qui peut être insuffisant pour que les mesures soient stables, laissant penser qu'une meilleure précision instrumentale est accessible.

### Résumé des performances de l'analyseur NDIR CO<sub>2</sub>

**Exactitude** :  $\leq 0,1$  ppm (écarts moyens des gaz d'intercomparaison)

**Répétabilité** : 0,12 ppm (dispersion des mesures de gaz cible)

**Stabilité long terme** : Déviations de l'ordre de  $\pm 0.02$  ppm/an

On atteint les objectifs de précision WMO.

Cylindre	Valeur (ppm)	Début (jj-mm-aaaa)	Fin (jj-mm-aaaa)	Mesure (ppm)	N	Biais (ppm)	Tendance (ppm/an)
D893395	-	13-09-2007	14-04-2014	372,22 $\pm$ 0,12	22764	-	0,02
D856143	-	15-04-2014	18-09-2014	392,93 $\pm$ 0,03	1667	-	-0,02
D893425	385,44	19-07-2008	22-07-2008	385,45 $\pm$ 0,07	11	0,01	-
D893426	380,69	19-07-2008	22-07-2008	380,56 $\pm$ 0,06	10	-0,13	-
D893430	374,81	19-07-2008	22-07-2008	374,58 $\pm$ 0,11	10	-0,23	-
D489517	380,07	12-10-2012	12-10-2012	380,05 $\pm$ 0,03	8	-0,02	-
D489526	390,99	12-10-2012	12-10-2012	390,97 $\pm$ 0,06	14	-0,02	-
D856115	390,11	31-10-2012	01-11-2012	389,87 $\pm$ 0,01	4	-0,26	-
D856148	411,08	31-10-2012	01-11-2012	410,99 $\pm$ 0,02	3	-0,09	-
D856150	365,98	31-10-2012	01-11-2012	365,90 $\pm$ 0,01	3	-0,08	-
D856165	451,02	02-11-2012	03-11-2012	451,16 $\pm$ 0,01	3	+0,14	-
D893405	387,58	02-11-2012	02-11-2012	387,59 $\pm$ 0,04	3	+0,01	-

TAB. 3.4 – Mesures de CO<sub>2</sub> des gaz cibles sur le Caribou : référence du gaz, valeur connue mesurée en laboratoire, dates de début et de fin des analyses Caribou, valeur moyenne mesurée, nombre d'injections utilisées pour calculer la moyenne, biais (valeur mesurée-valeur connue), évolution moyenne sur la période de mesure. Pour les gaz cibles (D893395 et D856143), la moyenne est calculée sur toute la période de mesure. Pour les gaz d'intercomparaison (les autres gaz), la moyenne est calculée en prenant en compte manuellement un délai de stabilisation de la série de mesures.

*Target gases analyses on Caribou instrument : gaz reference, known CO<sub>2</sub> value from laboratory measurements, period of analysis on Caribou, average CO<sub>2</sub> measured value, number of injections used for average calculation, bias compared to know value (measured-known), growth rate. For target gases D893395 and D856143, average is computed on the complete measurement period. For the other intercomparison gases, average is calculated after manually taking into account a stabilisation time.*

### 3.5.1.2 Mesures de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> par un analyseur WS-CRDS

#### Principe de l'analyseur et protocole d'installation

Un analyseur de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de type WS-CRDS (modèle Picarro G2301, voir principe ci-contre), nommé par la suite "Picarro GES", a été installé en septembre 2011. Cet analyseur fait partie du réseau ICOS France. Il a été soumis au protocole de test et de validation ICOS (voir paragraphe "Tests de performances de l'instrument" ci-dessous, et Annexe D) et répond donc aux exigences instrumentales de ce projet.

L'air de la ligne est pompé en permanence par une pompe KNF, puis asséché par point froid en passant par un piège en verre plongé dans un bain d'alcool refroidi à -45°C par un cryoréfrigérateur. Avant l'analyseur, une vanne Valco permet de sélectionner le gaz analysé, pouvant être soit de l'air ambiant, soit l'un des gaz de calibration ou de contrôle. L'analyseur est équipé de 4 gaz de calibration, d'un gaz cible de courte durée et d'un gaz cible longue durée (pour un suivi sur le long terme de l'analyseur, si possible une dizaine d'année). Les gaz de calibration et de contrôle sont contenus dans des cylindres haute pression, et l'air qu'ils délivrent ne traverse donc ni la pompe de pressurisation ni le système d'assèchement d'air ambiant. Les gaz cible de courte durée sont utilisés pour analysés fréquemment (plusieurs fois par jour) pendant environ un an. Le gaz cible de longue durée n'est mesuré que tous les 15 jours.

#### Analyseur WS-CRDS

Un LASER excite une cavité résonnante (chemin optique de l'ordre de 20 km). Après coupure du LASER, un photodétecteur à l'extérieur de la cavité contrôle le temps d'atténuation du signal, dépendant de la concentration des espèces absorbantes.

#### Modèle

Picarro G2301

**Mesure absolue de concentration**

#### Protocole de calibration et de contrôle des données

La calibration de l'instrument est effectuée tous les 15 jours. Comme pour l'analyseur CO<sub>2</sub>, on mesure plusieurs fois les différents gaz de calibration. Ici, on nomme "pyramide" l'analyse successive de chacun des 4 gaz de calibration durant 30 min, de la concentration la plus basse à la plus élevée. Une calibration comporte 4 pyramides successives. À la fin de la calibration, le gaz cible longue durée est analysé durant 30 min.

Une séquence d'analyse hors calibration consiste en une alternance de mesures d'air durant (6 à 7 h) et de mesures de gaz cible de courte durée (20 à 30 min).

#### Traitement de données

La chaîne de traitement de données automatique a été développée par l'équipe ICOS-RAMCES du LSCE (*Hazan et al., personal communication*). Son principe est très proche de la chaîne de traitement de l'analyseur NDIR CO<sub>2</sub> décrite précédemment en section 3.5.1.1. De la même manière, les critères de sélection des données appliqués à chaque étape sont donnés en Table 3.5.

<b>(i) Stabilité instrumentale des données brutes (min - max)</b>	
Pression cavité	139,8 - 140,2 torr
Indice <i>Outlet valve opening</i>	15000 - 55000
Température cavité	44,98 - 45,02°C
<b>(ii) Purge après changement d'échantillon</b>	
Temps de purge	15 min
<b>(iii) Critères sur les calibrations</b>	
Écart-type moyennes minutes	< 0,08 ppm (CO <sub>2</sub> ) et <0,8 ppb (CH <sub>4</sub> )
Écart-type injection	<0,06 ppm (CO <sub>2</sub> ) et <0,5 ppb (CH <sub>4</sub> )
Nombre d'injections par gaz	≥2
Nombre de gaz validés	≥4
Degré du polynôme	1
<b>(iv) Filtres sur données d'air ambiant (min - max)</b>	
CO <sub>2</sub> ambiant	345 - 465 ppm
CH <sub>4</sub> ambiant	1700 - 2200 ppb

TAB. 3.5 – Critères de la chaîne de traitements des données de l'analyseur WS-CRDS CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. *Data treatment chain criteria for the WS-CRDS CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> analyzer.*

Cependant, entre l'étape (ii) et (iii), on applique une correction supplémentaire : les données validées sont toujours corrigées de l'effet de l'humidité de l'air en se basant sur la correction empirique de Chen *et al.* (2010). Lorsque l'analyseur mesure de l'air ambiant asséché (ce qui a été le cas la majorité du temps), l'influence de cette correction est négligeable. Cependant, pendant une période de quelques mois (du 19 juillet 2013 au 14 avril 2014), l'analyseur a mesuré de l'air humide sans assèchement par point froid (voir paragraphe "Difficultés techniques et adaptations du système" ci-dessous). Dans ce cas, cette correction permet de corriger significativement la mesure des effets de l'humidité. Enfin, une étape (iv) supplémentaire consiste, après calibration des données, à filtrer pour supprimer les éventuelles concentrations improbables pour ce site. Le site d'Ivittuut mesurant des concentrations de fond, on ne prend donc en compte que les concentrations comprises entre 345 et 465 ppm pour le CO<sub>2</sub>, et les concentrations comprises entre 1700 et 2200 ppb pour le CH<sub>4</sub>. Des concentrations au-delà de ces seuils sont hautement improbables pour ce site, et seraient le signe d'une contamination locale ou d'un problème instrumental. Une vérification manuelle des données a également été effectuée par la suite afin d'éliminer les points de mesure aberrants, ou lorsqu'un problème connu était référencé.

### Tests de performances de l'instrument

L'analyseur Picarro GES faisant partie du réseau d'observation ICOS, il a subi une procédure de tests classiques, commune à l'ensemble des instruments du réseau. J'ai réalisé ces tests au LSCE entre mars et juillet 2011 durant mon stage de M2, avant l'installation de l'instrument à Ivittuut. Un formulaire spécifique, disponible en Annexe D rassemble les résultats de ces tests. Le paragraphe suivant présente un exemple de test, n'ayant pas été reproduit sur site.

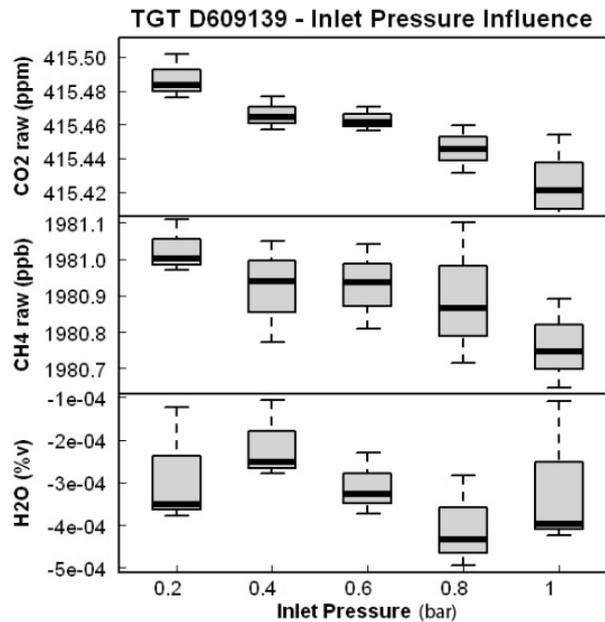


FIG. 3.3 – Test de sensibilité à la pression de l’analyseur Picarro GES : rapports de mélange de  $\text{CO}_2$  (ppm), de  $\text{CH}_4$  (ppb) et humidité (%) pour les mesures d’un gaz cible, en fonction de la pression d’entrée (bar)

*Picarro GHG analyzer pressure sensitivity tests :  $\text{CO}_2$  (ppm) and  $\text{CH}_4$  (ppb) mixing ratios and humidity (%) for measurements of one target gaz, as a function of inlet pressure (bar)*

Un cylindre de gaz cible a été mesuré par l’analyseur en appliquant différentes pressions d’entrées (de 0,2 à 1 bar avec un pas de 0,2 bar). Chaque pression a été appliquée trois fois en allant de la pression la plus haute à la plus basse, puis de la plus basse à la plus haute, et à nouveau de la plus haute à la plus basse. À la fin du test, la pression maximale et la pression minimale ont été appliquées consécutivement. Chaque valeur de pression a été maintenue durant 20 minutes. La Figure 3.3 présente les résultats moyens et les déviations des mesures du gaz cible. Les résultats de ce test montrent des variations qui deviennent significatives pour les très faibles pressions (autour de 0,2 bar) : environ 0,08 ppm pour le  $\text{CO}_2$  et 0,3 ppb pour le  $\text{CH}_4$ . Cependant, en situation normale, les fluctuations de pression générées par les manomètres utilisés ne dépassent pas les 0.5 bar. Cette influence possible à basse pression n’est donc pas critique pour les mesures effectuées sur site. Les tests de pression qui ont été réalisés sur ce type d’analyseur ont montré que les effets sont négligeables sur tous les analyseurs testés. Pour cette raison, ce test a depuis été supprimé du protocole de validation instrumentale ICOS.

Les performances de l’instrument, évaluées à partir de l’ensemble des tests effectués au LSCE sont résumées dans la Table 3.6.

	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)
Précision (5 s)	0,03	0,3
Répétabilité	0,01	0,2
Stabilité long terme	Quelques différences jusqu'à 0,1 ppm	Quelques différences jusqu'à 0,5 ppb
Influence de la pression d'entrée	Faible effet à 0,2 bar	Faible effet à 0,2 bar
Écart aux mesures GC en air sec	-0,04	-0,3

TAB. 3.6 – Performances de l'analyseur Picarro GES, évaluées à partir de l'ensemble des tests effectués au LSCE de mars à juillet 2011.

*Picarro GHG performances evaluated from the March to July 2011 tests performed at LSCE.*

Des tests similaires ont également été effectués sur site en septembre 2011 après l'installation de l'instrument, donnant lieu à un nouveau rapport. Les résultats de ces tests sont comparables avec les tests effectués au LSCE (voir Table 3.7).

	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)
Précision (5 s)	0,02	0,2
Répétabilité	0,01	0,2
Stabilité long terme	Quelques différences jusqu'à 0,1 ppm	Quelques différences jusqu'à 0,5 ppb

TAB. 3.7 – Performances de l'analyseur Picarro GES, évaluées à partir de l'ensemble des tests effectués à Ivittuut en septembre 2011.

*Picarro GHG performances evaluated from the tests performed at Ivittuut in September 2011.*

### Comparaison de la répétabilité du Picarro GES aux instruments du réseau ICOS

Les performances de l'instrument ont été comparées aux autres analyseurs du réseau ICOS. Une comparaison simple de la moyenne mensuelle de l'écart-type des mesures de gaz cible, effectuée sur l'année 2013 pour l'ensemble des instruments ICOS est présentée en Figure 3.4. Cette comparaison montre que l'analyseur installé à Ivittuut se situe parmi les instruments les plus stables du réseau. Les mesures de gaz cibles effectuées à Ivittuut sur l'année 2013 sont les plus stables du parc instrumental pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, à égalité pour le CH<sub>4</sub> avec celles de la station de Tacolneston, Grande Bretagne. L'écart-type moyen se situe pour le CO<sub>2</sub> entre  $\sim 0,015$  et  $\sim 0,55 \mu\text{mol/mol}$  pour l'ensemble du parc instrumental, et pour le CH<sub>4</sub> entre  $\sim 0,2$  et  $\sim 0,55 \text{ nmol/mol}$ , avec les valeurs les plus basses correspondant à celles d'Ivittuut.

### Validation des données

Les analyses du Picarro GES peuvent être validées grâce à l'analyse régulière des gaz cibles, qui permettent d'évaluer à la fois l'exactitude et la répétabilité des mesures. Des gaz cibles de

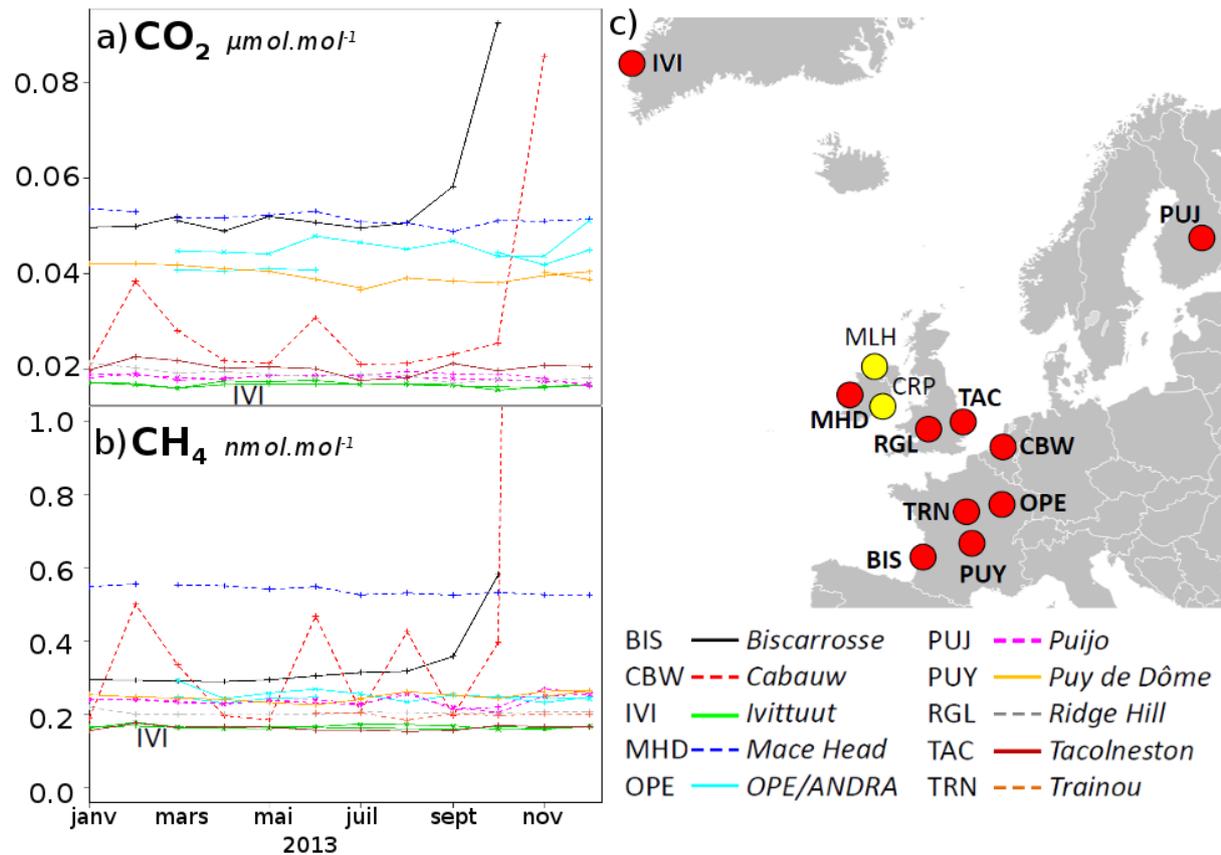


FIG. 3.4 – Moyennes mensuelles des écart-types horaires des mesures de gaz cible pour les différents instruments du réseau ICOS en 2013, pour le  $\text{CO}_2$  (a) et pour le  $\text{CH}_4$  (b). La sous-figure (c) montre la localisation des différentes stations prises en compte.

*Monthly averaged standard deviations on target gas measurements for the ICOS network instruments in 2013, for the  $\text{CO}_2$  (a) and for the  $\text{CH}_4$ . Subfigure c) shows the location of the different stations.*

courte durée et de longue durée ont été utilisés : courte durée de vie (mesures toutes les 6 à 9 heures durant 30 ou 20 min) ou longue durée de vie (mesures tous les 15 jours durant 30 min).

La Figure 3.5 montre un exemple représentatif des mesures d'un cylindre de courte durée, faisant apparaître la sensibilité à plusieurs paramètres. L'analyse des mesures de cylindres de courtes durées montre une dérive des mesures affectant principalement les valeurs de  $\text{CO}_2$  lorsque la pression devient faible (cette dérive est classiquement attendue lorsque la pression est inférieure à 20 ou 30 bars). Pour le cylindre D893405 (Figure 3.5), cette dérive est observée à partir de novembre 2013, c'est-à-dire lorsque la pression dans le cylindre est inférieure à 20 bars. Il serait donc préférable d'arrêter l'utilisation d'un gaz cible lorsque la pression atteint 20 bar. Il est en effet préconisé dans le protocole du réseau ICOS d'utiliser les gaz cibles jusqu'à une pression de 30 bars. Cependant, pour des raisons logistiques d'acheminement de matériel, nous avons été contraint d'utiliser exceptionnellement le cylindre D893405 jusqu'à son épuisement.

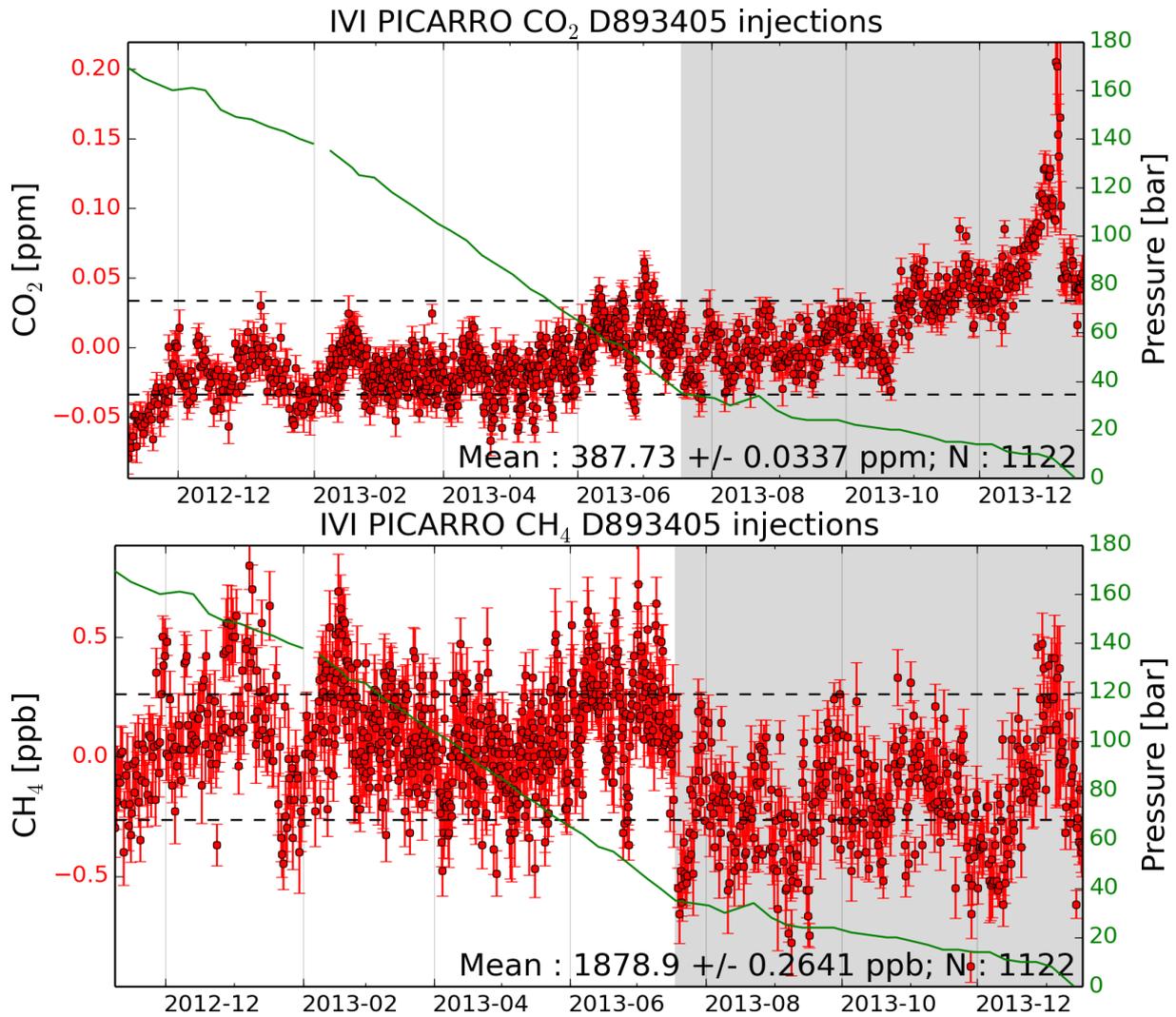


FIG. 3.5 – Mesures du gaz cible de courte durée D893405 par l’analyseur Picarro GES, de novembre 2012 à janvier 2014, pour le  $\text{CO}_2$  (haut) et le  $\text{CH}_4$  (bas) : écarts pour chaque injection par rapport à la valeur moyenne sur l’ensemble des injections (en rouge, la moyenne est indiquée par le cercle, et les barres d’erreur représentent l’écart-type), écart-type de l’ensemble des injections (traits pointillés noirs), pression du cylindre relevée manuellement et hebdomadairement (ligne verte), et période durant laquelle les injections ont une durée de 20 minutes au lieu de 30 minutes (surface grisée).

*Short term target gaz D893405 by Picarro GHG analyzer, for  $\text{CO}_2$  (top) and  $\text{CH}_4$  (down) from November 2012 to January 2014 : difference for each injection compared to average on each injection (red circles indicate the mean value, and dispersion represents the standard deviation), standard deviation of all injections (black dotted lines), manually noted cylinder pressure (green line) and period where injections last 20 minutes instead of 30 minutes (gray shade).*

Il est à noter que l'analyse des cylindres de contrôle de courte durée a été modifiée à partir du 18 juillet 2013. Avant cette date, les cylindres ont été mesurés pendant 30 min à chaque analyse. Après cette date, les cylindres ont été mesurés durant 20 min (zone grisée sur la figure). Cette décision a été prise dans l'objectif d'économiser du gaz à cause de difficultés logistique d'acheminement d'un gaz de remplacement. On remarque que les analyses du cylindre D893405 (Figure 3.5) montrent un changement brusque sur les mesures de  $\text{CH}_4$  de l'ordre de 0,3 ppb lors du basculement d'une méthode à l'autre. D'après les tests effectués en laboratoire et sur site (voir Annexes D et E), les mesures de gaz cibles ne sont totalement stabilisées qu'entre 15 et 20 minutes, ce qui explique la différence d'exactitude entre les mesures effectuées sur des durées de 20 et 30 minutes.

La Figure 3.6 représente l'évolution des mesures de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  sur le cylindre de longue durée D489530. Ce gaz a été mesuré tous les 15 jours durant 30 min sur toute la période de mesure, excepté du 17 janvier 2014 au 14 avril 2014 où la fréquence des mesures a été augmentée (utilisation comme un gaz cible de courte durée, avec une mesure durant 20 min). On note clairement une stabilité plus importante lorsque les mesures sont effectuées durant 30 min par rapport à la période où le gaz est mesuré pendant seulement 20 min (les écarts-types sont respectivement de 0,02 ppm et 0,04 ppm pour le  $\text{CO}_2$  et de 0,2 ppb et 0,3 ppb pour le  $\text{CH}_4$ ).

La Table 3.8 montre les moyennes et écarts-types des mesures de tous les cylindres cibles analysés depuis l'installation de l'instrument, ainsi que leurs valeurs théoriques mesurées au LSCE. La répétabilité sur ces mesures respecte les recommandations de l'OMM pour le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$ , puisque les écarts-types de l'ensemble de ces mesures (que ce soit pour les gaz cible de durée longue ou courte) y sont inférieurs (voir Section 3.1, Table 3.1). L'exactitude respecte également les recommandations de l'OMM pour le  $\text{CH}_4$ , puisque les biais sont toujours inférieurs à 1 ppb et sont inscrits dans les erreurs de mesure des deux instruments (GC et Picarro GES). En revanche, on note des biais pouvant atteindre environ 0,2 ppm pour le  $\text{CO}_2$  entre les valeurs connues (GC) et les valeurs moyennes mesurées par le Picarro GES. Ces biais ne respectent pas totalement les recommandations de l'OMM pour le  $\text{CO}_2$ , mais restent faibles compte tenu des précisions communes du GC (0,06 ppm) et du Picarro GES. Nous verrons par la suite si ces biais sont identifiables sur les mesures d'air ambiant, par la comparaison entre les deux analyseurs de  $\text{CO}_2$  (Section 3.5.1.3).

#### **Difficultés techniques et adaptations du système**

Lors de l'intercomparaison instrumentale entre les mesures de  $\text{CO}_2$  par l'instrument Picarro GES et l'instrument Caribou (voir Section 3.5.1.3), un biais significatif a été constaté après l'installation de l'instrument Picarro GES (jusqu'au 19 juillet 2013). Via la comparaison des mesures flacons aux mesures continues (voir Section 3.11), il a été possible d'identifier que l'anomalie provenait des mesures de l'analyseur Picarro GES. Le système a donc été modifié afin d'identifier l'origine du problème. Pendant la période du 19 juillet 2013 au 14 avril 2014, le piège à froid et la pompe de pressurisation ont été supprimés du système. L'analyseur a donc

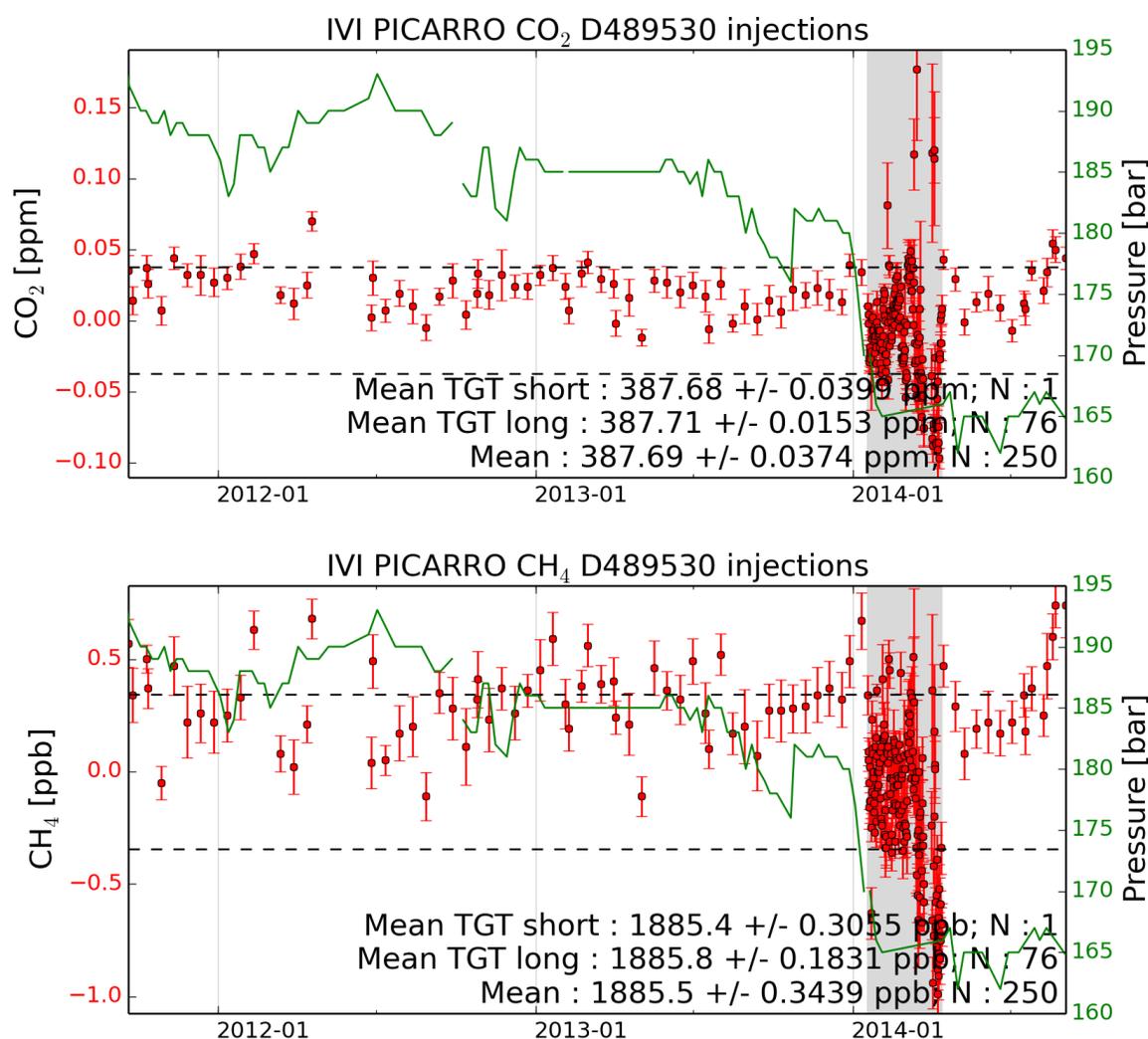


FIG. 3.6 – Mesures du gaz cible de longue durée D489530 par l'analyseur Picarro GES, de novembre 2012 à janvier 2014, pour le CO<sub>2</sub> (haut) et le CH<sub>4</sub> (bas) : écarts pour chaque injection par rapport à la valeur moyenne sur l'ensemble des injections (en rouge, la moyenne est indiquée par le cercle, et les barres d'erreur représentent l'écart-type), écart-type de l'ensemble des injections (traits pointillés noirs), pression du cylindre relevée manuellement et hebdomadairement (ligne verte), et période durant laquelle les injections ont une durée de 20 minutes au lieu de 30 minutes (surface grisée).

*Long term target gaz D489530 by Picarro GHG analyzer, for CO<sub>2</sub> (top) and CH<sub>4</sub> (down) from November 2012 to January 2014 : difference for each injection compared to average on each injection (red circles indicate the mean value, and dispersion represents the standard deviation), standard deviation of all injections (black dotted lines), manually noted cylinder pressure (green line) and period where injections last 20 minutes instead of 30 minutes (gray shade).*

Cylindre	Valeur théorique		Durée	Période Début/Fin (aaaa-mm-jj)	Moyenne mesures Picarro	
	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/mol}$ )	CH <sub>4</sub> ( $\text{nmol/mol}$ )			CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/mol}$ )	CH <sub>4</sub> ( $\text{nmol/mol}$ )
D655684	383,43±0,05	1927,4±0,9	Court	2011-09-05/2013-02-07	383,56±0,02	1926,81±0,25
D489530	387,54±0,07	1886,6±1,0	Long	2011-09-05/2014-06-07	387,71±0,02	1885,8 ±0,2
D489530	387,54±0,07	1886,6±1,0	Court	2014-01-17/2014-04-14	387,68±0,03	1885,4±0,3
D856144	418,10±0,01	Non mesuré	Court	2014-04-15/2014-06-17	418,10±0,03	2014,2±0,24
D893405	387,58±0,01	Non mesuré	Court	2012-11-08/2014-01-17	387,74±0,03	1878,92±0,26

TAB. 3.8 – Moyennes et écarts types des mesures des différents cylindres cibles analysés sur le Picarro GES depuis son installation sur site en septembre 2007, obtenus à partir des moyennes horaires des observations. Les valeurs théoriques des cylindres sont issues de leur analyse au LSCE par l'instrument GC (lorsque le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> sont tous deux mesurés) ou par l'instrument LoFlo (lorsque seul le CO<sub>2</sub> est mesuré).

*Mean and standard deviation of hourly averaged measurements of all target cylinders measured by Picarro GHG instrument since september 2007. The theoretical values are obtained from the measurements of the cylinders performed at LSCE by the GC (when both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are given) or LoFlo analyzers (when only CO<sub>2</sub> is given).*

fonctionné en mesurant de l'air humide durant cette période, uniquement avec sa propre pompe. Après ce changement, il a été constaté que le biais (précédemment évalué à  $-0,35 \pm 0,59$  ppm en moyenne, du 10 au 17 juillet 2013) avait été supprimé (en moyenne à  $0,00 \pm 0,54$  ppm, du 19 au 26 juillet 2013). L'origine du biais est liée à une contamination au niveau de la pompe de pressurisation. Le 14 avril 2014, le piège à froid a été réinstallé lors d'une mission de maintenance, et un nouveau système de pompe a été mis en place, permettant une purge de la ligne d'air, et non plus une pressurisation. Avec ce nouveau système, le flux d'air ambiant analysé ne traverse plus la pompe, qui sert uniquement à maintenir un flux d'air dans la ligne de prélèvement. Les fuites possibles au niveau de la pompe ne peuvent donc plus contaminer l'air ambiant analysé. Ce nouveau système n'induit plus de biais supplémentaire (en moyenne  $-0,03 \pm 0,14$  ppm, du 1<sup>er</sup> au 31 mai 2014), tout en permettant à l'instrument de fonctionner de nouveau en air sec.

Il est possible qu'un biais ait également été créé sur les mesures de CH<sub>4</sub> pour les mêmes raisons, mais il ne peut pas être mis en évidence par une intercomparaison instrumentale. Seules les mesures flacons pourront éventuellement montrer une variation des biais entre les différents systèmes d'installation. Sur le premier système, aucun biais persistant significatif n'a cependant été notée (voir Section 3.11) pour l'installation originelle.

### Résumé des performances du Picarro GES

**Exactitude** : jusqu'à 0,2 ppm pour le CO<sub>2</sub> ; <1 ppb pour le CH<sub>4</sub>

**Répétabilité** : ~0,03 ppm pour le CO<sub>2</sub> ; ~0,3 ppb pour le CH<sub>4</sub>

**Stabilité long terme** : ~0,05 ppm pour le CO<sub>2</sub> ; ~0,5 ppb pour le CH<sub>4</sub>

L'exactitude du CO<sub>2</sub>, satisfait les objectifs de précision étendus WMO (0,2 ppm).

Objectifs de précision WMO atteints pour le CH<sub>4</sub>.

### 3.5.1.3 Intercomparaison des deux analyseurs CO<sub>2</sub>

Après l'installation de l'analyseur Picarro GES, des mesures de CO<sub>2</sub> ont donc été effectuées en parallèle par deux analyseurs indépendants, permettant une intercomparaison des mesures de ces deux analyseurs. D'autre part, cette redondance est utile pour limiter la perte de données en cas de panne de l'un des deux instruments.

#### Identification d'un biais instrumental lié à une contamination

La Figure 3.7 présente la comparaison des mesures des deux analyseurs continus de CO<sub>2</sub> installés à la station, sur les périodes de recouvrement. Il a été observé pendant la période de septembre 2011 au 17 juillet 2013 qu'un biais significatif de  $-0,35 \pm 0,59$  ppm (en moyenne, du 10 au 17 juillet 2013) existait entre les deux instruments.

Par la comparaison aux mesures par flacons (voir Section 3.11), on a pu déterminer que les observations du Caribou étaient plus proches des mesures par flacons que les observations du Picarro (différence moyenne flacons-continu de  $0,2 \pm 0,3$  ppm pour le Caribou, et  $0,6 \pm 1,2$  ppm pour le Picarro GES).

D'autre part, une bouteille de gaz cible a été mesurée sur les deux analyseurs pendant la mission de maintenance d'octobre 2012. Le cylindre D893405, de valeur théorique en CO<sub>2</sub> de 387,58 ppm a été mesuré à  $387,71 \pm 0,01$  ppm sur le Picarro GES et à  $387,64 \pm 0,00$  ppm sur le Caribou. Les écarts entre valeur théorique et valeur mesurée sont donc de  $-0,13$  ppm pour le Picarro GES et  $-0,06$  ppm pour le Caribou, soit des valeurs compatibles avec les incertitudes de mesure des instruments, ne montrant donc pas le même biais significatif que les mesures d'air. Cette mesure a montré que le biais n'affectait donc pas les mesures de gaz cible, signifiant que la contamination était localisée sur la ligne d'entrée d'air ambiant.

Des ajustements techniques sur le Picarro GES ont eu lieu en deux phases : une phase de test à partir du 19 juillet 2013 et un ajustement permanent à partir du 14 avril 2014. Durant ces deux phases, le biais a considérablement diminué, passant à  $-0,05 \pm 0,89$  ppm (du 19 juillet au 10 août 2013) puis à  $-0,03 \pm 0,14$  ppm (du 1<sup>er</sup> au 31 mai 2014). Cependant, durant la phase de test, le temps de parcours dans la ligne d'entrée d'air du Picarro GES étant beaucoup plus long à cause de l'absence de pompe de pressurisation (l'écart entre les instruments passant de 1 min à 39 min), les mesures du Picarro GES ont été décalées temporellement avant de calculer les moyennes horaires. L'écart de temps de parcours entre les deux instruments a été déterminé en cherchant le maximum de corrélation entre les deux séries temporelles de CO<sub>2</sub> sur la période de mesures en appliquant différentes valeurs de décalages temporels.

#### Intercomparaison des données continues de CO<sub>2</sub> sur la période septembre 2011 à juin 2014

La Figure 3.8 montre les mesures de CO<sub>2</sub> de l'analyseur Caribou et de l'analyseur Picarro GES de septembre 2011 à juin 2014. Malgré les difficultés techniques liées à la contamination

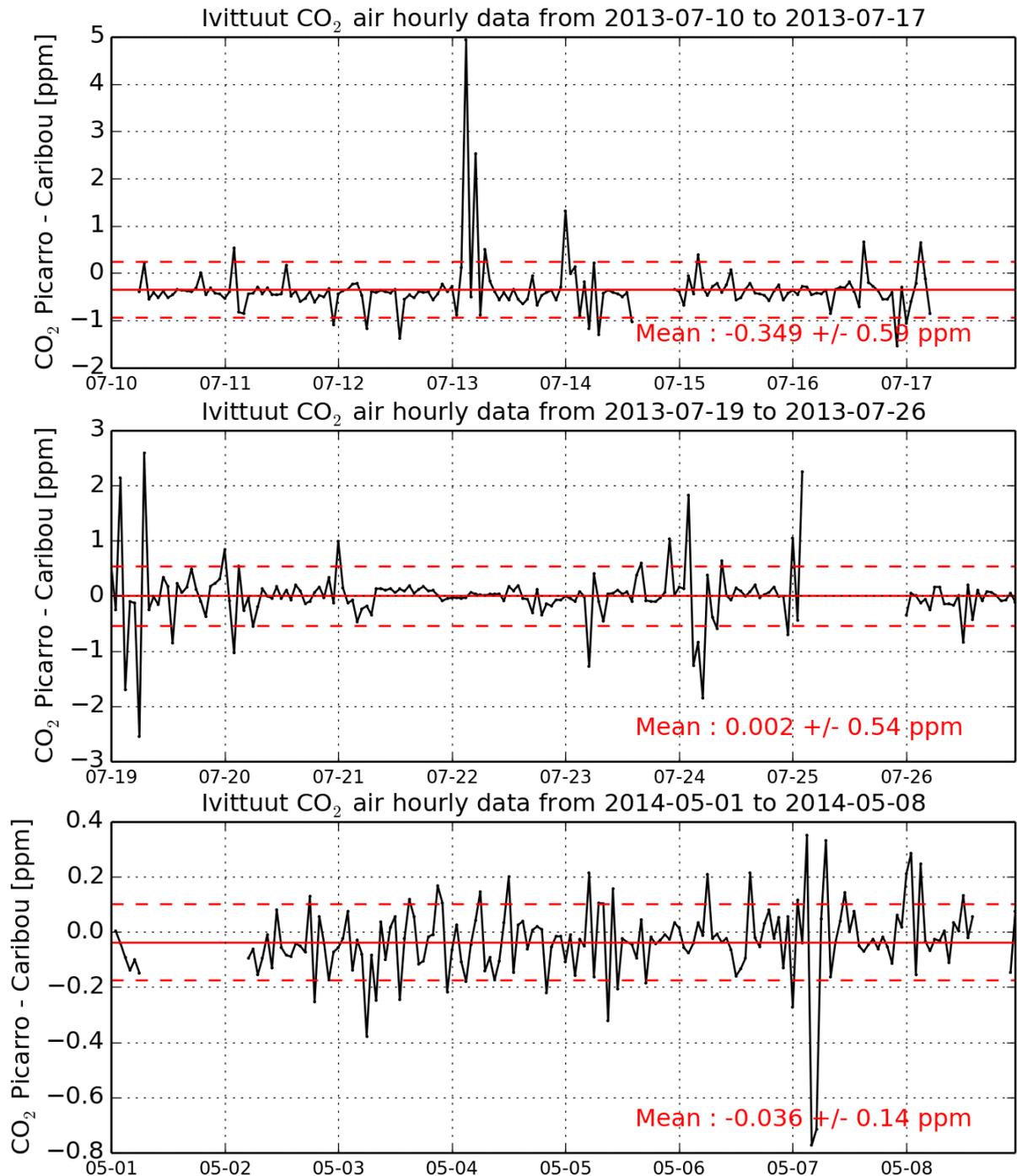


FIG. 3.7 – Écart entre les mesures CO<sub>2</sub> des deux analyseurs Picarro GES et Caribou, pour trois périodes d’une semaine correspondant aux trois versions de l’installation du Picarro GES (de haut en bas) : du 10 au 17 juillet 2013, du 19 au 26 juillet 2013 et du 1<sup>er</sup> au 8 mai 2014.  
*Gaps between CO<sub>2</sub> measurements of Picarro GHG and Caribou analyzers, for three periods of one week corresponding to three versions of the Picarro GHG set up. From top to bottom : from 10 to 17 July 2013, from 19 to 26 July 2013 and from 1st to 8 May 2014.*

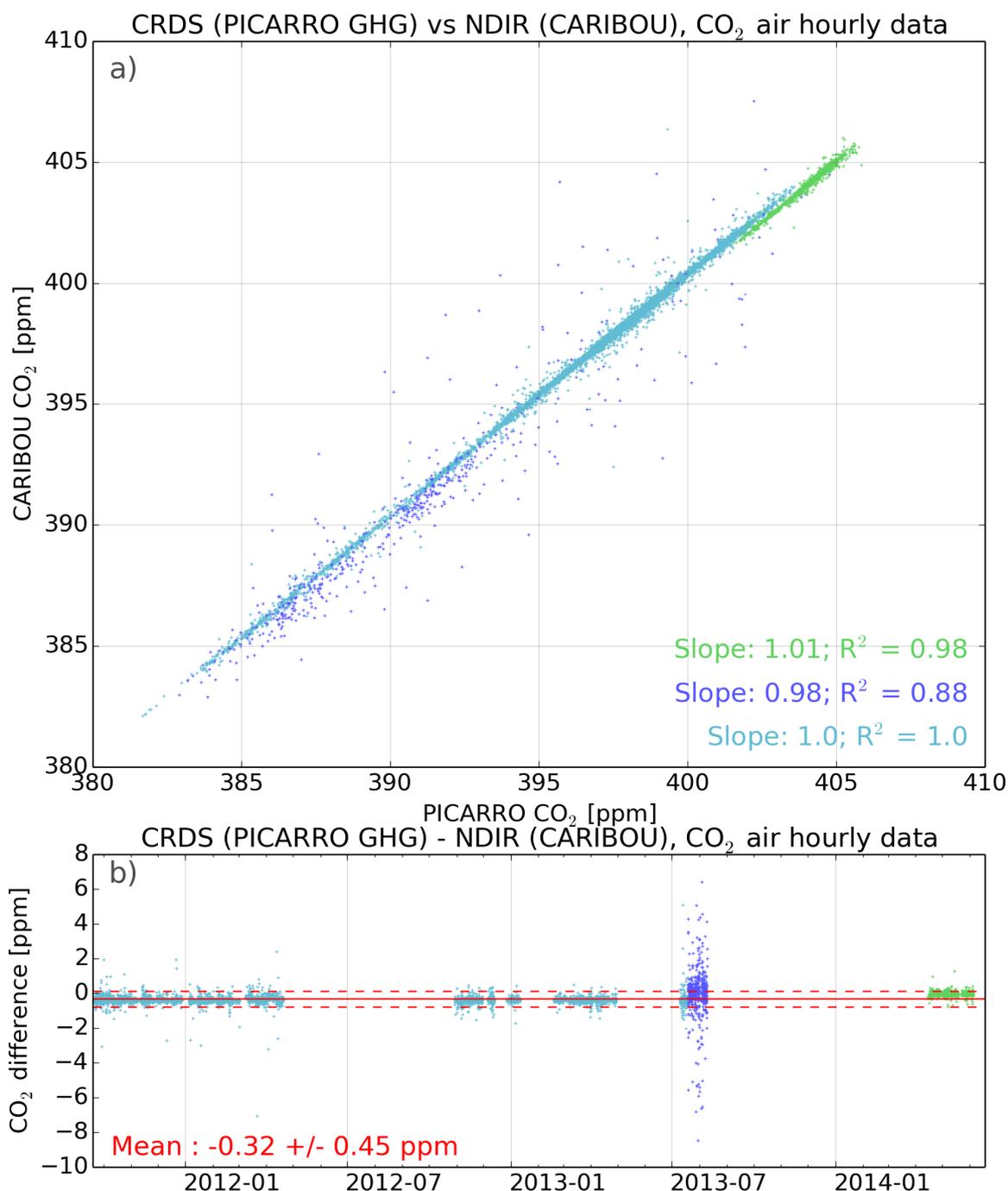


FIG. 3.8 – Mesures horaires de CO<sub>2</sub> de l’analyseur Caribou et de l’analyseur Picarro GES, de septembre 2011 à juin 2014 (bleu clair de septembre 2011 au 18 juillet 2013, bleu foncé du 19 juillet 2013 au 13 avril 2014 et vert du 14 avril 2014 à juin 2014) : a) mesures Caribou en fonction des mesures Picarro GES ; b) série temporelle de la différence de mesures Caribou et Picarro GES.

*Hourly averaged CO<sub>2</sub> measurements from Caribou and Picarro GHG analyzers, from September 2011 to June 2014 (light blue for September 2011 to July 18th 2013, deep blue for July 19th 2013 to April 13th 2014 and green for April 14th 2014 to June 2014) : a) Caribou versus Picarro GHG hourly averaged CO<sub>2</sub> measurements from September 2011 to June 2014; b) time series of the difference between Caribou and Picarro GHG measurements.*

précédemment décrite, le coefficient  $R^2 = 0,99$  très élevé montre une très bonne corrélation entre les deux séries de mesures. Cependant, on remarque sur la Figure 3.8.b que la période durant laquelle l'analyseur Picarro GES fonctionnait en mesurant de l'air humide (19 juillet 2013 au 14 avril 2014, l'influence de l'humidité étant corrigée) présente une dispersion beaucoup plus importante due à la différence de temps de parcours à l'intérieur des lignes d'air des deux instruments, qui n'a pas été corrigée ici.

#### **Conclusions sur l'intercomparaison des données continues de CO<sub>2</sub>**

Cette expérience d'intercomparaison est révélatrice des difficultés inhérentes à la mesure précise de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub>, notamment de la nécessité de valider expérimentalement l'absence de contamination dans la ligne d'air ambiant des instruments, dans le cas où l'intercomparaison avec un autre analyseur n'est pas possible. Ce test est maintenant préconisé pour les stations du réseau ICOS. Il consiste à injecter un gaz cible directement au niveau de la ligne d'entrée d'air ambiant. De plus, les instruments du réseau ICOS seront également validés par un analyseur itinérant qui devra circuler entre les différentes stations pour réaliser des mesures indépendants.

Pour comparer les séries temporelles de plusieurs instruments, il est important de bien prendre en compte le temps de parcours du gaz dans la ligne d'air, et de s'assurer de la synchronisation des horloges des différents instruments.

Ces tests d'intercomparaison utilisant deux analyseurs continus sont complémentaires des comparaisons aux mesures par flacons car ils permettent d'effectuer des statistiques sur un nombre de points bien plus importants, l'avantage des mesures par flacons étant qu'elles peuvent être effectuées par un instrument de référence. L'intercomparaison entre analyseurs continus peut également permettre d'identifier d'éventuels effets de rémanence des systèmes d'analyses, pouvant avoir tendance à lisser les variations temporelles. D'autre part, la présence de deux analyseurs mesurant les mêmes paramètres est utile sur un site isolé pour limiter les pertes de données en cas de pannes instrumentales, ce qui a bien fonctionné à Ivittuut après l'installation du Picarro GES.

### 3.5.1.4 Mesures du rapport $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ par un analyseur paramagnétique

#### Principe de l'analyseur et protocole d'installation

L'analyseur du rapport  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , nommé FOXY (*Fast OXYgen analyzer*), a été fabriqué au LSCE à partir d'un transducteur paramagnétique à dioxygène d'après l'instrument décrit par Manning *et al.* (1999) (voir ci-contre et description en annexe F), puis installé sur site à l'automne 2007. Le signal brut obtenu est un courant électrique proportionnel à la pression partielle en  $\text{O}_2$  dans l'air analysé.

Le détail technique de fonctionnement du système est décrit en Annexe F. Un ensemble de cylindres de référence et de cylindres de calibrations peut être mesuré, en plus de l'air ambiant. En effet, l'analyseur effectue toutes les mesures en valeur relative par rapport à un gaz de référence. Toutes les mesures, d'air ambiant comme de cylindre de calibration, sont donc alternées avec des mesures d'un gaz de référence.

**Transducteur  
paramagnétique à dioxygène**  
L' $\text{O}_2$  est dévié lors du passage de l'air dans un champ magnétique non uniforme, entraînant la rotation d'une haltère qui crée un courant électrique.

**Modèle**  
Servomex 1155B

**Mesure différentielle**  
Échantillons et gaz de référence analysés successivement

#### Protocole de calibration et de contrôle des données

L'instrument est calibré toutes les 24 heures en mesurant une série de trois gaz de calibration de concentrations connues en  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  contenus dans des cylindres haute pression. Chaque cylindre est mesuré trois fois avant de passer au cylindre suivant. L'ordre de passage des cylindres est déterminé par leur concentration en  $\text{CO}_2$ , de la plus basse à la plus haute.

En plus de l'air ambiant, des gaz cibles sont également mesurés à certaines périodes afin de vérifier la répétabilité et l'exactitude des observations de l'instrument.

#### Traitement des données

Le transducteur paramagnétique de l'instrument fournit un courant électrique proportionnel à la pression partielle d' $\text{O}_2$  présent dans l'air analysé. Ce signal doit être calibré et transformé en un rapport de mélange  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Les fichiers de données présentent des mesures intégrées à une fréquence de 10 s.

Chaque analyse d'échantillon (air ou gaz de calibration) durant 20 min est précédée et suivie par une mesure de gaz de référence durant 10 min. On calcule la moyenne du courant de chaque passage en ne prenant en compte que les dernières minutes pour laisser un temps de purge : 6 min pour les mesures d'air ambiant et 4 min pour les mesures de cylindres. Pour chaque analyse d'échantillon, on recherche ensuite les deux mesures de référence qui encadrent cette analyse et on calcule la différence entre le courant moyen de l'échantillon et le courant moyen des deux passages de référence.

Lorsque l'échantillon mesuré est un gaz de calibration, on connaît son rapport de mélange réel en  $\text{CO}_2$  et le rapport  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . La variation de la fraction molaire  $\delta X_{\text{O}_2}$  d' $\text{O}_2$  par rapport à la fraction molaire standard pour le cylindre, corrigée de la concentration de  $\text{CO}_2$  est donnée par l'équation

$$\delta X_{\text{O}_2} = \delta\text{O}_2/\text{N}_2 \cdot X_{\text{O}_2} \cdot (1 - X_{\text{O}_2}) - (X_{\text{CO}_2} - X_{\text{CO}_2}^R) \cdot X_{\text{O}_2}, \quad (3.2)$$

où  $X_{\text{CO}_2}$  et  $X_{\text{CO}_2}^R$  représentent les concentrations  $\text{CO}_2$  respectivement du cylindre et d'une référence (on a pris ici  $X_{\text{CO}_2}^R = 363,29 \text{ ppm}$ ). Une régression linéaire entre l'ensemble de ces valeurs réelles pour les trois gaz de calibration et les différences de courants moyens de ces gaz de calibration par rapport à la référence donne la sensibilité de l'instrument à l'instant où la calibration est effectuée.

Lorsque l'échantillon correspond à de l'air ambiant ou un gaz cible à analyser, on recherche les deux calibrations qui encadrent la mesure de cet échantillon, que l'on interpole à l'instant de cette mesure. On applique ensuite l'équation de calibration interpolée à la valeur de différentiel de courant, ce qui donne la valeur  $\delta X_{\text{O}_2}$  pour l'échantillon.

Pour connaître le rapport  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , on doit maintenant corriger du rapport de mélange de  $\text{CO}_2$  en appliquant l'équation inverse de l'équation 3.2 :

$$\delta\text{O}_2/\text{N}_2 = \frac{\delta X_{\text{O}_2} + (X_{\text{CO}_2} - X_{\text{CO}_2}^R) \cdot X_{\text{O}_2}}{X_{\text{O}_2} \cdot (1 - X_{\text{O}_2})} \quad (3.3)$$

Soit le rapport de mélange de  $\text{CO}_2$  est précédemment connu dans le cas d'un gaz cible, soit il est mesuré par un autre analyseur dans le cas de l'air ambiant. Dans le second cas, on utilise soit les analyses du Picarro GES (voir Section 3.5.1.2), soit les analyses du Caribou (voir Section 3.5.1.1). On corrige par la moyenne des deux analyses de  $\text{CO}_2$  encadrant le point de mesure avec moins d'une heure d'écart. Si une seule valeur a été mesurée à moins d'une heure d'écart, on utilise cette valeur unique, et si aucune valeur de  $\text{CO}_2$  n'a été mesurée à moins d'une heure d'écart, les données ne sont pas calculées.

Pour s'assurer de la précision de l'instrument, un ensemble de critères permet de filtrer les données en cas de détection d'instabilités : i) les calibrations utilisées doivent avoir un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,99 (une calibration invalidée peut ne pas provenir d'un problème sur l'analyse, mais par exemple d'un cylindre insuffisamment purgé, ce qui n'affecte pas les mesures d'air ambiant) ; ii) les calibrations utilisées pour la correction d'un point de mesure doivent avoir été effectuées avec moins de 32 h d'écart avec ce point ; iii) on ne prend en compte que les données agrégées sur 10 s ayant un écart-type inférieure à 0,5 mV.

L'APO est ensuite calculé à partir des données de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et de  $\text{CO}_2$  en utilisant l'équation 2.3 page 43.

### Validation des données

La validation des observations est obtenue par la mesure des gaz cibles, ainsi que par la comparaison aux données flacons de la station (voir Section 3.11).

Les mesures de gaz cible présentées ci-après ont généralement été effectuées par cycles de plusieurs analyses. On a observé que lorsque les gaz n'avaient pas été analysés depuis longtemps, les valeurs mesurées étaient très instables et déviaient fortement des valeurs attendues. C'est un problème inhérent à l'analyse du  $\delta O_2/N_2$  et à ce type d'analyseur. Les valeurs se stabilisent rapidement après un certain nombre de répétitions de la mesure. La purge des gaz à analyser est donc essentielle. Ce problème est directement lié au problème de stockage à long terme et des problèmes d'équilibres gazeux dans les cylindres, qui ont besoin d'une purge importante pour que la mesure soit bien stable. Ceci a été observé particulièrement lors de la mesure régulière d'un gaz de calibration de remplacement. Ici, on a donc choisi de supprimer automatiquement les premières mesures des cycles lorsque les gaz n'avaient pas été analysés depuis plus de 30 jours, afin de limiter leur impact. Malgré cette précaution, certaines mesures présentées par la suite montrent des écarts importants par rapport aux valeurs moyennes, généralement accompagnés d'un grand écart-type, lorsqu'elles sont en début d'un cycle. C'est aussi le cas pour d'autres analyseurs de ce type (Manning, 2001; Wilson, 2012).

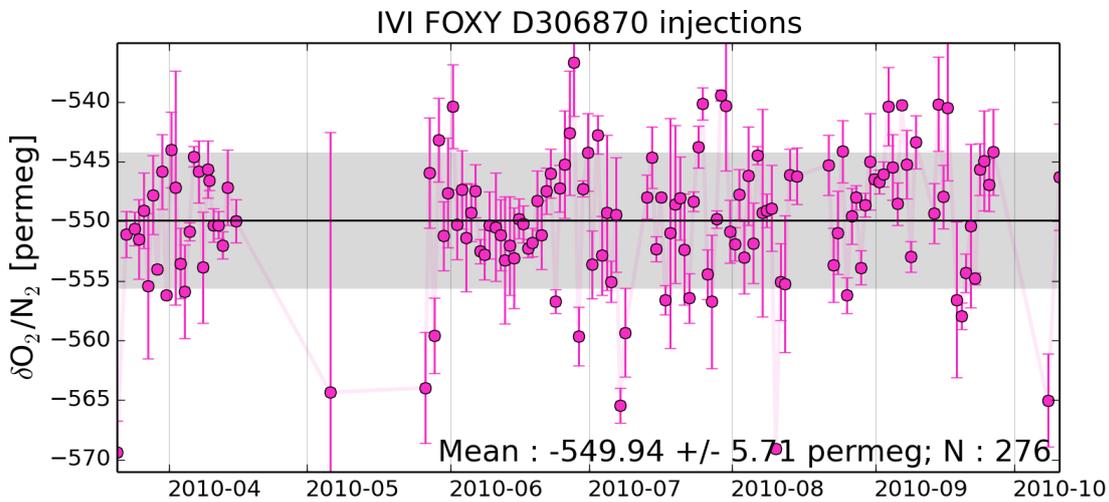


FIG. 3.9 – Mesures du gaz cible D306870 par l'analyseur  $\delta O_2/N_2$ , de mars à octobre 2010. Chaque cercle représente la moyenne des observations entre deux calibrations successives de l'instrument. La ligne noire représente la valeur moyenne mesurée sur la période et la zone grisée l'écart-type de la distribution.

*Target gas D306870 measurements by  $\delta O_2/N_2$  analyzer from March to October 2010. Circles represents the averaged measurements between two successive instrument calibrations and error bars are the measurements the standard deviation on these periods. Black line represent the average of all measurements on this period and gray shade is the standard deviation.*

Cylindre	Mesure	Valeur connue	Biais
D306871	-498.0	-507.0	+9.0
D306870	-550.3	-545.3	-5.0
D306861	-583.5	-577.9	-5.6
D306863	-586.5	-581.8	-4.7

TAB. 3.9 – Mesures de gaz d’intercomparaison sur l’analyseur  $\delta O_2/N_2$ .  
*Intercomparison gases measurements on the  $\delta O_2/N_2$  analyzer.*

La Figure 3.9 présente l’évolution des mesures d’un gaz cible (D306870), mesuré régulièrement sur des séquences courtes (3 injections par mesure) entre mars et octobre 2010, dans le but d’évaluer sa valeur afin de l’utiliser comme gaz de calibration de remplacement. Sur cette période, l’écart-type de la distribution des mesures permet d’évaluer la répétabilité des mesures, inférieure à 6 per meg. On note également que les premières mesures effectuées après une période sans mesure montrent un écart important (de l’ordre de 15 per meg) par rapport à la moyenne (mesures en mai et octobre 2010 en Figure 3.9). Aucune dérive significative n’est observée durant cette période.

La Figure 3.10 présente les mesures de tous les gaz cibles effectuées depuis l’installation sur site de l’instrument, comparées aux valeurs connues de ces gaz (d’après les analyses du laboratoire MPI-Iéna, Allemagne). On a utilisé deux types de séquences de mesures : des séquences courtes répétées fréquemment pendant plusieurs jours utilisant 3 injections par mesure, comme pour le gaz D306870 entre mars et octobre 2010, et des séquences plus longues d’une dizaine d’injections par mesure, pour la plupart des autres mesures, réalisées ponctuellement lors des missions de maintenances. De même que pour le gaz D306870, on constate que les premières mesures après un longue période sans analyse sont généralement assez éloignées de la valeur moyenne. Le gaz D306870 qui avait été mesuré en 2010 a été à nouveau mesuré en 2013, après avoir été utilisé comme gaz de calibration, et ne montre pas de déviation par rapport à la première phase de mesure.

Pour évaluer l’exactitude, on compare les valeurs moyennes mesurées aux valeurs connues lorsqu’elles sont disponibles. Ces valeurs sont rassemblées en Table 3.9. Les biais obtenus sont tous inférieurs à 10 per meg et dépendent du gaz analysé. Ces biais, s’ils sont supérieurs aux recommandations de précision pour les mesures de  $\delta O_2/N_2$ , sont cependant très encourageants et atteignent les objectifs de compatibilité étendus (10 per meg). Ces recommandations sont actuellement un objectif de précision désirée très difficile à atteindre (Keeling & Manning, 2014), surtout pour des instruments déployés sur site. Par comparaison, Wilson (2012) montre également des déviations pouvant aller jusqu’à une quinzaine de per meg pour un instrument similaire déployé à Weybourne, Royaume-Uni.

Malgré quelques points de mesure déviant fortement, en lien avec les problèmes de purge des gaz, aucune dérive significative n’est observée entre 2007 et 2013 sur l’ensemble des cylindres présentés.

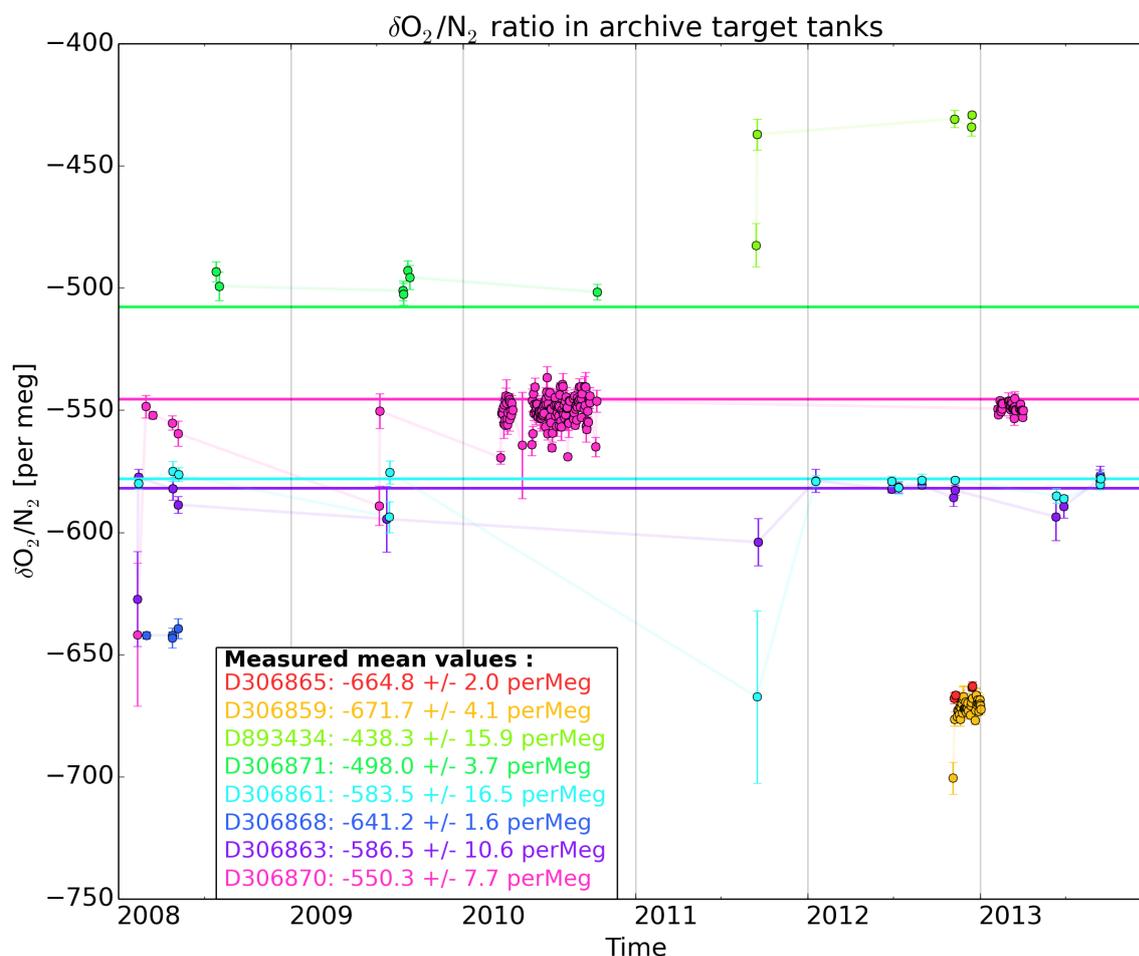


FIG. 3.10 – Séries temporelles des gaz cibles mesurés par l'analyseur  $\delta O_2/N_2$ , de 2008 à 2013. Chaque couleur correspond à un cylindre de gaz cible. Chaque cercle représente la moyenne des observations entre deux calibrations successives de l'instrument. Les traits pleins horizontaux représentent les valeurs théoriques des différents gaz cibles lorsqu'elles sont disponibles (mesure indépendante au MPI-Iéna).

*Evolution of target gas measurements by  $\delta O_2/N_2$  analyzer from 2008 to 2013. Each color corresponds to one target tank. One circle represents the averaged measurements between two successive instrument calibrations. The horizontal lines corresponds to the theoretical values of each gas when available (measured at MPI-Jena).*

### Résumé des performances de l'analyseur $\delta O_2/N_2$

**Exactitude :** <10 per meg

**Répétabilité :** <6 per meg

**Stabilité long terme :** pas de dérive constatée

On atteint les objectifs de précision étendus de l'OMM (10 per meg)

### 3.5.1.5 Validation indépendante des observations continues par la confrontation aux prélèvements d'air par flacons

La validation des observations continues peut également se faire par la comparaison aux mesures des flacons prélevés sur site. Contrairement à la validation par les gaz cibles contenus dans les cylindres haute pression qui ne suivent pas exactement le même circuit que l'air ambiant, cette méthode permet de comparer effectivement des mesures d'air ambiant entre elles. Cependant, l'indépendance des systèmes de prélèvement entraîne classiquement des écarts non négligeables entre ces deux types de mesures. Les flacons étant analysés en laboratoire sur les instruments de référence, ils sont considérés comme la référence en cas d'incohérence avec les mesures discrètes.

Les mesures par flacons sont comparées aux mesures continues les plus proches précédant et suivant l'instant d'échantillonnage, dans une fenêtre d'une heure. Les valeurs précédant et suivant l'échantillonnage sont interpolées à l'instant du prélèvement. S'il n'existe qu'une seule mesure continue précédant ou suivant le prélèvement dans la limite d'une heure, on utilise uniquement cette mesure sans effectuer d'interpolation. Si aucune mesure continue n'a eu lieu à moins d'une heure d'écart du prélèvement, alors l'écart n'est pas calculé.

La Figure 3.11 présente les séries temporelles des écarts entre les mesures discrètes par flacons et les mesures continues, calculées suivant cette méthode. La Table 3.10 présente les moyennes et dispersions des écarts entre toutes les mesures discrètes et continues présentées en Figure 3.11. Les valeurs de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  étant corrigées en  $\text{CO}_2$  soit par l'analyseur WS-CRDS soit par l'analyseur NDIR, ces deux séries de données sont présentées séparément. Une dernière série de flacons prélevés jusqu'en septembre 2014 (109 échantillons) est encore en attente d'analyse et n'est donc pas présentée.

Espèce	Instrument	Écart moyen	Nombre d'échantillons
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	FOXY corrigé par Caribou	-7.1 +/- 14.6 per meg	51
$\text{CO}_2$	Caribou	0.20 +/- 0.31 ppm	85
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	FOXY corrigé par PICARRO	14.7 +/- 27.6 per meg	11
$\text{CO}_2$	PICARRO	0.59 +/- 1.25 ppm	22
$\text{CH}_4$	PICARRO	0.38 +/- 3.61 ppb	23

TAB. 3.10 – Écarts moyens entre mesures par flacons et mesures continues (flacon-continu) pour les analyseurs  $\text{CO}_2$  Caribou,  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  Picarro et  $\text{O}_2$  Foxy corrigé par Caribou et Picarro.

*Mean gap between flask and continuous measurements (flask-continuous) for Caribou, Picarro and Foxy (corrected by Caribou and Picarro) analyzers.*

D'après la Table 3.10, la dispersion est supérieure aux écarts moyens pour tous les analyseurs. La dispersion est plus importante pour ce type de mesures que la précision évaluée pour chaque instrument d'après les mesures directes de gaz cibles. L'indépendance totale du système

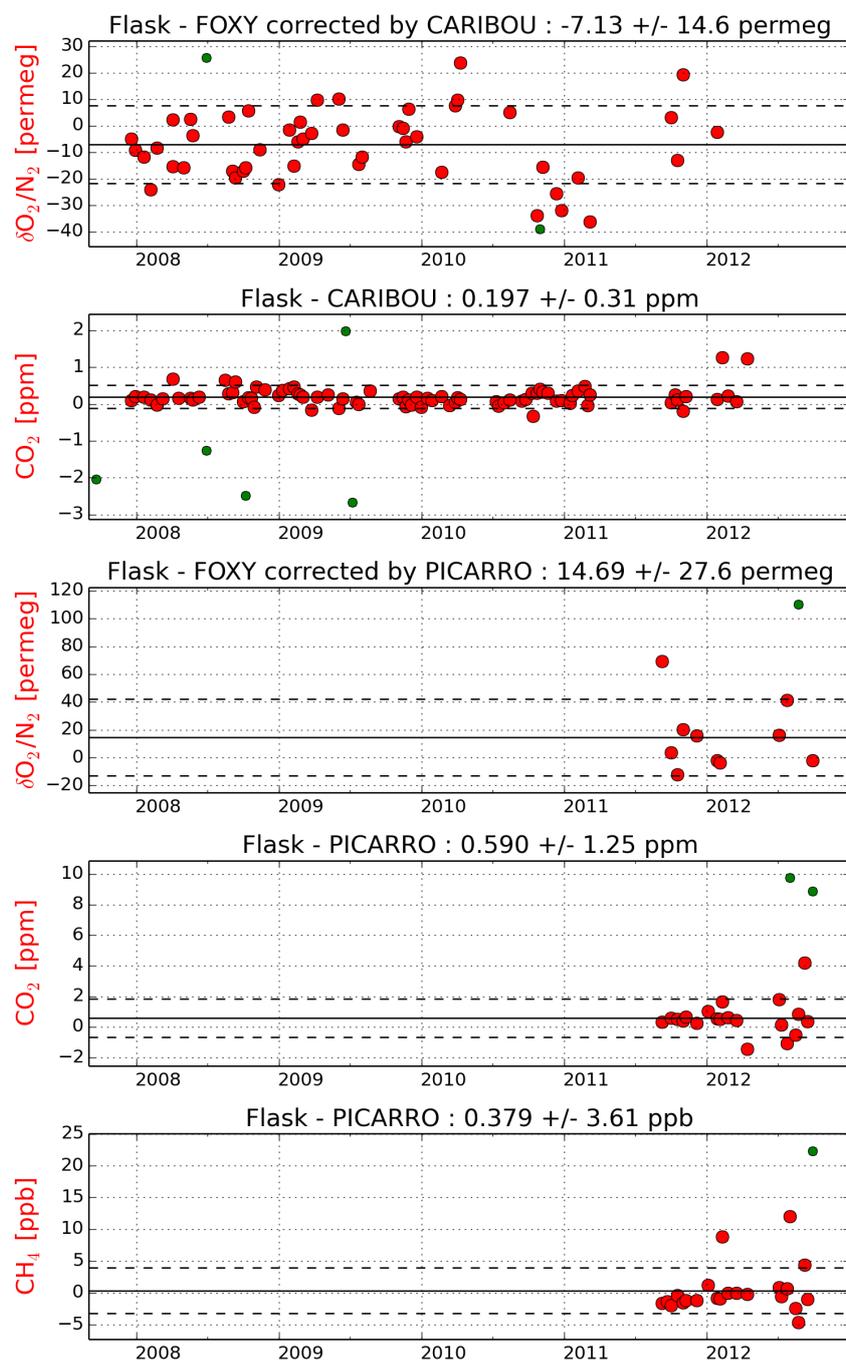


FIG. 3.11 – Différence entre mesure continue et mesure flacons les plus proches pour (de haut en bas) : le  $\delta O_2/N_2$  corrigé en  $CO_2$  par le Picarro GES, le  $\delta O_2/N_2$  corrigé en  $CO_2$  par le Caribou, le  $CO_2$  mesuré par le Picarro GES, le  $CH_4$  mesuré par le Picarro GES et le  $CO_2$  mesuré par le Caribou.

*Difference between continuous and the closest flasks measurements for (downwards) :  $\delta O_2/N_2$  corrected with Picarro GHG  $CO_2$  values,  $\delta O_2/N_2$  corrected with Caribou  $CO_2$  values,  $CO_2$  measured by Picarro GHG,  $CH_4$  measured by Picarro GHG and  $CO_2$  measured by Caribou.*

de prélèvement des flacons par rapport aux analyseurs continus, qui entraîne des différences dans les vitesses d'écoulement et dans les temps de résidence de l'air dans les tubes, explique probablement en partie ces différences. D'autre part, les résolutions temporelles des analyseurs continus et le temps de prélèvement des flacons ne permettent pas d'avoir des mesures sur des périodes absolument identiques. Le cas le plus extrême est celui de l'analyseur continu de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , qui effectue des séquences de mesure d'air ambiant de 14 minutes toutes les 30 minutes, alors que les flacons sont remplis durant 30 secondes après une purge de 20 minutes.

Malgré les dispersions importantes, on peut s'intéresser aux biais moyens. Pour le  $\text{CO}_2$ , l'analyseur NDIR Caribou montre un biais de 0,2 ppm, qui s'établit dans les objectifs étendus de précision de l'OMM. Ce biais est légèrement supérieur pour le Picarro GES (0,6 ppm). Cependant, ce biais est dans le sens inverse du biais observé pour la comparaison avec les mesures de gaz cible (l'analyseur Picarro GES sous-estime les mesures d'air par rapport aux flacons, mais sur-estime les mesures de gaz cible). Il semble donc que le biais affectant les mesures de gaz cible ne se répercute pas sur les mesures d'air ambiant, ce qui est encourageant. En revanche, ce biais est dans le même sens et du même ordre de grandeur que le biais identifié entre le Picarro GES et l'analyseur NDIR avant juillet 2013 (le Picarro GES sous-estimant le  $\text{CO}_2$ ). L'origine de ce biais a donc déjà été identifié. Si on soustrait le biais connu entre le Picarro GES et l'analyseur NDIR (0,35 ppm), les deux analyseurs ont alors un biais moyen comparable (-0,24 ppm pour le Picarro GES et -0,20 ppm pour le Caribou). Les analyses flacons n'étant pas encore disponibles après juillet 2013, il est encore impossible de vérifier si ce biais a bien disparu par rapport aux mesures flacons. Cependant, sa disparition par rapport à l'analyseur NDIR est déjà encourageante.

Pour le  $\text{CH}_4$ , l'analyseur Picarro GES montre un biais moyen de 0,4 ppb, de l'ordre de grandeur de l'incertitude de mesure et bien inférieur aux objectifs de précision de l'OMM.

Les analyses pour le Picarro GES peuvent être comparées à celles d'autres analyseurs du réseau ICOS. Des comparaisons de ce type sont présentée en Table 3.11 pour 6 analyseurs situés dans 5 stations différentes. Les biais et dispersions sont du même ordre de grandeur que pour l'analyseur d'Ivittuut. Les stations de fond, à distances de sources de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  (Mace head, Amsterdam) montrent les biais et écarts-types les plus faibles, proches de ceux d'Ivittuut. La dispersion plus importante que les précisions instrumentales connues est donc un phénomène commun à tous les analyseurs et est donc inhérent à la méthode de comparaison, en lien avec l'indépendance des systèmes de prélèvement et les problèmes de synchronisation de la comparaison.

Concernant les mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , on constate une dispersion importante, et le nombre de points de comparaison entre les mesures par flacons et les mesures corrigées par le Picarro GES (11 points de comparaison) est probablement insuffisant pour confirmer l'écart moyen assez important. En revanche, la comparaison avec les valeurs corrigées par l'analyseur NDIR montre un biais moyen d'environ -7 per meg, ce qui est inférieur aux objectifs de précision étendus de l'OMM, et correspond également à l'ordre de grandeur des biais observés par la comparaison

Station	Analyseur	Installation	Biais moyen			
			CO <sub>2</sub> ppm	N	CH <sub>4</sub> ppb	N
Mace Head (Irlande)	41	2010-01-07	-0,19±1.1	190	1,2±7,2	197
Mace Head (Irlande)	54	2011-03-18	-0,2±1.4	126	1,4±8,2	132
OPE (France)	75	2011-05-12	-0,9±5.3	77	-1,7±7,5	86
Amsterdam (TAAF)	111	2012-01-01	-0,2±0.3	119	0.2±1,7	140
Puy-de-Dôme (France)	76	2011-04-18	-0,4±1.5	82	-0.52±10.2	91
Trainou (France)	108	2013-06-07	2.5±7.2	27	6.7±18.2	30

TAB. 3.11 – Différences entre mesures flacons et mesures continues pour des analyseurs Picarro GES du réseau ICOS, pour les valeurs de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> et nombre de points de comparaison, d'après les données disponibles au 06 février 2015.

*Continuous and flasks measurements differences for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and number of available data, for different Picarro analyzers of ICOS network, from available data on 2015-02-06.*

aux gaz cibles d'intercomparaison. Il ressort cependant d'après la Figure 3.11 une période allant de fin 2010 à mi-2011 durant laquelle un biais d'environ 30 per meg a persisté. Il subsiste donc un doute sur les données de cette période. Par la suite, les mesures continues de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de cette période ne seront donc pas prises en compte.

Cette comparaison aux mesures discrètes, si elle présente des dispersions importantes probablement liées à la méthode, ne montre pas de biais important et persistant sur l'ensemble des instruments. Cependant, elle a permis d'isoler une période de plusieurs mois durant laquelle il subsiste des doutes qui restent inexplicables sur les mesures continues de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Les analyses continues de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de cette période n'ont donc pas été prises en compte pour les interprétations des variations atmosphériques présentées dans la suite de ce manuscrit.

### 3.5.2 Observations continues de la composition isotopique de la vapeur d'eau par un analyseur WS-CRDS

#### Protocole d'installation

Un analyseur WS-CRDS (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectrometer) de marque Picarro, modèle L2120-*i* a été installé en septembre 2011 dans le cadre de ce travail de thèse à la station d'Ivittuut. L'installation a été terminée le 21 septembre 2011. Par la suite, cet instrument sera désigné "Picarro vapeur". L'instrument a été installé dans la cave chauffée de la station, afin de bénéficier d'une température plus stable. L'air ambiant est échantillonné à l'aide d'un tube de prélèvement de 10 m de 3/8 pouces de diamètre de type O'Brien analytical True Tube EPS (inox 316L électropoli au chrome). Ce matériau a été choisi pour limiter les interactions entre l'intérieur du tube et la vapeur d'eau échantillonnée. L'entrée de la ligne d'air est située à environ 5 m au dessus du sol. La ligne de prélèvement est ré-

#### Analyseur WS-CRDS

Idem analyseur CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

#### Modèle

Picarro L2120-*i*

Mesure absolue

gulée en température (par pont de Wheatstone), protégée contre les précipitations et les insectes. L'instrument est équipé d'un système de calibration automatique basé sur l'utilisation d'un SDM (Standard Delivery Module) de marque Picarro, permettant de mesurer successivement deux standards d'eau liquide vaporisée, calibrés sur l'échelle VSMOW (mesurés en laboratoire à l'aide d'un spectromètre de masse). Deux standards différents sont utilisés, nommés EPB ( $-6,12 \pm 0,05 \text{ ‰}$  pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et  $-43,2 \pm 0,5 \text{ ‰}$  pour le  $\delta\text{D}$ ) et GREEN ( $-32,99 \pm 0,05 \text{ ‰}$  pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et  $-256,0 \pm 0,5 \text{ ‰}$  pour le  $\delta\text{D}$ ). La vaporisation des échantillons se fait à l'aide du vaporisateur de marque Picarro, à la température de  $140^\circ\text{C}$ . Cette vapeur est mélangée à de l'air sec (air de la pièce déshydraté avec de la DRIERITE, un dessiccant chimique remplacé tous les 1 à 2 mois). Pour ajuster le taux d'humidité auquel les mesures de standard sont effectuées, il est possible de modifier la vitesse d'introduction de l'eau liquide délivrée par le SDM. Sur la première version de l'installation, un débitmètre manuel permettait également d'ajuster le flux d'air sec, mais celui-ci a été supprimé lors de la maintenance d'octobre 2012 car il engendrait trop d'instabilités dans les mesures.

La liste complète des ajustements effectués sur cette installation au cours de la période de mesure est donnée en Table 3.13.

### Protocole de calibration et de contrôle des données

Les mesures de l'instrument doivent être corrigées de plusieurs manières : d'une part, la composition isotopique mesurée est sensible au taux d'humidité et d'autre part, la sensibilité de l'analyseur évolue au cours du temps, une calibration doit être effectuée régulièrement à partir de la mesure de standards de compositions isotopiques connues, sur une échelle internationale pour l'intercomparaison.

Pour ce qui est de la correction en fonction du taux d'humidité, ce problème a été identifié dans plusieurs autres études récentes sur ce type d'observations (Aemisegger *et al.*, 2012; Tremoy *et al.*, 2011; Steen-Larsen *et al.*, 2013; Bastrikov *et al.*, 2014). Un test a été effectué en octobre 2012, durant lequel les compositions isotopiques des deux standards utilisés sur l'instrument ont été mesurées successivement, à des taux d'humidité allant de 1000 à 17000 ppmv. On a ensuite estimé la fonction de réponse de l'instrument donnant les valeurs mesurées de compositions isotopiques pour chaque standard en fonction du taux d'humidité à partir d'une régression utilisant un polynôme de second ordre. Les résultats de ces tests sont présentés Figure 3.12 et les coefficients polynomiaux sont donnés Table 3.12. Connaissant la valeur réelle de composition isotopique de chaque standard, il est ensuite possible de corriger les valeurs mesurées d'échantillons réels d'air ambiant par l'écart estimé à partir de ce test sur les standards. On suppose les résultats de ce test stables dans le temps.

Pour corriger l'évolution de la sensibilité de l'instrument, et ajuster les mesures sur l'échelle internationale VSMOW, on mesure régulièrement les deux standards, dont la composition isotopique est connue sur cette échelle. On alterne les mesures d'air ambiant avec des mesures régulières des deux standards (chaque standard est mesuré pendant 30 minutes environ toutes

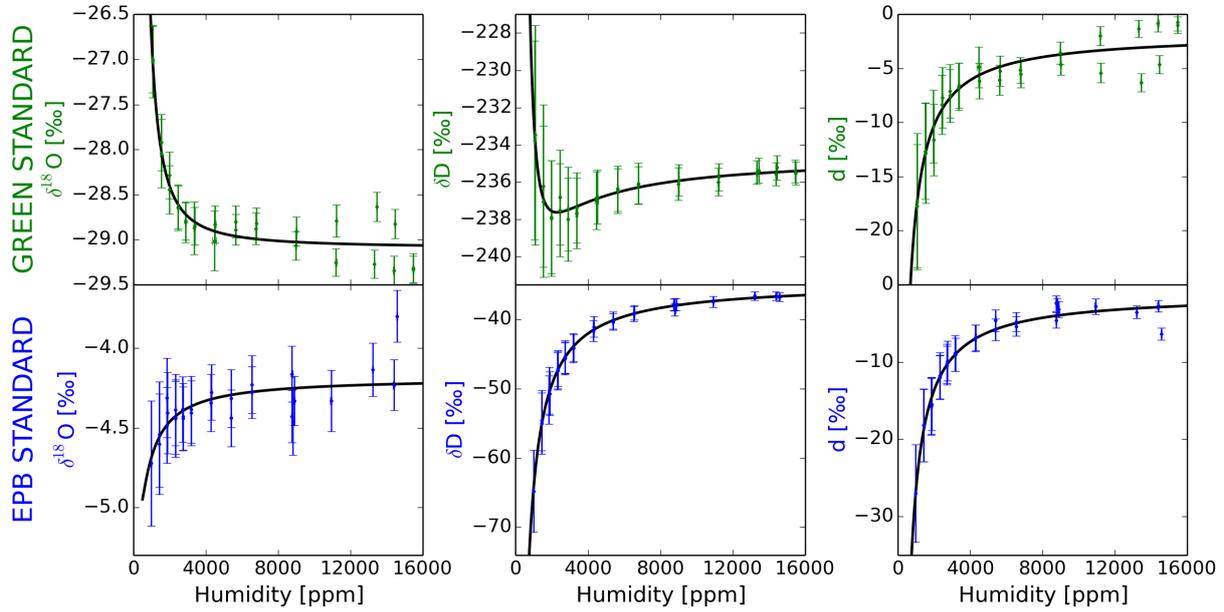


FIG. 3.12 – Composition isotopique des deux standards GREEN (haut) et EPB (bas) mesurée par le Picarro vapeur en fonction du taux d'humidité (ppm). Les points bleus et verts représentent les mesures de l'instrument, et les courbes noires présentent les régressions par un polynôme de second degré (les coefficients sont donnés Table 3.12 pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta\text{D}$ ). De gauche à droite :  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  et d-excess.

*Isotopic composition of the two standards GREEN (up) and EPB (down) measured by Picarro vapour analyzer, as a function of humidity (ppm). Blue and green dots represent the observations, and black curves the second order polynomial closest regression (coefficients are given Table 3.12 for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ). From left to right :  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  and d-excess*

Nom Isotope	GREEN		EPB	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
<i>a</i>	$188.3 \times 10^4$	$159.6 \times 10^5$	$117.2 \times 10^3$	$467.2 \times 10^2$
<i>b</i>	444.0	-13 948.0	-618.0	-29 562.9
<i>c</i>	-29.1	-234.6	-4.2	-34.7

TAB. 3.12 – Coefficients *a*, *b*, *c* des polynômes de second degré trouvés pour la sensibilité au taux d'humidité pour les deux standards mesurés (GREEN et EPB), donnant la valeur de la composition isotopique  $\delta X$  en fonction du taux d'humidité ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}}$ ) :

$$\delta X = a + \frac{b}{\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}}} + \frac{c}{(\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}})^2}$$

*a*, *b*, *c* coefficients of second order polynomial regressions for Picarro Vapour humidity sensitivity tests on GREEN and EPB standards, giving the isotopic composition value  $\delta X$  as a function of humidity ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}}$ ) :  $\delta X = a + \frac{b}{\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}}} + \frac{c}{(\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}})^2}$

les 6 à 9 heures). Pendant certaines périodes, en raison de difficultés techniques détaillées dans la section 3.5.2, seul un standard a pu être mesuré.

### Traitement des données

Les mesures de standards effectuées doivent satisfaire certains critères pour être utilisées pour la calibration de l'instrument. En effet, certaines difficultés instrumentales sur le système de calibration peuvent perturber la mesure des standards, par exemple des instabilités du flux d'air sec, ou des bulles d'air au niveau du système d'injection (SDM). Des filtres automatiques ont donc été appliqués pour ne prendre en compte que les mesures stables, et donc non perturbées. Chaque mesure de standard est moyennée durant les 20 dernières minutes de l'injection (l'injection durant 30 minutes, cela permet au système de se stabiliser et évite les effets de mémoire). L'écart-type durant ces 20 minutes ne doit pas excéder certains seuils. On ne prend pas en compte les mesures dont l'écart-type est supérieure à 1 ‰ sur le  $\delta^{18}\text{O}$  et 6 ‰ sur le  $\delta\text{D}$ . Les instabilités sont potentiellement plus grandes lorsque le taux d'humidité moyen est plus grand. Une limite empirique  $\sigma_{\text{humidité max}}$  (exprimé en ppmv) a été déterminée à partir de l'étude des instabilités habituelles. Cette limite dépend du taux d'humidité moyen durant la mesure du standard :

$$\sigma_{\text{humidité max}} = 0,043 \times \text{humidité moyenne} + 57 \quad (3.4)$$

La calibration des mesures d'air ambiant s'effectue suivant la série d'étapes suivante. Les mesures d'air ambiant effectuées durant les 5,5 min suivant une mesure de standard ne sont pas prises en compte afin d'éviter les effets de mémoire. Pour chaque mesure d'air ambiant, on recherche les deux mesures des deux standards de calibration les plus proches encadrant le point de mesure (parmi les moyennes calculées et filtrées précédemment). Si aucune mesure de standard n'a eu lieu à moins d'un jour et demi d'écart de la mesure d'air, celle-ci n'est pas prise en compte. On corrige d'abord les valeurs isotopiques des mesures de standard de la sensibilité au taux d'humidité. Pour cela, on utilise la fonction de réponse du taux d'humidité calculé pour le standard (voir section 3.5.2). Ceci permet de corriger la valeur de la composition isotopique, depuis le taux d'humidité de la mesure du standard vers le taux d'humidité de la mesure d'air. Lorsque l'on connaît toutes les valeurs des mesures de standard au même taux d'humidité que la mesure d'air ambiant, on interpole pour chaque standard les valeurs l'encadrant à l'instant du point de mesure. Une régression linéaire est ensuite effectuée pour chaque isotope ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ ) par rapport aux valeurs réelles des standards, et cette régression est appliquée aux valeurs d'air ambiant. On note  $y = a \cdot x + b$  l'équation de cette régression linéaire donnant la valeur réelle de la composition isotopique en fonction de la valeur non traitée.

Les valeurs de d-excess sont calculées à partir des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  ainsi obtenues.

### Validation des données

Pour vérifier la qualité des données, on s'intéresse d'abord à la mesure de l'humidité. En utili-

sant les données de la sonde météorologique de la station d'Ivittuut, on peut vérifier la cohérence avec les mesures du Picarro vapeur. La sonde météorologique donne des valeurs d'humidité relative et de température, que l'on peut convertir en rapport de mélange molaire de vapeur d'eau (exprimés en  $\text{mmol}_{\text{water}}/\text{mol}_{\text{dry air}}$ ). On peut donc comparer les mesures du Picarro vapeur à celles de la sonde météorologique, mais ceci ne correspond pas à une réelle calibration puisque la sonde d'humidité relative n'est pas elle-même recalibrée régulièrement (elle l'a été uniquement à l'achat, en 2007). La Figure 3.13 présente la comparaison de ces mesures entre septembre 2011 et décembre 2013. On note un rapport non linéaire entre les deux instruments. Une régression avec un polynôme du second ordre entre les deux jeux de données donne un coefficient de détermination très fort ( $R^2 = 0,97$ ). Ceci montre une très faible contamination des échantillons mesurés par le Picarro vapeur. On utilisera donc les mesures de la sonde météorologique comme mesures complémentaires d'humidité lorsque le Picarro vapeur n'en fournit pas. Pour cela, on homogénéise les données de la sonde météorologique avec celles du Picarro vapeur en utilisant l'équation de la meilleur régression issue de la comparaison, ce qui rend ces mesures directement comparables. Les mesures d'humidité présentées par la suite sont une moyenne entre les mesures des deux instruments.

Concernant les mesures de composition isotopiques de la vapeur d'eau, on peut évaluer les

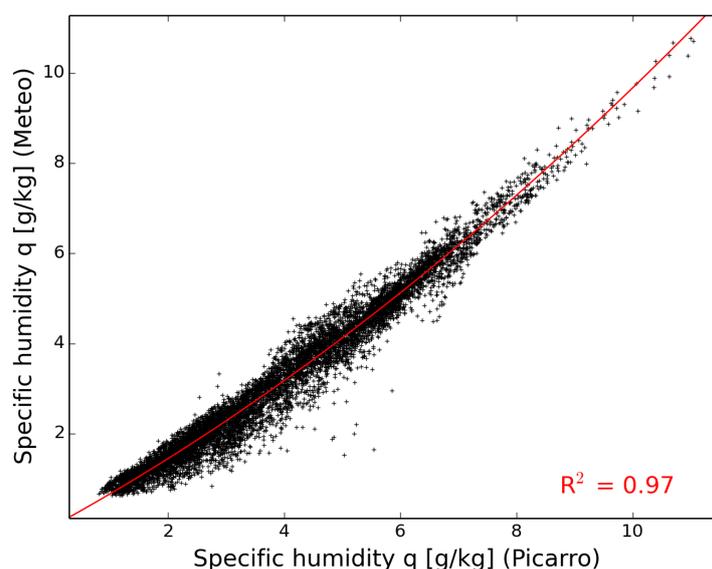


FIG. 3.13 – Comparaison du rapport de l'humidité spécifique mesurée par la station météorologique (dérivée de la température et de l'humidité relative mesurés par une sonde Vaisala HMP155) et par l'analyseur Picarro vapeur. La courbe rouge représente la régression utilisant un polynôme du second degré.

*Comparison of specific humidity measured by meteorological station (derived from temperature and relative humidity) and Picarro vapour analyzer. Red curve represents the second order polynomial regression.*

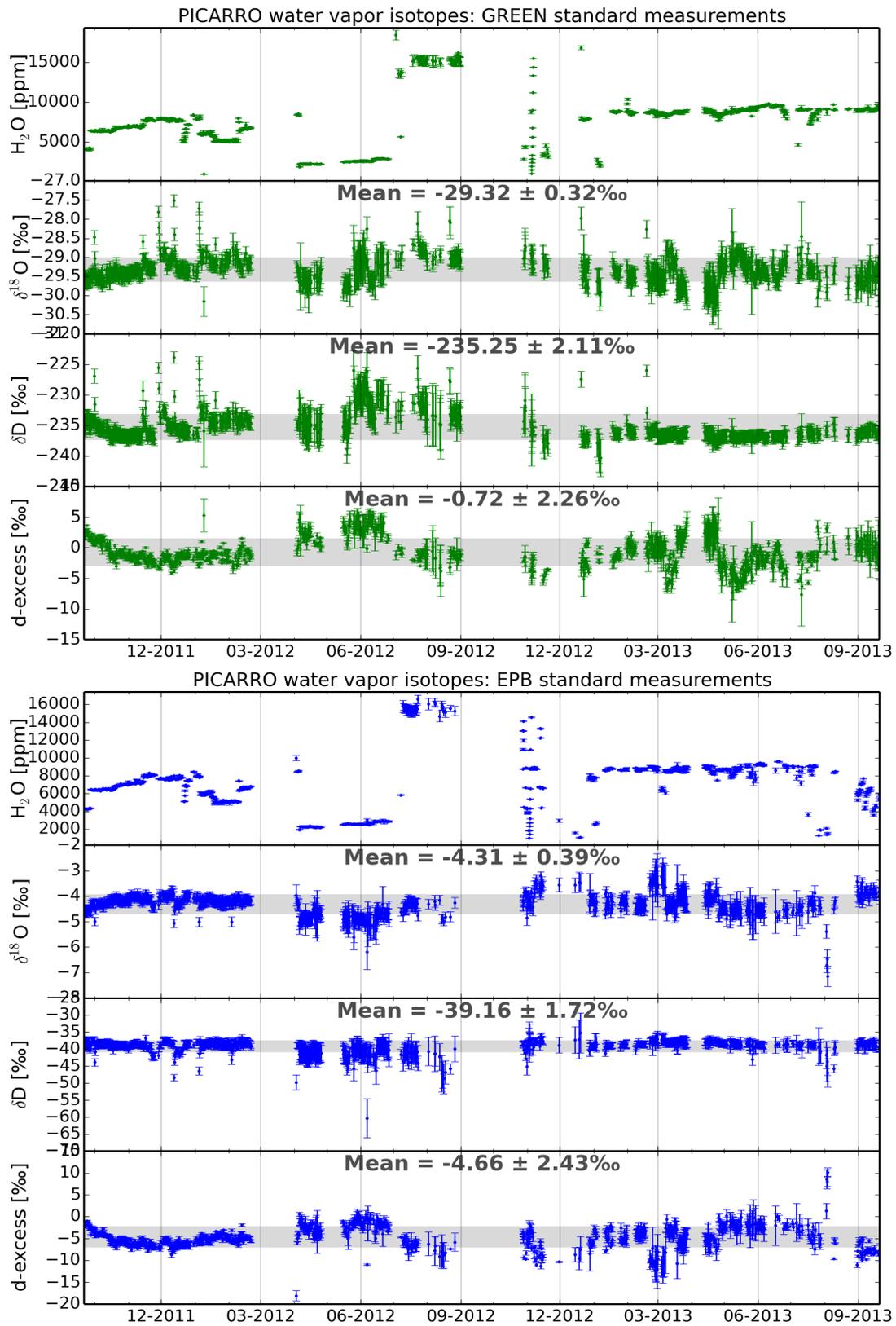


FIG. 3.14 – Évolution des mesures des standards GREEN (a) et EPB (b) par le Picarro vapeur. *Evolution of GREEN (a) and EPB (b) standards measurements by Picarro vapour analyzer.*

temps caractéristiques d'évolution de la sensibilité de l'instrument en s'appuyant sur l'ensemble des mesures de standard qui ont été faites par l'instrument. La figure 3.14 montre l'évolution de l'ensemble des mesures des deux standards EPB et GREEN, corrigées à un taux d'humidité constant fixé arbitrairement à 10000 ppmv pour la comparaison entre les différentes mesures. On remarque qu'il existe un bruit de mesures, ainsi que des variations lentes, à des temps caractéristiques de l'ordre de quelques semaines. La fréquence des calibrations (toutes les 6 à 9 heures) est donc suffisante pour corriger ces dernières variations.

Finalement, la répétabilité des mesures de standard nous donne une estimation de la stabilité de l'instrument. L'écart-type est comparable sur les deux standards : 0,3 et 0,4 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$  ; 2,2 et 1,7 ‰ pour le  $\delta\text{D}$ . On estime donc la précision des mesures à 0,4 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ , 2,2 ‰ pour le  $\delta\text{D}$ , et par conséquent à 3,9 ‰ pour le d-excess.

Ces estimations de précisions sont du même ordre de grandeur que les précisions obtenues classiquement avec des instruments similaires. Avec un système d'injection de standards liquides vaporisés, Aemisegger *et al.* (2012) a obtenu par comparaison de deux analyseurs, des précisions de 2,3 ‰ et 0,5 ‰ pour le  $\delta\text{D}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$ . Nos précisions sont moins bonnes que celles obtenues à NEEM ou en Islande avec un système de calibration différent par Steen-Larsen *et al.* (2013, 2015) pour des corrections de la déviation effectuées toutes les 100 minutes (1,4 ‰ et 0,23 ‰ pour le  $\delta\text{D}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  soit 2,3 ‰ pour le d-excess), mais meilleures que lorsque ces corrections sont effectuées toutes les 12 heures (5,4 ‰ et 0,9 ‰ pour le  $\delta\text{D}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  soit 9 ‰ pour le d-excess). Avec le même type de système de calibration, Steen-Larsen *et al.* (2014b) obtient encore de meilleures précisions aux Bermudes (1,4 ‰ et 0,23 ‰ pour le  $\delta\text{D}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  soit 2,3 ‰ pour le d-excess).

### Difficultés techniques et adaptations du système

La Tableau 3.13 recense l'ensemble des difficultés expérimentales rencontrées sur l'instrument, et les solutions qui ont été appliquées. En 2014, plusieurs pannes ont été à l'origine de très longues périodes sans données. Les données de l'année 2014 ne seront pas présentées dans cette étude en raison de leur très faible couverture. Du 21 septembre 2011 au 31 décembre 2013, l'ensemble des données validées de composition isotopique de l'eau couvre 58% des jours de cette période. Les mesures de vapeur d'eau uniquement couvrent 67% des jours de cette même période, puisque ces données ne sont pas invalidées par des problèmes de calibration.

Les principaux défauts révélés par ce système concernent le système d'injection des standards de calibration. D'une part, il est difficile d'avoir un flux très stable d'eau liquide sans être perturbé par des bulles d'air. Le remplacement des seringues du SDM a cependant limité ce problème. En revanche, les aiguilles introduisant le flux d'eau liquide à l'intérieur du vaporisateur ont été plusieurs fois bouchées, ce qui a également perturbé les calibrations. D'autre part, des limites ont été observées pour l'introduction d'air sec auquel est mélangée l'eau liquide vaporisée. Dans un premier temps, le débit d'air sec était rendu instable par l'utilisation d'un débitmètre manuel lui-même instable. Des pannes de la pompe d'injection de cet air sec ont également rendu les calibrations impossibles pendant une longue période. La pompe originelle incluse dans le SDM a

Début	Fin	Problème rencontré	Solution	Conséquence
12-11-2011	06-02-2012	Entrée d'air détruite par le vent	Remplacement, séchage de la ligne d'air	Pas de mesure d'air ambiant
06-02-2012	01-04-2012	Saturation en eau du système de calibration	Séchage du système de calibration	Pas de calibration
07-2012	21-02-2013	Fuite sur une seringue du SDM	Calibration avec un seul standard	Mesures de standards instables
01-09-2012	9-11-2012	Fuite sur les 2 seringues du SDM	Nettoyage des seringues	Pas de calibration
29-03-2013	12-04-2013	Fuite sur le système d'assèchement d'air	Remplacement de la DRIERITE	Pas de calibration
01-2014	06-2014	Panne pompe entrée d'air sec SDM	Remplacement de la pompe (modèle plus récent)	Pas de calibration
06-2014	09-2014	Aiguille d'injection du vaporiseur bouchée	Remplacement	Calibration avec un seul standard
06-2014	09-2014	Panne internet	-	Pas de contrôle de l'instrument
Date	Adaptation		Conséquence	
25-10-2012	Remplacement du régulateur de débit réglable par un réducteur fixe		Calibrations plus stables	
21-02-2013	Remplacement des seringues céramiques du SDM par des seringues en verre		Moins de fuites, calibrations plus stables	

TAB. 3.13 – Liste des difficultés instrumentales rencontrées par le Picarro vapeur, et adaptations du système

*List of technical difficulties encountered on Picarro vapour analyzer, and of system adaptations*

dû être remplacée par un modèle plus performant. La limitation principale de ce dispositif vient surtout du système d'assèchement chimique de l'air. En effet, l'air sec produit par la DRIERITE contient trop d'eau rémanente (une centaine de ppmv), ce qui perturbe fortement les mesures à basse humidité (<2000 ppmv). Cet effet est identifiable sur les expériences de fonction de réponse à l'humidité en figure 3.12. Un système utilisant de l'air sec en bouteilles (qui peut être du N<sub>2</sub> ou un gaz de composition atmosphérique) permettrait de s'affranchir de cette humidité résiduelle, ainsi que des défaillances de la pompe d'injection et de limiter les déviations à basse humidité. Des tests de ce type ont été effectués par Bastrikov *et al.* (2014) sur un analyseur installé à Kourouka (ouest de la Sibérie), montrant une atténuation significative de ces déviations. Lors de la mission de maintenance d'avril 2014, il a été tenté de mettre en place un système de ce type sur l'analyseur d'Ivittuut, mais ceci n'a pas fonctionné en raison de problèmes logiciels sur un contrôleur de flux d'air piloté par ordinateur. Pour notre site de mesure, les humidités très basses (<2000 ppmv) ne sont cependant pas très fréquentes (seulement quelques jours en hiver), ce qui a limité l'impact de ce problème.

Pendant la période d'avril à juin 2012, les calibrations ont été réalisées à une humidité inférieure à 3000 ppmv. L'écart-type sur l'ensemble des mesures de standards de cette période est plus important que lorsque les calibrations sont effectuées à une humidité plus élevée. De plus, la correction d'humidité a probablement introduit un biais faible mais significatif sur les valeurs de d-excess (+3 à 4 ‰), sous-estimant d'autant les valeurs de d-excess sur les mesures d'air ambiant durant cette période.

### Résumé des performances du Picarro vapeur

Précision : 0,4 ‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ , 2,2 ‰ pour le  $\delta\text{D}$ , 3,9 ‰ pour le d-excess

Précision moins bonne pour des taux d'humidité <2000 ppmv

Amélioration principale à envisager : injection d'air sec en bouteilles pour le système de calibration

## 3.6 Traitement des données : lissage des séries temporelles et extraction des tendances

Afin d'isoler les variations de courte échelle de temps (cycle diurne et variabilité synoptique), on a effectué un lissage des différentes séries temporelles (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO, humidité spécifique,  $\delta\text{D}$  et d-excess de la vapeur d'eau, et données météorologiques). Pour cela, on a utilisé le programme de régression CCGvu, initialement développé par la NOAA pour l'analyse des séries temporelles de CO<sub>2</sub> (Thoning *et al.*, 1989). Ce programme effectue tout d'abord une régression de la série de données à partir de la combinaison d'une fonction polynomiale, représentant les variations à long terme, et d'une fonction harmonique, représentant les variations saisonnières. Le nombre de termes polynomiaux et harmoniques peut être choisi par l'utilisateur.

Ici, nous avons choisi d'utiliser un polynôme de troisième degré, et 4 termes harmoniques. Une fois la régression appliquée, une combinaison de filtres passe-haut et passe-bas est appliquée, afin d'isoler respectivement les variations sub-annuelles et inter-annuelles. Afin d'éviter les erreurs de l'algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT) dues à la répartition inégale des points de mesure, une interpolation linéaire est appliquée entre les points de mesure permettant de rééchantillonner régulièrement les intervalles de mesure. Des points de mesure de valeur nulle sont également ajoutés à chaque extrémité de la série de données afin d'avoir un nombre de point égale à une puissance de 2. Les périodes caractéristiques de coupure des filtres passe-haut et passe-bas sont déterminées par l'utilisateur. On a choisi ici de prendre 667 jours pour le filtre passe-bas, et 80 ou 120 jours pour le filtre passe-haut, en fonction des lissages voulus.

Les différentes séries temporelles obtenues sont les suivantes :

- Courbe lissée : somme de la régression et du filtre passe-haut appliqué sur les résidus.
- Courbe de tendance : somme de la partie polynomiale de la régression et du filtre passe-bas appliqué sur les résidus.
- Cycle saisonnier auquel la tendance a été enlevée : soustraction de la tendance à la courbe lissée.
- Amplitude saisonnière année par année : différence entre le maximum et le minimum du cycle saisonnier auquel la tendance a été enlevée.
- Taux de croissance : dérivée de la courbe de tendance.
- Cycle saisonnier moyen : composante harmonique de la régression.

Pour les mesures de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CH}_4$ , de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et d'APO, afin de maximiser l'information, le calcul a été effectué en fusionnant l'ensemble des observations par prélèvements de flacons et les observations continues des différents instruments. Lorsque plusieurs points de mesure sont disponibles au même instant pour une même espèce, on utilise la moyenne de toutes les observations disponibles.

## 3.7 Conclusions

Les dispositifs instrumentaux de mesures de la composition atmosphérique mis en place à Ivittuut ont permis de mettre en évidence plusieurs difficultés.

Les dérives des mesures de gaz cible sur plusieurs années, identifiées par exemple pour l'analyseur NDIR de  $\text{CO}_2$ , mettent en évidence les difficultés de stockage à long terme de gaz de calibration et de contrôle. Il serait utile d'analyser une nouvelle fois en laboratoire l'ensemble des gaz de calibration et de contrôle après leur utilisation sur site, afin de pouvoir corriger leur évolution de manière progressive. Il est donc nécessaire de veiller à ne pas vider totalement ces cylindres.

D'autre part, l'éloignement et l'inaccessibilité du site de mesure limitent les possibilités de maintenance et d'acheminement de matériel. La robustesse des instruments et de l'ensemble des

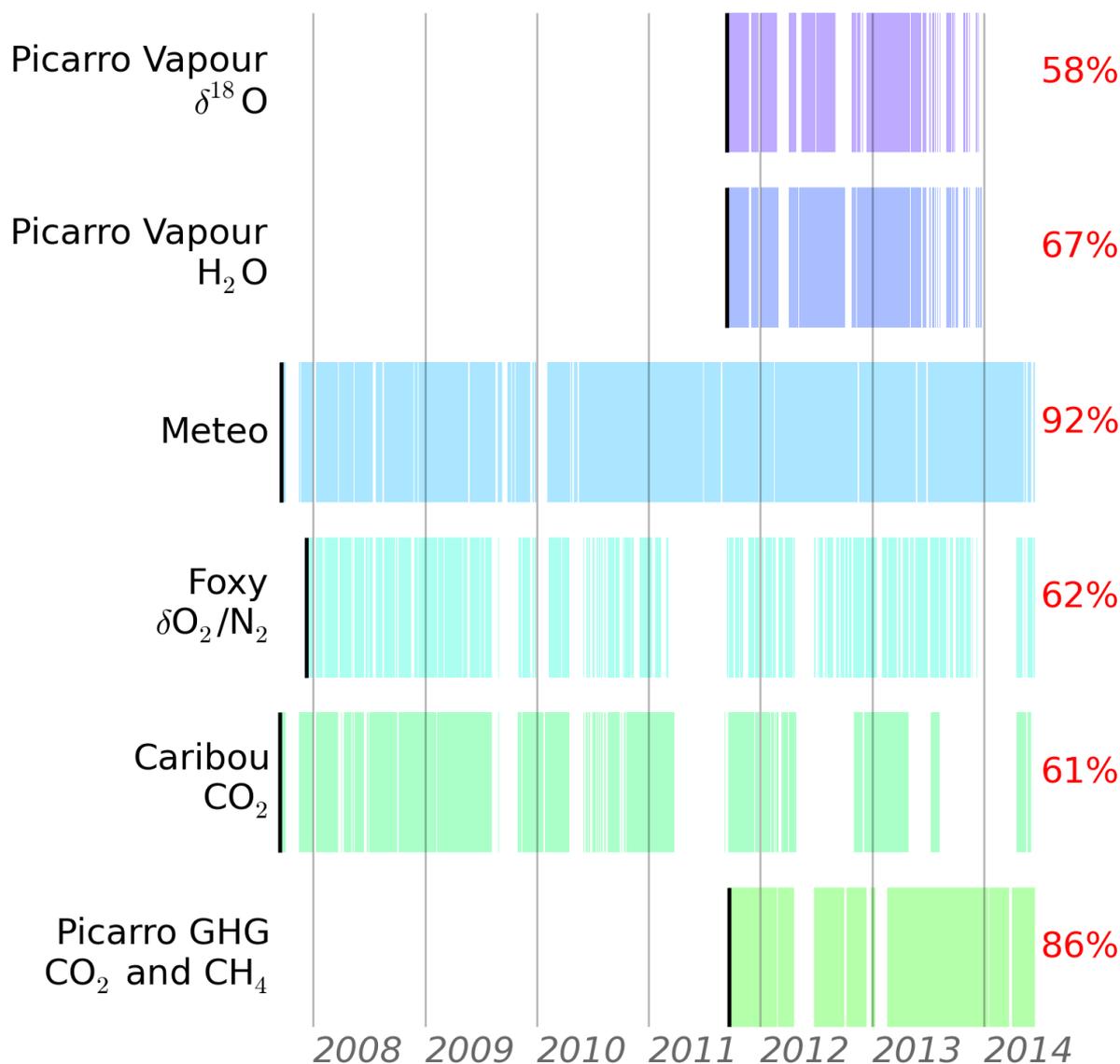


FIG. 3.15 – Périodes de fonctionnement des différents instruments de la station d'Ivittuut. Les périodes colorées représentent les jours où des données ont été acquises. Les périodes blanches représentent les jours sans données. Les traits noirs verticaux représentent le premier jour où des observations sont disponibles, et le pourcentage de jours où des observations sont disponibles est écrit en rouge pour chaque instrument (à droite).

*performances of Ivittuut instruments since 2007. The colored and white periods respectively represent the days when observations are available and the days without any observation. The black vertical lines represent the first available observation of the instrument, and the percentage of days when observations are available is indicated for each instrument on the right side of the chart, in red.*

équipements doit donc être un critère important, qui doit s'accompagner de possibilités de remplacement ou de réparation rapide des éléments défectueux. À ce titre, le système de calibration de l'analyseur de composition isotopique de la vapeur d'eau s'est par exemple révélé très sensible, notamment au niveau des parties mécaniques (seringues d'injection d'eau et pompe d'injection d'air sec) et des aiguilles d'injection des standards liquides dans le vaporiseur. L'utilisation du système d'assèchement de l'air utilisant du dessiccant chimique pour la calibration était également à ses limites dans ce type d'environnement et ne semble pas pouvoir être appliqué à des latitudes plus élevées ou en altitude.

Pour le contrôle qualité des données, il est utile d'avoir des mesures fréquentes d'échantillons cibles indépendants de la calibration. À ce titre, le système d'injection d'échantillons liquides de l'analyseur de composition isotopique de la vapeur d'eau ne permet pas ce type de mesure de contrôle (le SDM n'ayant que deux seringues d'injection). De même, l'analyseur de  $\delta O_2/N_2$  bénéficierait grandement d'une analyse de routine d'un gaz cible sur une séquence de mesure courte mais fréquente (de l'ordre d'une mesure d'environ 3 injections tous les jours) afin d'identifier des dérives éventuelles systématiquement sans recourir aux mesures flacons peu fréquentes et dont la comparaison est moins évidente. Ceci ne demanderait pas d'adaptation instrumentale particulière mais nécessiterait l'acheminement de plus de gaz (ce qui amènerait des problèmes logistiques, l'analyseur nécessitant actuellement l'expédition d'environ 8 cylindres de gaz de référence par an).

Enfin, il pourrait être utile d'ajouter aux protocoles expérimentaux des analyseurs de gaz à effet de serre et du dioxygène, une possibilité de tester l'absence de contaminations dans les lignes d'air ambiant. En effet, les gaz de concentrations connues contenus dans des cylindres haute pression n'empruntent pas exactement les mêmes circuits que l'air ambiant, et ne traversent ni les systèmes de pompes, ni les pièges à froid lorsqu'ils sont mesurés. Pour cela, on pourrait imaginer injecter ces gaz au niveau de l'entrée d'air ambiant, ou au moins avant les systèmes de pompes et de piège à froid.

Malgré ces difficultés, un ensemble d'observations de gaz à effet de serre et de composition isotopique de l'eau a été acquis sur le site d'Ivittuut. Ces observations ont été validées et leurs précisions ont été évaluées. Elles sont calibrées sur une échelle de référence internationale, ce qui permet leur intercomparaison avec d'autres jeux de données. Le pourcentage de données validées est représenté pour chaque instrument en Figure 3.15. Les périodes colorées correspondent aux jours où des observations sont validées. Les zones blanches correspondent aux périodes sans observation, et le pourcentage de jours couverts depuis la première acquisition (ligne noire verticale) est noté pour chaque instrument. Ces mesures ayant une haute précision, les signaux mesurés sont donc représentatifs des signaux atmosphériques réels, et les quantités mesurées seront donc physiquement interprétables, ce qui constituera la suite du travail présenté dans ce manuscrit. Les différents paramètres mesurés peuvent être interprétés de manière isolée ou dans leur ensemble.

Des informations à plus grande échelle seront utiles pour interpréter les processus physiques et les cycles biogéochimiques contrôlant les observations d'Ivittuut. Pour cela, on utilisera d'une part des données d'observations complémentaires, issues d'autres sites de l'Atlantique Nord afin de les comparer avec celles d'Ivittuut et d'inscrire ces dernières dans un contexte spatial plus large. L'annexe G décrit les différents jeux de données provenant de sites complémentaires qui ont été utilisés dans cette étude. La carte des sites d'observations utilisés est en particulier donnée en Figure G.1. D'autres part, on utilisera un ensemble d'outils de modélisation. Le prochain chapitre présentera l'ensemble des simulations exploitées dans cette étude.

## Chapitre 4

# Modélisation de la composition et du transport atmosphériques

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Modèles de circulation régionale ou générale de l’atmosphère . . . .</b>	<b>110</b>
4.1.1	AGCMs simulant les isotopes de l’eau . . . . .	110
4.1.2	Modèles de circulation atmosphérique régional (RCM) . . . . .	112
<b>4.2</b>	<b>Modélisation lagrangienne de la dispersion atmosphérique . . . . .</b>	<b>113</b>
4.2.1	Transport d’air sec . . . . .	114
4.2.2	Transport d’air humide . . . . .	116
<b>4.3</b>	<b>Transport atmosphérique appliqué à des flux de surface océan-atmosphère . . . . .</b>	<b>118</b>
4.3.1	Modélisation couplée physique-biogéochimique de l’océan . . . . .	118
4.3.2	Transport de gaz appliqué aux flux océan-atmosphère . . . . .	119
<b>4.4</b>	<b>Modélisation des concentrations atmosphériques de CH<sub>4</sub> . . . . .</b>	<b>120</b>
4.4.1	Modélisation inverse du CH <sub>4</sub> avec un AGCM . . . . .	120
4.4.2	RCM simulant le transport de CH <sub>4</sub> . . . . .	120
<b>4.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>122</b>

---

POUR L'ANALYSE DES OBSERVATIONS acquises à Ivittuut et dans un ensemble de stations décrites en Annexe G, un ensemble d'outils de modélisation a été exploité, dont la description fait l'objet de ce chapitre. J'ai personnellement conduit les simulations de transport atmosphérique lagrangien (Section 4.2) dans le cadre de cette thèse. Les autres jeux de données ont été obtenus à partir de simulations déjà existantes, ou réalisées par des collaborateurs. Ce chapitre présente l'ensemble des modèles utilisés dans cette étude : les modèles de circulation régionale ou globale de l'atmosphère (Section 4.1), le modèle de transport atmosphérique Flexpart (Section 4.2), la modélisation du transport atmosphérique appliqué à des flux de surface océan-atmosphère (Section 4.3) et la modélisation du transport atmosphérique de sources de  $\text{CH}_4$  issues d'inventaires (Section 4.4.2).

## 4.1 Modèles de circulation régionale ou générale de l'atmosphère

### 4.1.1 Modèles de circulation atmosphérique globale (AGCM) incluant les isotopes de l'eau

On utilise les sorties de deux modèles de circulation atmosphérique globale capables de simuler les isotopes de l'eau, LMDz-iso et ECHAM5-wiso. Ces modèles nous donnant accès aux variations de la composition isotopique de la vapeur d'eau ou des précipitations dans un contexte spatio-temporel plus large que nos observations, permettant de connaître la représentativité spatiale des observations. D'autre part, ces simulations permettent de mettre en relation les circulations synoptiques à grande échelle avec la composition isotopique de l'eau. La principale difficulté inhérente à l'utilisation de ces modèles provient de leur faible résolution spatiale, qui limite leurs capacités de reproduction des processus réels. Ces sorties de modèles peuvent enfin être comparées à nos observations afin de tester la capacité des modèles à reproduire les signaux observés.

Les simulations utilisées dans ce travail ont été contraintes par la situation météorologique (par les vents pour les deux modèles et par la température seulement dans le cas du modèle ECHAM5-wiso). En revanche, les cycles hydrologiques et la composition isotopique de l'eau sont modélisés librement par la physique des modèles. Dans ces modèles, la composition isotopique de l'eau est simulée en introduisant un cycle de l'eau spécifique pour les différents isotopes stables ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , HDO, HTO). Le transport de chacun de ces isotopes est simulé de manière passive, c'est-à-dire sans fractionnement, et les variations de la composition isotopique sont produites par des processus de fractionnement à l'équilibre ou cinétiques ayant lieu lors des changements de phase (évaporation, fusion, sublimation, condensation liquide ou solide).

#### Le modèle LMDz-iso

La version du modèle LMDZ4 (Hourdin *et al.*, 2006) simulant les isotopes de l'eau, LMDz-iso, a été développée au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) par Risi *et al.* (2010).

Le modèle a une résolution horizontale uniforme de  $3,75^\circ$  en longitude et  $2,5^\circ$  en latitude, ainsi que 19 niveaux verticaux. Les simulations utilisées ici prennent en compte des observations mensuelles de température de surface de l'océan (SST, *Sea Surface Temperature*) et d'étendue de glace de mer ; elles sont contraintes par les champs de vent à 3 dimensions à 6 heures de résolution temporelle issus des réanalyses de l'ECMWF (Dee *et al.*, 2011; Rabier *et al.*, 2000). Ces champs de vent assurent une variabilité réaliste à l'échelle synoptique et à long terme. Selon la période de simulation, on utilise différents jeux de données : avant 2002, on utilise les réanalyses ERA-40 de l'ECMWF, et après 2002, les analyses opérationnelles de l'ECMWF. Aucune discontinuité n'a été observée en lien avec ce basculement d'un jeu de donnée à l'autre (Risi *et al.*, 2010).

Les coordonnées des points de grilles qui seront données par la suite pour ce modèle correspondent au bord ouest pour les longitudes, et au centre des cellules pour les latitudes. Étant donné la résolution horizontale assez faible du modèle, la meilleure représentation d'un point n'est pas nécessairement donnée par le point de grille dans lequel se situe le point. Dans le cas de la station d'Ivittuut, située sur le continent mais à proximité de la mer du Labrador et de la calotte glaciaire, deux points de grilles différents ont été étudiés, l'un étant principalement terrestre et l'autre principalement marin. Le point de grille terrestre, situé à  $62,11^\circ\text{N}$  ;  $48,75^\circ\text{O}$ , essentiellement localisé sur la calotte glaciaire, est le plus proche de la station. Le point de grille marin, est lui situé sur la mer du Labrador à  $62,11^\circ\text{N}$  ;  $52,5^\circ\text{O}$ .

Des données de ce modèle ont été utilisées sur la période 1961-2009 à une résolution mensuelle, et de septembre 2011 à décembre 2012 à une résolution journalière. Des tests de sensibilité à la microphysique des nuages ont été réalisés sur la période du mois de juillet 2012 pour tester les paramétrisations du modèle durant un événement extrême (voir Section 6.3).

### **Le modèle ECHAM5-wiso**

Tout comme LMDz-iso, le modèle ECHAM5-wiso (Werner *et al.*, 2011) est la version du modèle ECHAM5 (Roeckner *et al.*, 2006) prenant en compte les isotopes de l'eau. La simulation utilisée ici a été réalisée à la résolution spectrale T63, ce qui correspond à une résolution horizontale de  $1,9^\circ$  par  $1,9^\circ$ , et une résolution verticale de 31 niveaux. La résolution horizontale est donc plus fine que celle du modèle LMDz-iso. Les analyses de l'ECMWF sont également utilisées pour contraindre la variabilité synoptique et à long terme, en s'appuyant sur la pression, la température, la divergence et la vorticité (Rast *et al.*, 2013). La contrainte imposée au modèle est donc plus forte que dans le cas de LMDz-iso par l'utilisation unique de la température.

Pour comparer les simulations du modèle ECHAM5-wiso aux observations d'Ivittuut, le point de grille  $60,62^\circ\text{N}$  ;  $48,75^\circ\text{O}$  a été utilisé. Ici, les coordonnées représentent le centre du point de grille.

### 4.1.2 Modèles de circulation atmosphérique régional (RCM)

Dans le but de résoudre plus finement des processus à fine échelle, il est courant d'utiliser des modèles de résolution spatiale plus élevée que les modèles globaux. Pour des raisons de capacités de calculs, ces modèles haute résolution ne peuvent être appliqués que sur des régions localisées du globe. On a utilisé deux modèles régionaux différents dans cette étude. Le premier modèle, MAR, à très haute résolution a été développé spécifiquement pour le Groenland, il nous permet d'analyser précisément la situation météorologique au Groenland, notamment de connaître plus précisément les lieux et instants auxquels des précipitations ont eu lieu. Le deuxième modèle, CHRM, dont la résolution est moins fine, permet cependant de quantifier l'importance relative de différentes sources d'humidité par une méthode de marquage de l'eau.

#### Modèle MAR développé pour le Groenland

Le modèle régional de circulation atmosphérique MAR (Modèle Atmosphérique Régional) a été développé spécifiquement pour simuler le bilan de masse de la calotte Groenlandaise (Fettweis *et al.*, 2011). Ce modèle est forcé par les données météorologiques de l'ECMWF et prend en compte un domaine couvrant la totalité du Groenland. Il n'est actuellement pas équipé de la simulation de la composition isotopique de l'eau. Dans cette étude, des sorties journalières de ce modèle ont été utilisées pour analyser un ensemble de paramètres météorologiques. Les simulations utilisées ont été effectuées à partir de la version 3.2 du modèle MAR forcé par les réanalyses ERA-Interim (Dee *et al.*, 2011) pour la période 1979-2013, et les réanalyses ERA-40 pour la période 1957-1978. Les champs météorologiques sont initialisés à partir des données ECWMF au début de la simulation (en septembre 1957), et ces données sont utilisées pour forcer les conditions limites horizontales du domaines avec la température, l'humidité spécifique et le vent. On utilise également les champs de vent à 6 h de résolution pour contraindre les limites supérieures (tropopause) du domaine, ainsi que les données de température de surface de l'océan (SST) et d'étendue de la glace de mer. Le domaine couvre une surface de 2000 km par 3500 km, centré sur le Groenland, avec une résolution horizontale de 25 km et 23 niveaux verticaux allant de 3 m à 15 km dont 7 niveaux en dessous de 100 m. Les champs météorologiques issus de ce modèle durant l'année 2012 ont été utilisées dans une analyse spécifique d'un événement météorologique exceptionnel (voir section 6.3).

#### Modèle régional CHRM avec étiquetage de l'eau

Pour l'interprétation des observations de composition isotopique de la vapeur d'eau, on s'appuie également sur un modèle de circulation atmosphérique régionale, Climat High Resolution Model (CHRM, Sodemann & Stohl, 2009) simulant le transport de l'eau en donnant une étiquette à l'eau transportée en fonction de son lieu d'évaporation (méthode dite de *water tagging*). Ce modèle a également été utilisé pour simuler le climat aux moyennes latitudes (Vidale *et al.*, 2003), et ne contient pas d'ajustements spécifiques pour les hautes latitudes. La configuration

utilisée est similaire à celle de Sodemann & Stohl (2013). Le modèle a été utilisé sur un domaine couvrant en grande partie l'Atlantique Nord, le Groenland et l'Europe, à une résolution horizontale de  $0,5^\circ$  par  $0,5^\circ$  et 40 niveaux verticaux. Les traceurs ont été initialisés selon des bandes latitudinales de  $10^\circ$  au dessus de l'Atlantique Nord, depuis les continents, et depuis les 4 bords du domaine. La simulation est contrainte par les réanalyses atmosphériques de l'ECMWF à une résolution spectrale T799 et 91 niveaux verticaux, interpolés sur une grille horizontale de  $1^\circ$  par  $1^\circ$ . Ce modèle a été utilisé sur une période de deux semaines durant l'été 2012.

### **Deux modèles globaux simulant les isotopes de l'eau**

#### **LMDz-iso**

Résolution :  $3,75^\circ$  longitude x  $2,5^\circ$  latitude, 19 niveaux verticaux  
Couplage : observations mensuelles de SST et d'étendue de glace de mer ; champs de vent à 3 dimensions (données ECMWF)

#### **ECHAM5-wiso**

Résolution spectrale T63 :  $1,9 \times 1,9^\circ$ , 31 niveaux verticaux  
Couplage : pression, température, divergence et vorticité (données ECMWF)

### **Un modèle régional : MAR**

Résolution :  $25 \times 25$  km, 23 niveaux verticaux de 3 m à 15 km  
Couplage : température, vent, humidité spécifique à l'initialisation de la simulation ECMWF, puis aux limites horizontales du domaine ; champs de vent à la limite supérieur, SST et étendue de la glace de mer.

### **Un modèle régional avec *water tagging* : CHRM**

Résolution :  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ , 40 niveaux verticaux  
Possibilité d'étiquetage de la vapeur d'eau, pour quantifier l'influence relative des différentes sources d'humidité.

## 4.2 Modélisation lagrangienne de la dispersion atmosphérique

J'ai effectué un travail de modélisation du transport atmosphérique, à partir du modèle Lagrangien de dispersion de particules atmosphériques Flexpart (Stohl *et al.*, 2005). L'utilisation de ce modèle a pour but de documenter les régions ayant potentiellement influencé les masses d'air observées, avant qu'elles n'atteignent la station, et de tenter de relier des gammes de compositions atmosphériques à leurs zones d'influences. Il est également possible, pour le cas du transport de l'humidité, d'identifier les zones dans lesquelles les masses d'air ont été chargées en humidité, et donc d'identifier les conditions d'évaporation de l'eau.

Le modèle Flexpart simule des trajectoires de particules, non pas au sens de molécule, mais de masses d'air. Les trajectoires sont simulées en s'appuyant sur les champs de vents issus de réanalyses atmosphériques. La dispersion est prise en compte par la multiplicité des particules

simulées et les fluctuations stochastiques (obtenues par la résolution des équations de Langevin, d'après Stohl & Thomson (1999)) superposées aux champs de vent permettant de diversifier ces trajectoires. Ces fluctuations stochastiques permettent de représenter le transport à l'intérieur de tourbillons turbulents (*turbulent eddies*), qui ne sont pas résolus par les champs de vent à grande échelle. Les cellules convectives ne sont pas non plus résolues par les données météorologiques à grande échelle. Pour simuler le transport convectif à des échelles plus fines que les grilles de ces données, un schéma convectif a été développé par Emanuel & Živković Rothman (1999) et implémenté dans le modèle par Seibert (2001).

Les trajectoires peuvent être calculées en temps positif ou négatif (appelées dans ce cas "rétro-trajectoires"). Dans le premier cas, les particules sont émises en un point et on calcule leur propagation. Cela peut être utile lorsqu'on veut connaître la propagation d'un polluant émis dans une zone précise. Dans le second cas, le temps étant inversé, cela revient à calculer des trajectoires de particules arrivant en un point donné. Ce cas peut être utile quand on veut étudier l'origine des masses d'air influant sur la composition atmosphérique d'un point donné. C'est le deuxième cas qui a été appliqué dans cette étude.

Dans notre cas d'étude, nous avons effectué des calculs de transport atmosphérique dit "d'air sec" pour ce qui est en lien avec l'analyse de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , ainsi que des calculs de transport atmosphérique dit "d'air humide", pour l'interprétation des observations de composition isotopique de l'eau. Ces deux types de simulations sont décrits séparément dans les deux sections suivantes.

#### 4.2.1 Transport d'air sec

##### Calcul des trajectoires de masses d'air

Des rétro-trajectoires ont été effectuées en utilisant le modèle Flexpart version 8.2.3. Les calculs se basent sur les données météorologiques de l'ECMWF version ERA-interim à une résolution horizontale de  $1^\circ$  par  $1^\circ$ , avec 60 niveaux verticaux et à une résolution temporelle de 3 h. Pour cette simulation, les particules sont émises dans une boîte 3 dimensions dont les coordonnées représentant la station d'Ivittuut sont : de  $61,00$  à  $61,40^\circ\text{N}$ , de  $-48,90$  à  $-47,80^\circ\text{E}$ , de  $0$  à  $500$  m au dessus du niveau de la mer.

Les sorties du modèle donnent la position (coordonnées horizontale et altitude) de chaque particule à chaque pas de temps de sortie (ici toutes les 3 h), ainsi qu'une série de paramètres au niveau de la particule (altitude du sol, hauteurs de la couche limite et de la tropopause à la verticale de la particule ; instant où la particule a été émise ; vorticité potentielle, humidité spécifique, densité et température à l'emplacement de la particule). Ces calculs ont été effectués sur la période 1993-2013, afin d'avoir une climatologie des empreintes et de documenter les variations durant la période de mesures. La hauteur de la couche limite est recalculée par le modèle (Stohl *et al.*, 2005), afin de résoudre des variations spatiales et temporelles de hauteur qui ne sont pas résolues par une simple interpolation des données météorologiques.

### Calcul d'une empreinte

Afin de connaître les zones pouvant potentiellement influencer les masses d'air analysées dans notre station, on calcule une "empreinte" à partir des rétro-trajectoires obtenues. Cette empreinte est calculée sur une grille horizontale de  $1^\circ$  par  $1^\circ$ , suivant la méthode décrite par Lin *et al.* (2003). Pour connaître l'influence de chaque cellule de la grille, on dénombre la quantité de particules qui la traversent et le temps de résidence de ces particules dans la cellule. On considère qu'une particule est influencée par la surface lorsqu'elle se situe dans la couche limite planétaire et que la couche limite planétaire est suffisamment mélangée pour être considérée comme verticalement uniforme. Dans ce cas, son influence est inversement proportionnelle à la hauteur de la couche limite. On somme donc l'influence de l'ensemble des particules à chaque pas de temps pour les cellules dans lesquelles elles sont présentes, ce qui donne l'empreinte totale.

Par discrétisation spatiale et temporelle, Lin *et al.* (2003) exprime la valeur de l'empreinte du point de grille  $x_i, y_j$  à l'instant  $t_m$  sur le récepteur au pas de temps  $t_r$ ,  $f(t_r|x_i, y_j, t_m)$ .

$$f(t_r|x_i, y_j, t_m) = \frac{M_{air}}{h \cdot \bar{\rho}(x_i, y_i, t_m) \cdot N_{tot}} \cdot \sum_{p=1}^{N_{tot}} \Delta t_{p,m,i,j} \quad (4.1)$$

où  $M_{air}$  est la masse molaire de l'air.  $\Delta t_{p,m,i,j,k}$  (en secondes) est le temps de résidence de la particule  $m$  dans la boîte  $i, j$ , égal au pas de temps de sorties du modèle si la particule est dans la couche limite et dans le point de grille  $x_i, y_j$  à l'instant  $t_m$ , ou nul sinon.  $h$  est la hauteur (en mètre) de la couche de mélange considérée. Dans notre cas nous ne considérons pas une couche de mélange de hauteur fixe, mais nous choisissons de prendre en compte les particules lorsqu'elles se situent à l'intérieur de la couche limite. La valeur de  $h$  est donc ici égale à la hauteur de la couche limite à la verticale de chaque particule. Cette valeur dépendant de chaque particule à chaque instant, l'influence relative de chaque particule, donc le terme à sommer, n'est plus proportionnelle à  $\Delta t_{p,m,i,j}$ , mais à  $\frac{\Delta t_{p,m,i,j}}{h_{p,m}}$ , où  $h_{p,m}$  est la hauteur de la couche limite à la verticale de la particule  $p$  à l'instant  $t_m$  (en mètres).  $\bar{\rho}(x_i, y_i, t_m)$  est la masse volumique moyenne de l'air dans la couche de mélange, au point de grille  $x_i, y_j$  et à l'instant  $t_m$ . Les variations de cette valeur dépendent des variations de la hauteur de la couche limite, de la pression et de la température de surface. Les variations de la hauteur de la couche limite n'entraînant qu'une variation assez faible de cette valeur par comparaison aux autres biais du modèle, nous utilisons pour simplifier une valeur moyenne de masse volumique de l'air dans la couche de mélange,  $\rho_{air}$  égale à  $1,2 \text{ kg/m}^3$ .

Finalement, l'influence sur le récepteur au pas de temps  $t_r$ , du point de grille  $x_i, y_j$  à l'instant  $t_m$  s'exprime :

$$f(t_r|x_i, y_j, t_m) = \frac{M_{air}}{\rho_{air} \cdot N_{tot}} \cdot \sum_{p=1}^{N_{tot}} \frac{\Delta t_{p,m,i,j}}{h_{p,m}} \quad (4.2)$$

On intègre cette influence sur l'ensemble  $N_{tstep}$  des pas de temps  $t_m$  de la simulation. La durée de vie des particules étant limitée (par exemple à 10 jours), le nombre de pas de temps contribuant à chaque empreinte est limité à cette durée de vie. L'empreinte finale s'exprime en  $10^{-6} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$ .

$$f(t_r|x_i, y_j) = \sum_{m=1}^{N_{tstep}} f(t_r|x_i, y_j, t_m) \quad (4.3)$$

Cette empreinte peut être convoluée à des données d'émissions afin d'en déduire une variation de concentration attendue au niveau du récepteur. Dans le cas contraire, on peut représenter ces empreintes en variations relatives par rapport à un maximum choisi, et donc sans unité. Ici, toutes les empreintes sont présentées en relatif par rapport au point de grille dont l'empreinte est maximale, ce point de grille correspondant au point de départ des rétro-trajectoires.

## 4.2.2 Transport d'air humide

### Calcul des trajectoires de masses d'air

Pour les calculs d'air humide, on réalise d'abord des calculs de rétro-trajectoires, en utilisant également des données ERA-interim à la même résolution spatio-temporelle que pour le transport d'air sec. On utilise cependant une version modifiée de Flexpart basée sur la version 8.1.

Des calculs ont été effectués pour les masses d'air affectant les stations d'Ivittuut, de NEEM et d'Islande. Les coordonnées des boîtes d'émissions de ces calculs sont données en Table 4.1. La durée de vie des particules est généralement de 10 jours. Les périodes sur lesquelles ces calculs ont été effectués dépendent également des stations et des utilisations. Dans ce type de simulations, des particules sont émises continuellement, afin que le nombre de particules présentes dans la boîte d'émission reste constant (ici, ce nombre a été fixé à 1000 particules).

### Diagnostic des sources d'humidité

Une fois les rétro-trajectoires calculées, un module supplémentaire permet le diagnostic de l'humidité à partir de ces sorties (similaires aux sorties de transport d'air sec mais dans un format légèrement modifié). Le système utilisé a été décrit par Sodemann & Stohl (2009). Les sources et puits d'humidité sont diagnostiqués en analysant les variations de l'humidité spécifique le long des trajectoires, d'un pas de temps au suivant. Des détails supplémentaires sur la méthode sont donnés par Sodemann *et al.* (2008b).

Les valeurs calculées sont intégrées horizontalement sur une grille de résolution fixée ici à  $1^\circ$ . Un ensemble de paramètres est calculé. Les paramètres "moisture uptake inside boundary layer" et "moisture uptake above boundary layer" représentent les quantités d'humidité ajoutées aux masses d'air dans chaque cellule de la grille de sortie, respectivement à l'intérieur ou au dessus de la couche limite. Ces valeurs sont reportées en mm/jour, représentant l'épaisseur de

Station	Min lat. (°N)	Max lat. (°N)	Min long (°E)	Max long. (°E)	Min alt. (m.a.s.l)	Max alt. (m.a.s.l)
Ivittuut	61,00	61,40	-48,70	-47,70	0	500
NEEM	77,50	77,90	-51,60	-50,60	2400	2900
Islande	63,64	64,04	-21,95	-21,05	0	500

TAB. 4.1 – Coordonnées des boîtes d'émissions utilisées pour les simulations d'air humide Flexpart correspondant aux différentes station d'Ivittuut, de NEEM et d'Islande. De gauche à droite : nom de la station, latitude minimale (°N), latitude maximale (°N), longitude minimale (°E), longitude maximale (°E), altitude minimale (mètre au dessus du niveau de la mer), altitude maximale (mètre au dessus du niveau de la mer).

*Coordinates of the release boxes for the Flexpart wet air simulations corresponding to the stations of Ivittuut, of NEEM and of Iceland. From left to right : station name, minimal latitude (°N), maximal latitude (°N), minimal longitude (°E), maximal longitude (°E), minimal altitude (meter above sea level), maximal altitude (meter above sea level).*

la colonne d'eau liquide ajoutée par jour sur la surface de la cellule intégrée pendant la durée du transport (ici 10 jours). Le paramètre "moisture transport" représente la quantité totale d'eau transportée par l'ensemble des masses d'air sur la surface de chaque cellule. Ce paramètre est exprimé en mm, représentant l'épaisseur de la colonne d'eau liquide correspondant à la quantité d'eau transportée. Enfin, le paramètre "evaporation-precipitation" représente la différence entre la quantité d'eau ajoutée aux masses d'air (par des processus d'évaporation) et d'eau enlevée aux masses d'air (par la précipitation). Cette quantité est également reportée en mm/jour. Si cette quantité est positive, cela signifie que l'évaporation est le processus majoritaire et donc que la masse d'air gagne de l'eau dans cette cellule, alors que si cette quantité est négative, la précipitation est le processus majoritaire et la masse d'air perd de l'eau dans cette cellule.

**Le modèle de dispersion atmosphérique Flexpart**

**Forçage par les réanalyses atmosphériques**

Données ECMWF ERA-interim à 1°x1° de résolution horizontale et 60 niveaux  
verticaux

**Transport d'air sec**

Identification de l'empreinte des masses d'air analysées, zones d'influences potentielles

**Transport d'humidité**

Identification des zones de recharge et de décharge en humidité des masses d'air  
transportées

## 4.3 Transport atmosphérique appliqué à des flux de surface océan-atmosphère

Afin de modéliser les variations atmosphériques de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  dues aux modifications des flux océaniques à l'échelle saisonnière et interannuelle, des flux globaux air-océan de gaz ont été simulés à partir d'un modèle de biogéochimie océanique globale, forcé par les réanalyses atmosphériques. Ces flux ont ensuite été transportés dans l'atmosphère afin de prévoir les variations atmosphériques attendues au niveau de la station d'Ivittuut et de pouvoir les comparer aux observations.

### 4.3.1 Modélisation couplée physique-biogéochimique de l'océan

Les flux de gaz air-océan modélisés sont déduits des sorties du moteur océanique NEMO version 3.2, comprenant le modèle de circulation générale océanique (OGCM pour *Ocean General Circulation Model*) Océan Parallélisé (OPA, Madec, 2008) et un modèle de glace de mer, Louvain-La-Neuve sea-Ice Model (LIM, Fichefet & Morales Maqueda, 1997), le module traceur passif Tracer in the Ocean Paradigm (TOP), ainsi que le modèle de biogéochimie marine (OBM pour *Ocean Biogeochemical Model*) Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies (PISCES, Aumont *et al.*, 2003; Aumont & Bopp, 2006). Ce dernier modèle est construit sur l'hypothèse que la croissance du phytoplancton est directement limitée par la disponibilité en nutriments externes (Monod, 1942), et incorpore les limitations en  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_3$  et Fe. La structure des communautés de plancton est divisée en 4 groupes fonctionnels : diatomé, nano-phytoplancton, micro-zooplancton et méso-zooplancton. Ce modèle a été utilisé à l'échelle globale pour l'étude des climats passés (Bopp *et al.*, 2003); pour comprendre les mécanismes expliquant la variabilité inter-annuelle dans la production marine (Aumont *et al.*, 2008) ou les flux air-océan de carbone (Moulin *et al.*, 2008); pour documenter l'impact du changement climatique et de l'acidification océanique sur les écosystèmes marins et les flux air-océan (Bopp *et al.*, 2001; Orr *et al.*, 2005); ou pour évaluer les stratégies de géo-ingénierie pour la mitigation du changement climatique (Aumont & Bopp, 2006; Dutreuil *et al.*, 2009).

Nos simulations utilisent la configuration ORCA05, avec une résolution non-uniforme allant de  $0,20$  aux pôles à  $0,50^\circ$  à l'équateur, utilisant 46 niveaux verticaux d'une épaisseur de 6 m à la surface à 250 m au fond de l'océan (5750 m).

Le modèle simule le cycle du carbone en suivant le protocole du projet OCMIP (*Ocean-Carbon Cycle Model Intercomparison Project*, Najjar & Orr, 1999). Les simulations ont été initialisées par 50 ans de simulation de stabilisation à partir des données du *World Ocean Atlas* pour les nitrates, les phosphates, l'oxygène et les silicates (Conkright & others, 2002), des données GLODAP pour le carbone organique dissous pré-industriel (DIC) et l'alcalinité totale (TAlk) (Key *et al.*, 2004), et d'une simulation de stabilisation de 3000 ans issue d'une configuration ORCA2 pour le fer et le carbone organique dissous (DOC) (Aumont & Bopp, 2006). Après stabilisation, deux

simulations ont été lancées, de 1870 à 2012, avec (i) une  $p\text{CO}_2^{atm}$  préindustrielle à 287 ppm et (ii) une  $p\text{CO}_2^{atm}$  en augmentation uniforme selon les enregistrements atmosphériques.

Des échanges air-océan sont calculés par le modèle. Les flux de  $\text{CO}_2$ , d' $\text{O}_2$  et de  $\text{N}_2$  sont nécessaires pour la simulation atmosphérique de l'APO. Les flux de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  sont directement simulés par le modèle. Pour les flux de  $\text{N}_2$ , ils sont calculés à partir des flux thermiques, et des données de salinité de surface. Les flux d' $\text{O}_2$  thermiques ont également été calculés à partir de ces données pour les différencier des flux biologiques dans le flux d' $\text{O}_2$  total.

#### 4.3.2 Transport de gaz appliqué aux flux océan-atmosphère

Pour se placer du point de vue atmosphérique et pouvoir comparer les observations de concentrations atmosphériques aux flux océaniques simulés, on utilise un modèle de transport atmosphérique permettant de disperser ces flux de surface dans l'atmosphère.

On utilise ici le modèle Tracer Model version 3 (TM3) (Heimann & Körner, 2003), déjà utilisé pour une comparaison analogue par Battle *et al.* (2006), un modèle eulérien contraint par les réanalyses atmosphériques du *National Centers for Environmental Prediction* (NCEP). La simulation a été réalisée avec une période de stabilisation de 1990 à 1992, utilisant les données météorologiques de 1993 à 1995. Puis elle utilise les champs météorologiques adéquats de 1993 à 2012.

Différents forçages météorologiques ont été appliqués afin d'en déduire l'influence de la météorologie sur les variations d'APO. Une simulation a été effectuée en utilisant les données NCEP de chaque année de la simulation. Une autre simulation a été effectuée en utilisant toujours la même année de réanalyses atmosphériques (1995) pour chaque année de simulation. Enfin, une simulation a été effectuée en utilisant les réanalyses de l'ECMWF au lieu des réanalyses NCEP.

Pour la simulation réalisée avec les réanalyses atmosphériques NCEP, différentes variantes ont été réalisées : une simulation transportant la totalité des flux de  $\text{CO}_2$ , d' $\text{O}_2$  et de  $\text{N}_2$ , une autre où chacune de ces espèces est transportée séparément, ainsi qu'une dernière où seul le flux thermique d' $\text{O}_2$  est transporté. Pour les deux autres simulations réalisées à partir des réanalyses NCEP de l'année 1995 et des réanalyses ECMWF, la totalité des flux de  $\text{CO}_2$ , d' $\text{O}_2$  et de  $\text{N}_2$  ont été transportés.

## Simulation de l'APO atmosphérique

### Modèle couplé physique-biogéochimique de l'océan

Simulation ORCA05 du modèle NEMO comprenant les modèles OPA, LIM, TOP et PISCES, forcé par les réanalyses atmosphériques et une concentration en CO<sub>2</sub> anthropique et naturelle cohérente avec les observations

### Transport atmosphérique

Transport des flux de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> déduits du modèle océanique par le modèle atmosphérique TM3, forcé par les réanalyses atmosphériques  
Dédution de l'APO atmosphérique au sud Groenland, directement comparable aux observations d'Ivittuut

## 4.4 Modélisation des concentrations atmosphériques de CH<sub>4</sub>

### 4.4.1 Modélisation inverse du CH<sub>4</sub> utilisant un modèle de circulation atmosphérique globale (AGCM)

On utilise les résultats d'une modélisation inverse de CH<sub>4</sub> obtenue à partir du modèle de circulation atmosphérique globale LMDz. Cette simulation permet d'une part de comparer les concentrations obtenues par le modèle aux observations d'Ivittuut, et d'autre part d'évaluer la représentativité spatiale de la station en ce qui concerne la concentration atmosphérique de CH<sub>4</sub>.

Cette simulation, réalisée et décrite par Locatelli *et al.* (2014), utilise le système d'inversion atmosphérique de Chevallier *et al.* (2005). La version du modèle utilisée est la version dénommée "NP" (Locatelli *et al.*, 2014), prenant en compte une nouvelle paramétrisation physique. Cette version est très proche de la configuration LMDz5B utilisée pour produire les simulations IPSL-CM5B du projet CMIP5 (*Coupled Model Intercomparison Project*, simulations de projections climatiques utilisées pour les rapports du GIEC). La résolution du modèle est d'environ 3,75° en longitude et 2,5° en latitude avec 39 niveaux verticaux. Cette simulation est disponible de janvier 2006 à décembre 2012.

### 4.4.2 Simulation directe du transport de CH<sub>4</sub> avec un modèle de circulation atmosphérique régionale (RCM)

Pour évaluer les contributions possibles des différentes sources de CH<sub>4</sub> aux concentrations observées à Ivittuut, on utilise les résultats d'une simulation de transport de sources de CH<sub>4</sub> issues d'inventaires d'émissions, réalisée par Antoine Berchet à partir du modèle de chimie transport eulérien non-hydrostatique à méso-échelle CHIMERE (Vautard *et al.*, 2001; Menut *et al.*, 2013). Le transport atmosphérique du CH<sub>4</sub> provenant des différentes sources est effectué indépendamment, ce qui permet d'identifier les influences relatives de chaque source sur la concentration atmosphérique de CH<sub>4</sub> au niveau de la station.

La configuration du modèle est proche de celle décrite par Berchet *et al.* (2014). La grille horizontale utilisée est de 35 km, et le domaine vertical utilise 29 niveaux verticaux, de la surface à 300 hPa ( $\sim 9000$  m). La figure 4.1 montre l'étendue du domaine utilisé, couvrant une grande partie du continent nord américain et du Groenland. Il a été choisi de ne pas prendre en compte la Sibérie, en raison de contraintes de puissance de calculs, et parce que des simulations préliminaires ont montré que le Groenland consistait barrière orographique importante limitant la sensibilité de la station à des masses d'air provenant de l'est de l'océan Arctique. Cette simulation a été réalisée sur la période allant de février 2013 à janvier 2014, afin d'être comparée à une période où les mesures in situ de CH<sub>4</sub> de la station sont les plus continues.

Le transport atmosphérique est forcé par les réanalyses atmosphériques de l'ECMWF avec une résolution de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  toutes les 3 heures. Le modèle transporte dans l'atmosphère des flux de CH<sub>4</sub> provenant de sources connues se situant à l'intérieur du domaine. Ces flux sont issus de différents inventaires d'émissions. Les flux anthropiques sont données à l'échelle annuelle par l'inventaire EDGAR v4.2 (<http://edgar.jrc.ec.europa.eu>) pour l'année 2010. Les émissions biogéniques des zones humides sont issues du modèle de processus LPJ (Spahni *et al.*, 2011) à l'échelle mensuelle. Pour cette simulation, une climatologie sur les années 1990-2010 a été utilisée. Les émissions liées aux feux de biomasse sont issues de la base de données GFED v4 pour l'année 2010 (Giglio *et al.*, 2009), déduites des observations satellites de feux. D'autre part, les conditions aux limites du domaine sont forcées par les sorties d'une simulation inverse du modèle LMDZ (Bousquet *et al.*, 2006) pour l'année 2010. Les conditions aux limites utilisées ici ne sont donc pas celles de la période pour laquelle la simulation est réalisée.

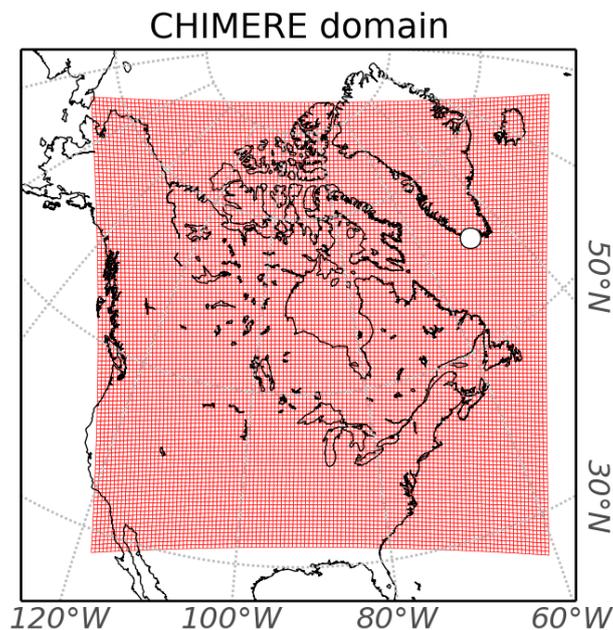


FIG. 4.1 – Domaine horizontal utilisé pour le modèle CHIMERE.  
*CHIMERE domain horizontal grid.*

## **Modélisation du CH<sub>4</sub> atmosphérique**

### **Sorties d'une simulation inverse de CH<sub>4</sub> globale**

Sorties du modèle LMDz, permettant l'étude de la validité du signal atmosphérique du modèle et de la représentativité spatiale de la station.

### **Transport direct de flux de CH<sub>4</sub> par un modèle régional**

Modèle de chimie-transport à méso-échelle CHIMERE, forcé aux limites par les sorties d'une inversion globale utilisant LMDz

Transport des flux d'inventaires d'émission (étude des contributions individuelles) : flux anthropiques (EDGAR), biogéniques (LPJ) et feux de biomasse (GFED).

## **4.5 Conclusion**

On dispose d'un ensemble de simulations qui pourront être comparés à nos observations. Ces résultats nous seront utiles, d'une part pour l'évaluation des modèles, par l'étude de la représentativité des variations observées, et d'autre part pour acquérir une connaissance plus large des processus à grande échelle pouvant affecter nos observations.

Troisième partie

Résultats

## Chapitre 5

# Évaluation des variations locales des paramètres observés, de l'échelle journalière à multi-annuelle

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Contexte météorologique à grande échelle durant la période d'observations . . . . .</b>	<b>126</b>
<b>5.2</b>	<b>Enregistrements complets des différents paramètres . . . . .</b>	<b>127</b>
5.2.1	Observations météorologiques . . . . .	127
5.2.2	Observations de CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> . . . . .	131
5.2.3	Composition isotopique de l'eau . . . . .	131
5.2.4	Conclusions . . . . .	135
<b>5.3</b>	<b>Variations diurnes . . . . .</b>	<b>135</b>
5.3.1	Paramètres météorologiques . . . . .	135
5.3.2	Cycles diurnes sur le CO <sub>2</sub> , le δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> et l'APO . . . . .	136
5.3.3	Cycle diurne du CH <sub>4</sub> . . . . .	138
5.3.4	Cycle diurne de la composition isotopique de la vapeur d'eau . . . . .	139
5.3.5	Conclusions sur les variations diurnes . . . . .	142
<b>5.4</b>	<b>Variations saisonnières . . . . .</b>	<b>143</b>
5.4.1	Cycles saisonniers du CO <sub>2</sub> , du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , de l'APO . . . . .	143
5.4.2	Cycle saisonnier du CH <sub>4</sub> . . . . .	144
5.4.3	Cycles saisonniers des compositions isotopiques de la vapeur d'eau et des précipitations . . . . .	146
5.4.3.1	Cycle saisonnier de la vapeur d'eau . . . . .	146
5.4.3.2	Cycle saisonnier de la composition isotopique des précipitations	147
5.4.4	Conclusions sur les variations saisonnières . . . . .	149

<b>5.5</b>	<b>Tendances à l'échelle multi-annuelle et variations à l'échelle inter-annuelle</b>	<b>150</b>
5.5.1	Tendances à l'échelle multi-annuelle et variabilité inter-annuelle du CO <sub>2</sub> , du CH <sub>4</sub> et du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	150
5.5.2	Variabilité inter-annuelle de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations	152
5.5.3	Conclusions sur les tendances à l'échelle multi-annuelle et les variabilités inter-annuelles	153
<b>5.6</b>	<b>Variations à l'échelle synoptiques</b>	<b>154</b>
5.6.1	Variations synoptiques du CO <sub>2</sub> , du CH <sub>4</sub> et du δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	154
5.6.2	Variations synoptiques de la composition isotopique de la vapeur d'eau	156
5.6.3	Conclusions sur les variations synoptiques	159
<b>5.7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>160</b>

---

LES VARIATIONS DE LA COMPOSITION ATMOSPHERIQUE enregistrées à Ivittuut sont le résultat d'un ensemble de mécanismes agissant à différentes échelles de temps. Une première piste d'analyse de ces enregistrements est de regarder les tendances à long terme et les différents cycles (journaliers et saisonniers) qui composent la base des signaux, afin d'isoler les événements qui s'en écartent (variabilité inter-annuelle, variabilité synoptique). On cherche à isoler dans ces enregistrements un signal lié au transport atmosphérique. Les variations à l'échelle diurne en particulier peuvent être dues à des artefacts locaux que l'on souhaite identifier (variations de hauteur de couche limite, sources locales). Ce chapitre s'intéressera donc à l'analyse des séries d'observations obtenues à Ivittuut, du point de vue de ces différentes échelles de temps, et on s'attachera à estimer l'amplitude des variations associées à ces échelles de temps.

## 5.1 Contexte météorologique à grande échelle durant la période d'observations

Year	Winter NAO	Summer NAO	Winter AO	Summer AO
2007	0.29	-0.15	<b>0.78</b>	-0.14
2008	<b>0.45</b>	<b>-0.47</b>	<b>0.86</b>	-0.27
2009	0.11	-0.28	0.16	<b>-0.57</b>
2010	<b>-0.69</b>	<b>-0.48</b>	<b>-2.71</b>	-0.13
2011	0.10	<b>-0.53</b>	-0.28	<b>-0.46</b>
2012	<b>0.74</b>	<b>-0.52</b>	<b>0.63</b>	0.24
2013	-0.02	<b>0.49</b>	<b>-1.35</b>	0.09
2014	<b>0.54</b>	<b>-0.44</b>	0.09	<b>-0.44</b>

TAB. 5.1 – Indices NAO et AO moyens d'hiver (du 21 décembre au 21 mars) et d'été (du 21 juin au 21 septembre) sur la période 2007 à 2014 (NOAA/NCEP).

*Winter (from December 21 to March 21) and summer (from June 21 to September 21) NAO and AO indices from 2007 to 2014 (NOAA/NCEP).*

L'oscillation nord atlantique (NAO) et l'oscillation arctique (AO) sont des indicateurs de la circulation atmosphérique de l'Atlantique Nord et de l'Arctique, notamment en hiver (voir Section 2.1.2). Pour le Groenland, une phase positive de l'AO signifie généralement une anomalie de température négative, et une phase positive de la NAO correspond à une anomalie négative de température et de précipitations. La Table 5.1 présente l'évolution des indices NAO et AO d'hiver et d'été pour nos années d'observations, sur la base des indices journaliers fournis par la NOAA/NCEP. L'indice NAO montre trois hivers de NAO fortement positive en 2008, 2012 et 2014. Les hivers 2008 et 2012 sont accompagnés d'indices AO positifs, contrairement à l'année 2014 où cet indice est neutre pour un indice NAO comparable. L'indice NAO d'hiver a été exceptionnellement négatif en 2010 par rapport à la période actuelle (Cattiaux *et al.*, 2010),

accompagné d'un indice AO très fortement négatif également. En été, des indices NAO fortement négatifs ont été observés en 2008, 2010, 2011, 2012 et 2014, et un indice fortement positif a été observé durant l'été 2013. Contrairement à l'hiver, l'indice AO d'été ne semble pas vraiment relié à l'indice NAO. Les indices AO sont moins forts qu'en hiver, et seuls les été 2009, 2011 et 2014 ont montré des indices AO assez négatifs.

La variabilité atmosphérique de l'Atlantique Nord est également fortement influencée par les températures de surface de l'océan. Indice AMO (voir Section 2.1.1) donne une indication de l'évolution des températures de surface océanique de l'Atlantique Nord. Cet indice est globalement en augmentation depuis le milieu des années 1970, avec une phase chaude depuis le milieu des années 2000. Cependant, des variations significatives ont été observées durant notre période d'observations, avec une phase plutôt froide entre mi-2008 et mi-2009, alors que deux maxima chauds ont été observés en 2010 et durant l'été 2012.

## 5.2 Enregistrements complets des différents paramètres

Les séries temporelles de l'ensemble des observations obtenues à Ivittuut sont présentées en Figure 5.1 pour les données de  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO et  $\text{CH}_4$  (de septembre 2007 à juin 2014), en Figure 5.2 pour les données de composition isotopique de la vapeur d'eau ainsi que de température et pression de surface (de septembre 2011 à décembre 2013), et en figure 5.3 pour l'ensemble des mesures météorologiques de la station (de septembre 2007 à juin 2014).

### 5.2.1 Observations météorologiques

La Figure 5.3 présente les variations de l'ensemble des paramètres météorologiques observés, entre septembre 2007 et juin 2014.

L'amplitude moyenne des températures varie de  $-15$  à  $+15^\circ\text{C}$ , avec des événements importants de froid durant les hivers 2008 et 2012, et un pic de chaleur durant l'été 2012. L'amplitude du cycle saisonnier moyen de température est de  $15,7^\circ\text{C}$ , avec des températures minimales fin février, et maximales mi-juillet.

Les valeurs de pression atmosphériques, malgré une variabilité synoptique forte, sont en moyenne plus basses en hiver qu'en été. Le cycle saisonnier moyen est faible par rapport aux variations synoptiques. Son amplitude est d'environ 16 mbar, avec un minimum en janvier et un maximum en mai.

Les valeurs d'humidité relative montrent également une variabilité synoptique prédominante (de l'ordre de 50 %) devant les variations saisonnière (l'amplitude moyenne est de 16,3 %, avec les valeurs les plus sèches en mars, et les plus humides en août).

Les données de vitesse de vent montrent une tendance aux vents forts durant les périodes de l'automne et de l'hiver, avec une très forte variabilité synoptique, en lien avec le passage de tempêtes et les basses pressions observées à cette période. Durant l'été, la variabilité synoptique

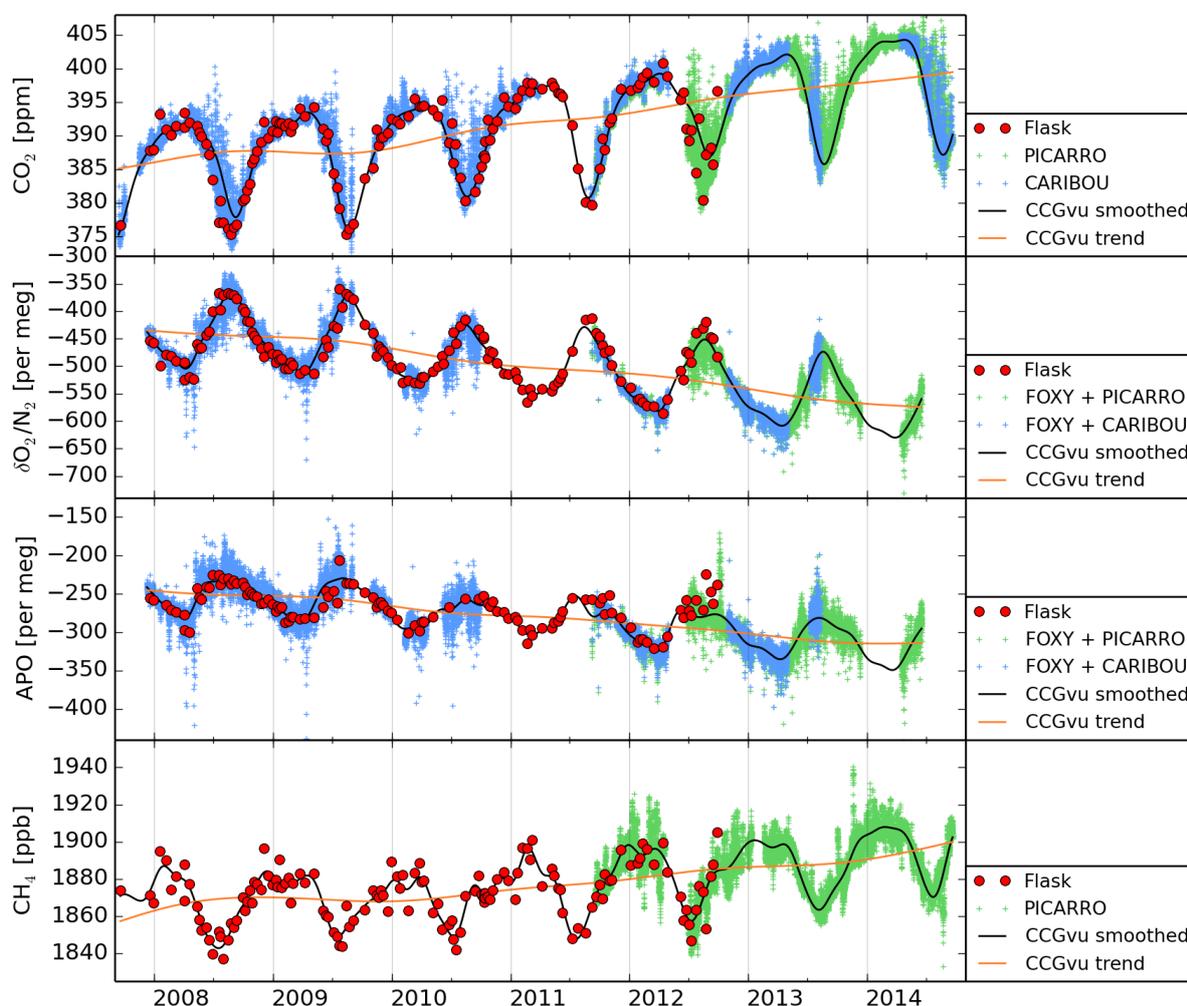


FIG. 5.1 – Séries temporelles complètes de concentration de  $\text{CO}_2$ , de rapport  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , d'APO et de concentration de  $\text{CH}_4$ , de septembre 2007 à septembre 2014 : observations continues en moyennes horaires (croix bleues et vertes), observations par flacons (cercles rouges), courbes lissées obtenues avec CCGvu (traits pleins noirs) et tendance à long terme obtenues avec CCGvu (traits pleins oranges)

*Complete time series of  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO and  $\text{CH}_4$ , from September 2007 to September 2014 : hourly averaged in situ continuous observations (blue and green crosses), flasks measurements (red circles), smoothed curves by CCGvu (black plain curves) and long term tendencies obtained by CCGvu (orange plain curves)*

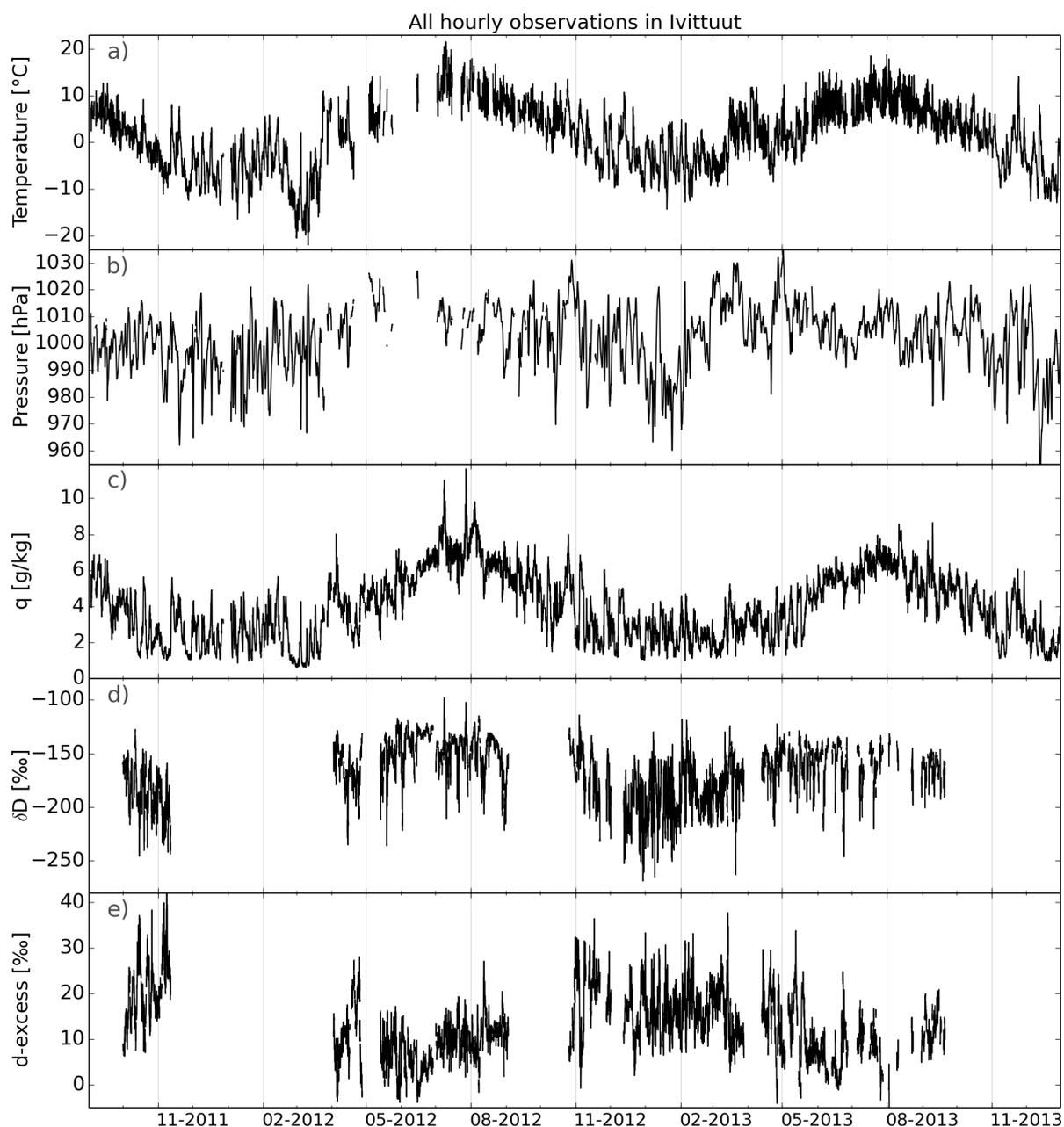


FIG. 5.2 – Moyennes horaires de la composition isotopique de vapeur d'eau et des paramètres météorologiques observés à Ivittuut : a) température de surface ( $^{\circ}\text{C}$ ), b) pression atmosphérique (mbar), c) humidité spécifique  $q$  (g/kg), d)  $\delta D$  de la vapeur d'eau (‰), e) d-excess de la vapeur d'eau (‰)

*Hourly averaged water vapour isotopic composition and meteorological parameters observed at Ivittuut : a) surface temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), b) atmospheric pressure (mbar), c) specific humidity  $q$  (g/kg), d) water vapour  $\delta D$  (‰), e) water vapour d-excess (‰)*

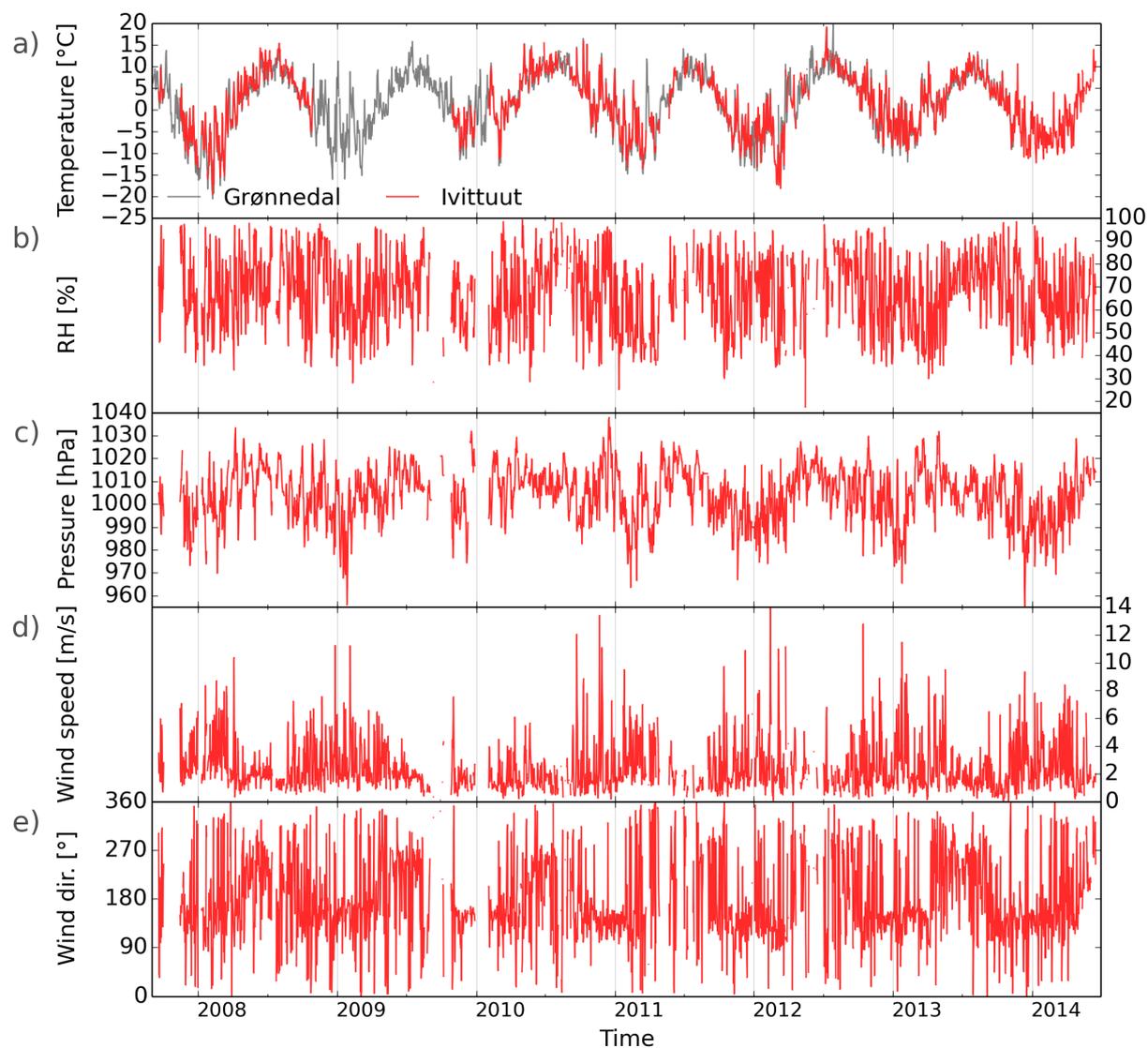


FIG. 5.3 – Séries temporelles en moyennes journalières des données météorologiques de surface à Ivittuut (rouge) et à Grønnedal (gris), de septembre 2007 à juin 2014, pour (a) la température ( $^{\circ}\text{C}$ ), (b) l'humidité relative ( $\%$ ), (c) la pression atmosphérique (hPa), (d) la vitesse du vent (m/s), (e) la direction du vent ( $^{\circ}$ ).

*Daily averaged values of surface meteorological parameters at Ivittuut (red) and in Grønnedal (grey), from September 2007 to June 2014, for (a) temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (b) relative humidity ( $\%$ ), (c) atmospheric pressure (hPa), (d) wind speed (m/s), (e) wind direction ( $^{\circ}$ ).*

est moins importante, et les vents moyens plus faibles.

À l'échelle saisonnière, on note également une alternance de directions de vents privilégiées entre l'hiver et l'été. La direction dominante des vents est en hiver de  $140^\circ$  (direction S-E) et en été de  $240^\circ$  (direction en S-O).

### 5.2.2 Observations de $\text{CO}_2$ , $\text{O}_2$ et $\text{CH}_4$

Les variations du  $\text{CO}_2$ , de l' $\text{O}_2$ , de l'APO (voir définition en section 2.3) et du  $\text{CH}_4$ , présentées en Figure 5.1, montrent des variations à différentes échelles de temps. Malgré une variabilité synoptique importante pour tous ces paramètres, le signal est dominé par les variations saisonnières. Ces courbes montrent également des tendances pluriannuelles, avec une augmentation du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$ , et une diminution de l' $\text{O}_2$  et de l'APO. On note également des variations inter-annuelles sur l'amplitude des cycles saisonniers ou sur les taux de croissance de ces paramètres. Les mesures de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  sont fortement anticorrélées ( $R = -0,95$  à partir des données horaires, soit 30643 points), ce qui est attendu du fait du couplage entre les cycles de l' $\text{O}_2$  et du  $\text{CO}_2$  (voir Section 2.3). Une régression linéaire entre ces deux paramètres donne une pente de  $-9,2$  per meg/ppm, soit un rapport d'oxydation ( $-\Delta\text{O}_2/\Delta\text{CO}_2$ ) de  $1,9$  ppm/ppm. À titre de comparaison, la pente trouvée par Keeling *et al.* (1996) pour les stations d'Alert, La Jolla et Cape Grim entre 1991 et 2011 se situe autour de  $2,3$  ppm/ppm. Une pente plus faible pourrait donc être liée à un stockage global océanique et/ou terrestre de  $\text{CO}_2$  plus faible en moyenne durant notre période d'observations.

### 5.2.3 Composition isotopique de l'eau

Les données de composition isotopique de la vapeur d'eau, sur la période de septembre 2011 à décembre 2013, sont présentées en Figure 5.2. Sur les données d'humidité spécifique, on remarque des valeurs très élevées durant l'été 2012, en comparaison avec l'été suivant. L'hiver 2012, qui montrait des températures très basses entre mi-février et fin mars, en cohérence avec une NAO et une AO d'hiver positives, présente également des valeurs d'humidité spécifique très basses. Des variations synoptiques importantes sont visibles, principalement en hiver et en automne, mais les variations dominantes sont à l'échelle saisonnière. Concernant les compositions isotopiques, on note des variations synoptiques d'amplitudes comparables aux variations saisonnières, et particulièrement fortes durant l'automne et l'hiver. L'excès en deutérium varie au premier ordre en anti-corrélation avec le  $\delta\text{D}$ . Le  $\delta\text{D}$  présente des valeurs plus appauvries durant l'automne et l'hiver, accompagnées d'un d-excess plus élevé.

La Figure 5.4 présente des corrélations croisées entre différents paramètres observés localement à Ivittuut, sur la période de septembre 2011 à décembre 2013, à partir de données en moyennes journalières. Les relations obtenues entre les différents paramètres sont également résumées en Table 5.2, pour différentes échelles de temps (qui seront détaillées par la suite).

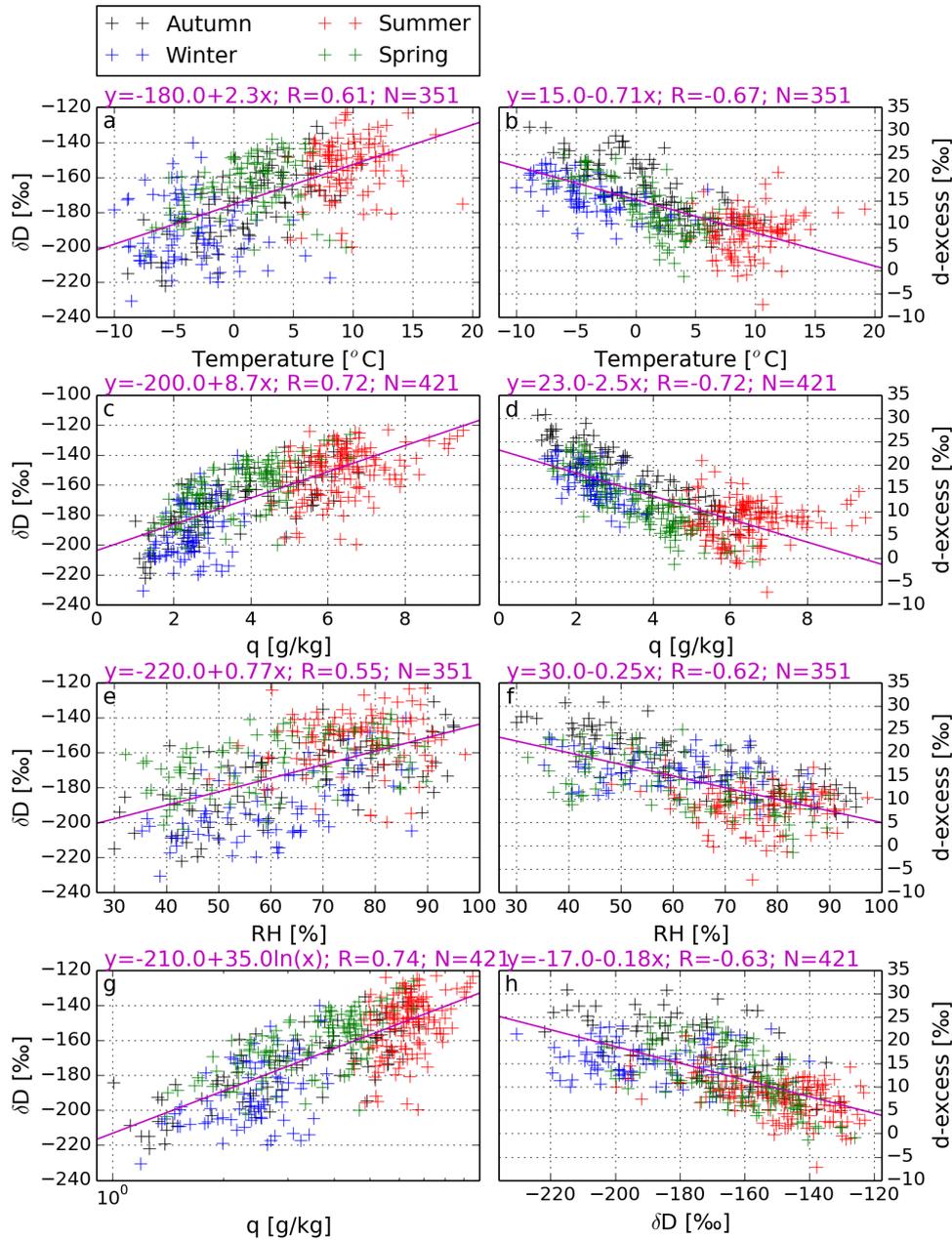


FIG. 5.4 – Observations à Ivittuut de septembre 2011 à décembre 2013, en moyennes journalières, pour le printemps (vert), l'été (rouge), l'automne (noir) et l'hiver (bleu). Les lignes magenta sont les régressions linéaires (ou log-linéaire pour la sous-figure (g)).  $\delta D$  (‰) vs. température (°C) (a), d-excess (‰) vs. température (°C) (b),  $\delta D$  (‰) vs.  $q$  (g/kg) (c), d-excess (‰) vs.  $q$  (g/kg) (d),  $\delta D$  (‰) vs. RH (%) (e), d-excess (‰) vs. RH (%) (f),  $\delta D$  (‰) vs.  $q$  (g/kg) in log scale (g),  $\delta D$  (‰) vs. d-excess (‰) (h).

*Crosses : daily-averaged observations at Ivittuut station from September 2011 to December 2013 for spring (green), summer (red), autumn (black) and winter (blue). Magenta : linear regression curves for all figures, but log-linear regression for figure (g).  $\delta D$  (‰) vs. température (°C) (a), d-excess (‰) vs. température (°C) (b),  $\delta D$  (‰) vs.  $q$  (g/kg) (c), d-excess (‰) vs.  $q$  (g/kg) (d),  $\delta D$  (‰) vs. RH (%) (e), d-excess (‰) vs. RH (%) (f),  $\delta D$  (‰) vs.  $q$  (g/kg) in log scale (g),  $\delta D$  (‰) vs. d-excess (‰) (h).*

		Observations						LMDZiso	
		Diurnal cycle (hourly)	Synoptic event (hourly)	Detrended signal on one season (daily)				Full period (daily)	Full period (daily)
				Spring	Summer	Autumn	Winter		
$\delta D_v/T$	$a$	0.11	4.83	0.9	-0.4	3.2	-0.4	2.3	2.2
	$R$	0.09	0.90	0.19	-0.04	0.47	-0.08	0.59	0.51
	$N$	64	97	89	100	86	76	282	467
$\delta D_v/\ln(q)$	$a$	31.0	36.7	31.9	39.7	31.5	31.3	37.0	33.0
	$R$	0.37	0.96	0.68	0.36	0.78	0.44	0.77	0.71
	$N$	64	97	117	139	89	76	351	467
$d_v/T$	$a$	0.19	-1.61	-1.15	0.16	-1.81	-0.64	-0.63	-0.056
	$R$	0.43	-0.82	-0.64	0.08	-0.71	-0.57	-0.62	-0.13
	$N$	64	97	89	100	86	76	282	467
$d_v/\delta D_v$	$a$	-0.15	-0.32	-0.20	-0.13	-0.22	0.00	-0.17	-0.097
	$R$	-0.41	-0.93	-0.53	-0.60	-0.57	0.01	-0.63	0.67
	$N$	64	97	117	139	89	76	351	467
$d_v/RH$	$a$	-0.04	-0.31	-0.20	-0.13	-0.28	-0.09	-0.23	-0.10
	$R$	-0.37	-0.96	-0.56	-0.37	-0.83	-0.32	-0.63	-0.55
	$N$	64	97	89	100	86	76	282	467

TAB. 5.2 – Valeurs des pentes ( $a$ ), des coefficients de détermination ( $R$ ) et du nombre de points ( $N$ ), pour les relations entre  $\delta D_v$  et la température, le  $\delta D_v$  et le logarithme de l’humidité spécifique ( $\ln(q)$ ),  $d_v$  et la température,  $d_v$  et  $\delta D_v$ ,  $d_v$  et l’humidité relative. Ces valeurs sont calculées pour différentes échelles de temps (de gauche à droite) : pour le cycle diurne (à partir des données horaires du 21 au 23 août 2012), pour l’événement synoptique moyen composite des 15 événements synoptiques identifiés à partir des données horaires, pour les quatre saisons à partir des données journalières désaisonnalisées du 21 septembre 2011 à mai 2013 (anomalie par rapport à une moyenne glissante sur 15 jours ; pour la corrélation entre  $\delta D_v$  et  $\ln(q)$ , les données n’ont pas été désaisonnalisées), pour la série complète d’observations du 21 septembre 2011 à mai 2013 à partir des données journalières, et pour les sorties du modèle LMDz-iso sur la période du 21 septembre 2011 à décembre 2012.

*Values of slopes ( $a$ ), correlation coefficients ( $R$ ) and number of data points ( $N$ ) for relationships between  $\delta D_v$  and temperature,  $\delta D_v$  and the logarithm of specific humidity ( $\ln(q)$ ),  $d_v$  and temperature,  $d_v$  and  $\delta D_v$ ,  $d_v$  and relative humidity. These values are computed for different timescales using different average data frequencies (from left to right) : for the observed diurnal cycle (from 21 to 23 August 2012 hourly data), for the composite synoptic event based on hourly data, for the four seasons based on daily detrended data (anomalies from 15-day running average data) from 21 September 2011 to May 2013 (not detrended for correlation between  $\ln(q)$  and  $\delta D_v$ ), for the complete observation period from 21 September 2011 to May 2013 based on daily data, and for daily LMDZiso outputs at Ivittuut terrestrial grid cell from 21 September 2011 to December 2012.*

L'anti-corrélation entre le d-excess et le  $\delta D$  fournit une pente de  $-0,18 \text{ ‰/‰}$  (avec  $R = -0,63$ , estimé sur 421 points).

La régression linéaire entre le  $\delta D$  et la température locale donne une pente assez faible, de  $2,3 \text{ ‰} \cdot \text{°C}^{-1}$  ( $R = 0,61$  pour 351 points, voir Figure 5.4.a). Elle est 40% de la pente attendue entre la composition isotopique de la vapeur d'eau et la température pour une distillation de Rayleigh, qui est proche de celle entre la composition isotopique des précipitations et la température ( $\sim 6 \text{ ‰/°C}$ ). La pente obtenue ici est une valeur basse des pentes habituellement obtenues à partir des précipitations : pour les reconstructions de  $\delta D$  et de température dans les carottes de glace (Vinther *et al.*, 2010; Masson-Delmotte *et al.*, 2011; Kindler *et al.*, 2013), pour les simulations à partir de modèles atmosphériques (Sime *et al.*, 2013), ou pour la variation spatiale obtenue sur la calotte groenlandaise (Sjolte *et al.*, 2011). La corrélation est en revanche plus forte avec l'humidité. Deux régressions différentes ont été appliquées : une régression linéaire et une régression log-linéaire. La dernière donne le coefficient de détermination le plus élevé, ce qui est cohérent avec le lien entre humidité et isotopes dans le cas d'une distillation de Rayleigh. La relation entre  $\delta D$  (en ‰) et l'humidité spécifique  $q$  (en g/kg) est alors déterminée (avec  $R = 0,74$  pour 421 points) par l'équation :

$$\delta D = -210.0 + 35.0 \ln(q) \quad (5.1)$$

Cette relation est comparable avec celle trouvée par Lee *et al.* (2006), pour un an d'observation à New Haven, Connecticut, sur la côte est des États-Unis.

Ces corrélations, calculées pour différentes périodes, montrent des différences significatives d'une saison à l'autre (voir Table 5.2). Les relations sont calculées pour chaque saison à partir des anomalies en moyennes journalières par rapport à une courbe lissée pour s'abstenir de l'évolution saisonnière (moyenne glissante sur 15 jours). En automne, on observe une corrélation significative entre  $\delta D$  et la température ( $R = 0.47$ ,  $N = 86$ ), avec une pente de  $3,2 \text{ ‰} \cdot \text{°C}^{-1}$ , comparable à celle déterminée pour l'Holocène dans les glaces (Vinther *et al.*, 2009). Cette relation est plus faible au printemps, et disparaît le reste de l'année. La relation log-linéaire entre le  $\delta D$  et l'humidité spécifique est moins forte en été que durant les autres saisons. De même, l'anti-corrélation entre l'excès en deutérium et le  $\delta D$  est réduite en hiver.

Les relations obtenues à Ivittuut peuvent être comparées à celles issues d'autres sites de mesure. On constate par exemple qu'en Islande (Steen-Larsen *et al.*, 2015), pour des valeurs comparables de d-excess, la vapeur d'eau sera généralement plus riche ( $\delta D$  plus élevé) qu'à Ivittuut. Ceci reflète un transport d'humidité généralement plus long depuis la source pour la région d'Ivittuut que pour l'Islande. De la même manière, une comparaison avec les observations de NEEM montre un appauvrissement plus fort qu'à Ivittuut (Steen-Larsen *et al.*, 2013), et inversement, les observations de la région des Bermudes montrent des valeurs très enrichies (Steen-Larsen *et al.*, 2014b).

## 5.2.4 Conclusions

On observe sur ces séries temporelles l'influence de processus agissant à différentes échelles de temps, de l'échelle journalière à l'échelle multiannuelle. Par la suite, l'analyse se focalisera successivement sur chacune de ces échelles de temps. On s'intéressera tout d'abord à l'échelle diurne (Section 5.3), afin d'étudier les influences locales potentielles de la station. Les variations diurnes s'avèrent très faibles pour notre site, ce qui n'est par exemple pas le cas sur le site ouest-groenlandais de Kangerlussuaq, situé à environ 120 kilomètres de la côte (Kopec *et al.*, 2014). Ce premier résultat mène à la conclusion que, pour les variations observées à Ivittuut, les influences de grande échelle sont dominantes par rapport aux influences locales. On s'intéresse donc par la suite à l'analyse des tendances pluri-annuelles et des variations inter-annuelles (Section 5.5) et des cycles saisonniers (Section 5.4). Enfin, après correction de ces tendances et cycles saisonniers, on s'intéressera aux variations d'ordre synoptique agissant à des échelles de temps courtes (de l'ordre de quelques jours), mais dominées par la circulation météorologique à grande échelle (Section 5.6).

## 5.3 Variations diurnes

### 5.3.1 Paramètres météorologiques

Durant l'été, on remarque qu'il existe des variations journalières moyennes notables de directions de vent. Ces changements ne sont pas observés tous les jours, mais la variation de la moyenne de la direction et de la vitesse du vent sur l'été est tout de même significative. Entre 2 et 7 h TU (0 et 5 h localement), la direction moyenne du vent est comprise entre 155 et 175° (direction sud-sud-est), alors qu'entre 16 et 22 h TU (14 et 20 h localement), la direction moyenne du vent est comprise entre 260 et 270° (direction ouest, le vent provenant de la calotte). La variation de la direction moyenne du vent est donc de l'ordre de 100°. Elle est également accompagnée d'une variation de la vitesse du vent (voir Figure 5.5.a présentant le cycle diurne estival moyen de la vitesse du vent), avec une amplitude moyenne faible mais non négligeable de 2,1 m/s, le minimum et le maximum étant respectivement atteints entre 6 et 10 h TU (4 et 8 h localement) et entre 16 et 18 h TU (14 et 16 h localement). Ce cycle diurne estival est également observé en début d'automne, tout en étant moins marqué.

De même, on observe durant l'été des cycles diurnes significatifs sur les données de température et d'humidité relative, d'amplitudes moyennes respectives de 6,4°C et 28,4% (voir Figure 5.5.b,c). Les extrema sont en opposition et synchronisés pour ces deux paramètres. En revanche, le minimum de température et le maximum d'humidité relative ont lieu environ deux heures avant le minimum de vitesse de vent.

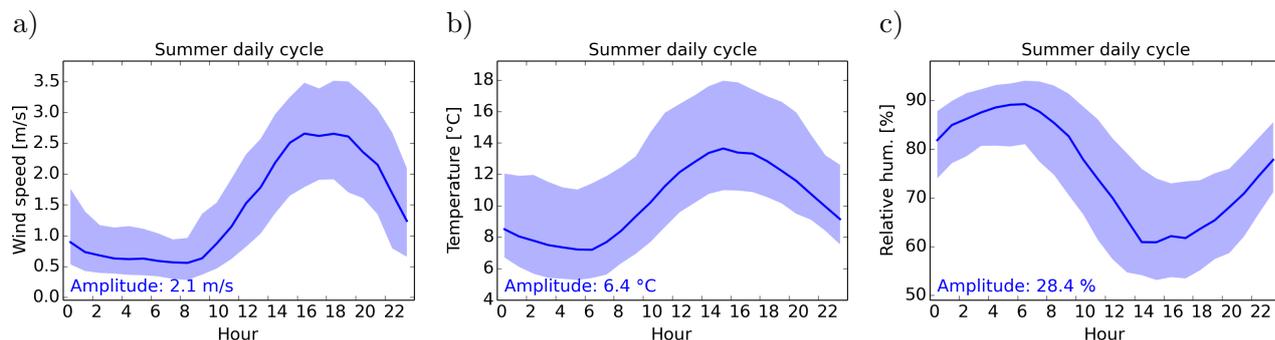


FIG. 5.5 – Cycle diurne moyen (traits pleins) et écart type (surfaces colorées) de la vitesse du vent (a), de la température (b) et de l'humidité relative (c), à Ivittuut durant l'été (juin à août) sur toute la période de mesures, calculé à partir des moyennes horaires des observations.

*Summer (June to August) wind speed (a), temperature (b) and relative humidity (c) average daily cycle (plain curves) and standard deviation (colored area) calculated from hourly averaged observations in Ivittuut from 2008 to 2014.*

### 5.3.2 Cycles diurnes sur le $\text{CO}_2$ , le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ et l'APO

En dehors de l'été, aucun cycle diurne n'est discernable sur le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  ou l'APO.

La Figure 5.6 présente l'ensemble des observations de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CH}_4$  et des paramètres météorologiques durant une semaine d'été, du 18 au 25 août 2013. Cette période a été choisie car elle présente une bonne couverture instrumentale et montre des variations diurnes récurrentes, sans perturbation par des variations synoptiques importantes. On remarque que le  $\text{CO}_2$  présente des variations diurnes fréquentes sur cette période (identifiables du 19 au 25 août). Cependant, l'amplitude du cycle diurne est très variable d'un jour à l'autre. Le cycle diurne du  $\text{CO}_2$  est par exemple très faible le 25 août (amplitude d'environ 4 ppm), et beaucoup plus marqué le 24 août (amplitude d'environ 13 ppm). Il en va de même pour le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et l'APO, non présentés ici.

La Figure 5.7 présente les variations journalières moyennes du  $\text{CO}_2$ , du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et de l'APO durant les mois d'été (Juin, Juillet, Août), après avoir soustrait la tendance à long terme du signal. Malgré une variabilité importante, on distingue bien un cycle diurne significatif sur le  $\text{CO}_2$  et le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , avec des amplitudes respectives de 5 ppm et 21 per meg. On constate une corrélation élevée ( $R^2 = 0,83$ ) entre ces deux paramètres, avec des extrema journaliers qui sont atteints simultanément. Le maximum de  $\text{CO}_2$  et le minimum de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sont observés entre 5 et 7 h TU (3 et 5 h locale). Le minimum de  $\text{CO}_2$  et le maximum de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sont atteints entre 16 et 20 h TU (14 et 18 h locale). Une régression linéaire sur les valeurs moyennes horaires de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et de  $\text{CO}_2$  donne une pente de  $-3,3$  per meg/ppm, soit un rapport d'oxydation ( $-\Delta\text{O}_2/\Delta\text{CO}_2 = \text{pente} \cdot X_{\text{O}_2}$ ) de 0.7 ppm/ppm. Si on considère qu'il n'y a pas de sources anthropiques locales de  $\text{CO}_2$ , les variations diurnes de  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  peuvent être liées à la biosphère terrestre locale (respiration la nuit et photosynthèse le jour en été) et aux échanges océan-atmosphère de  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$ . Un rapport d'oxydation inférieur au rapport  $\alpha_B$ , associé à la biosphère

### 5.3 Variations diurnes

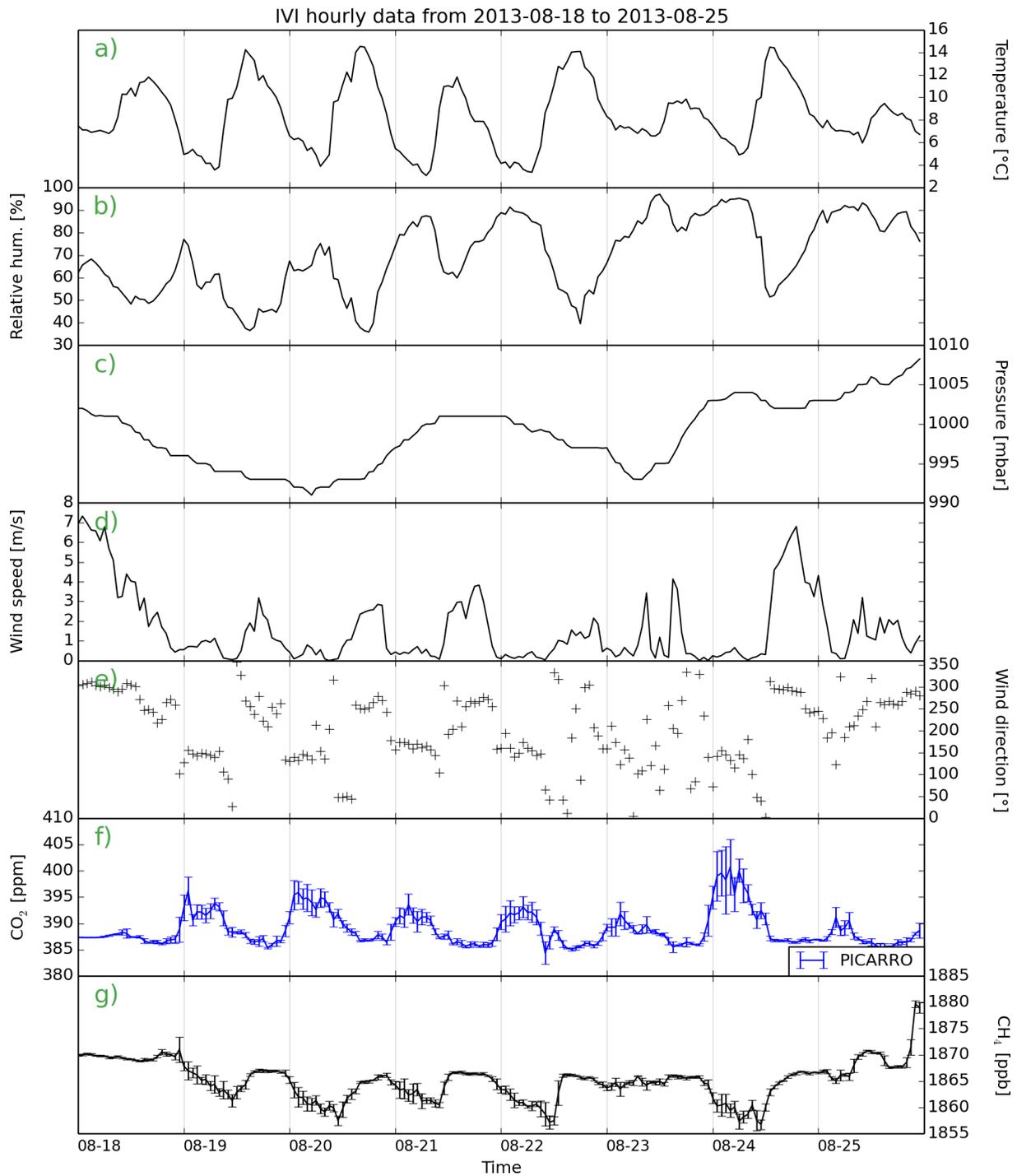


FIG. 5.6 – Moyennes horaires observées à Ivittuut du 18 au 25 août 2013 pour : (a) température (°C), (b) humidité relative (%), (c) pression (mbar), (d) vitesse du vent (m/s), (e) direction du vent (°), (f) CO<sub>2</sub> (ppm), (g) CH<sub>4</sub> (ppb).

*Hourly averaged observations at Ivittuut from August 2012, 18 to 25 for : (a) temperature (°C), (b) relative humidity (%), (c) pressure (mbar), (d) wind speed (m/s), (e) wind direction (°), (f) CO<sub>2</sub> (ppm), (g) CH<sub>4</sub> (ppb).*

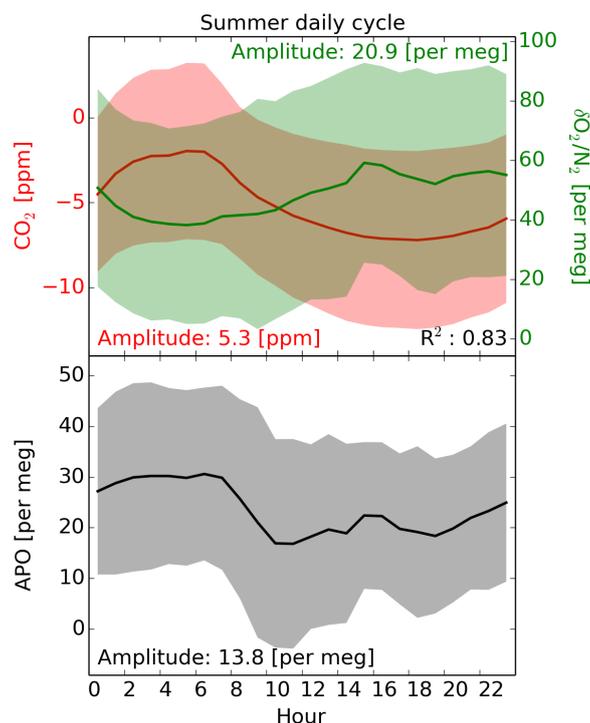


FIG. 5.7 – Cycles diurnes moyens (traits pleins) et écarts-types (surfaces colorées) calculés à partir des moyennes horaires des observations à Ivittuut dont on a enlevé la tendance à long terme, pour le CO<sub>2</sub>, le  $\delta O_2/N_2$  et l'APO.

*Daily cycles (plain curves) and standard deviations (colored area) calculated from hourly averaged observations in Ivittuut, where long term trend has been removed, for CO<sub>2</sub>,  $\delta O_2/N_2$  and APO.*

terrestre, peut alors signifier la contribution d'un dégazage de l'O<sub>2</sub>, de l'océan vers l'atmosphère.

Le cycle diurne de l'APO a une amplitude 14 per meg. On note l'alternance de deux plateaux hauts et bas, avec des valeurs maximales entre 2 et 7 h TU (0 et 5 h localement), et des valeurs basses entre 10 et 19 h TU (8 et 17 h localement), avec un minimum de 10 à 12 h TU (8 et 10 h localement). Les extrema d'APO sont donc légèrement déphasés de ceux du CO<sub>2</sub> et du  $\delta O_2/N_2$ , pouvant indiquer un découplage entre les variations de ces deux paramètres. Ceci tend à confirmer la contribution de sources et puits indépendants d'O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>, en lien avec les échanges air-océan.

### 5.3.3 Cycle diurne du CH<sub>4</sub>

Pour le CH<sub>4</sub>, quelle que soit la saison, on ne distingue pas de cycle diurne significatif à partir des variations journalières moyennes (calculées à partir des données horaires).

Sur la Figure 5.6, présentant des données horaires de CH<sub>4</sub> durant une semaine, du 18 au 25 août 2013, on remarque un contraste récurrent entre les valeurs de CH<sub>4</sub> de jour et de nuit. Sur cette période, les 19, 20, 21 22 et 24 août sont concernés par ces variations, avec des

valeurs nocturnes plus basses de l'ordre de 5 ppb par rapport aux valeurs diurnes. Ces jours sont également ceux où le cycle diurne du  $\text{CO}_2$  est le plus marqué et l'on remarque une variation journalière de la vitesse et de la direction du vent, avec des vents très faibles durant la nuit et plus forts en journée. La stabilité de la pression atmosphérique ne semble pas être un critère suffisant pour discriminer les périodes où apparaissent ces variations diurnes. Un cycle diurne estival moyen de  $\text{CH}_4$  a été calculé en sélectionnant les périodes où une variation diurne de vitesse du vent est observée. Les jours sont sélectionnés uniquement lorsque des observations de vitesse de vent sont disponibles durant toute la journée (le critère est basé sur les observations en moyenne horaire), et si cette vitesse est toujours strictement inférieure à 1 m/s entre 2 et 8 heures TU et toujours strictement supérieure à 1 m/s entre 13 et 18 heures TU. Sur les étés 2012, 2013 et 2014 (juin à août), 53 jours répondent à ce critère. L'amplitude du cycle diurne moyen de  $\text{CH}_4$  est alors de 3,9 ppb, avec un minimum à 7 h TU (4 h localement) et un maximum à 0 h TU (21 h localement). Cependant, cette amplitude moyenne reste peu significative par rapport à la variabilité synoptique du signal. Un cycle diurne présentant un minimum de  $\text{CH}_4$  durant la nuit, s'il est lié uniquement à des variations de hauteur de couche limite, indiquerait un puits local de  $\text{CH}_4$ . Cependant, il semble plus probable que ces variations soient liées aux variations du transport atmosphérique, avec l'évolution de la vitesse et de la direction du vent, pouvant être à l'origine d'un transport de masses d'air provenant de différentes zones. Avec la topographie de la région, et la situation de la station à la limite entre l'océan et la calotte glaciaire, les modifications de direction horizontale du vent peuvent aussi amener des mouvements de subsidence de masse d'air provenant de plus hautes altitudes (et dont les concentrations de  $\text{CH}_4$  sont potentiellement plus basses) durant certaines périodes de la journée. Des observations de hauteur de couche limite seraient utiles pour discriminer l'une des deux hypothèses.

Les variations diurnes de direction et vitesse du vent observées certains jours durant l'été sont probablement en lien avec ces variations de concentration. Cependant, en raison de problèmes instrumentaux, tous les jours concernés par ces variations de  $\text{CH}_4$  ne disposent pas de mesures de vent associées, ce qui rend difficile la validation de cette hypothèse. Il est possible que les variations diurnes de  $\text{CH}_4$  soient alors une conséquence des changements de direction du vent, avec une modification des zones d'influence au cours de la journée, ou que ces variations diurnes soient simplement observées conjointement lorsque les conditions atmosphériques sont suffisamment stables.

### 5.3.4 Cycle diurne de la composition isotopique de la vapeur d'eau

De la même manière que pour le  $\text{CH}_4$ , le cycle diurne de la composition isotopique de la vapeur d'eau est difficilement discernable des autres sources de variabilité.

Une variation diurne est observée sur l'humidité spécifique, de 0,5 g/kg d'amplitude en été, avec des valeurs minimales entre 2 et 8 h TU, et des valeurs maximales entre 15 et 17 h. Une variation diurne moins marquée (amplitude moyenne de 0,3 g/kg) est encore visible au printemps

et à l'automne, mais pas en hiver.

Concernant la composition isotopique de cette vapeur, on ne distingue pas de cycle diurne en dehors de la période estivale. Cependant, sur la Figure 5.8 présentant des données horaires de la composition isotopique de la vapeur d'eau durant une semaine en août 2012, on distingue pour certains jours un léger contraste entre les valeurs nocturnes et diurnes.

Durant l'été 2012 (juin à août), ce cycle diurne a été observé durant 35 jours (16-28 juin, 16-20 juillet, 22-27 juillet, 14-26 août). L'amplitude de ce cycle diurne est d'environ 8 ‰ pour le  $\delta D$  et 5 ‰ pour le d-excess. Les minima et maxima sont observés à 0 et 12 h TU (21 et 9 h localement) pour le  $\delta D$ , et à 0 et 18 h TU (21 et 15 h localement) pour le d-excess. Ces extrema ne sont pas en phase avec ceux observés pour le  $CH_4$  ou pour le  $CO_2$  et le  $\delta O_2/N_2$ . Le cycle diurne observé pour le d-excess est comparable aux valeurs basses des cycles diurnes observés à Kourouvka, Sibérie par Bastrikov *et al.* (2014), pour lesquels le minimum est en revanche observé à la fin de la nuit. Il ne semble donc pas que ce cycle diurne soit contrôlé par les mêmes processus. Les amplitudes de ces variations sont du même ordre de grandeur que celles observées par Welp *et al.* (2012) pour six sites continentaux de moyenne latitude dans différents environnements (forêt, urbain, prairie et terrain agricole). Ces dernières sont liées à des variations de la transpiration végétale et de la dynamique de la couche limite. De même, l'amplitude des cycles diurnes observés à NEEM par Steen-Larsen *et al.* (2013) est similaire concernant le d-excess, mais supérieure concernant l'humidité et de  $\delta D$ . Pour ce dernier site, les variations sont attribuées aux échanges d'humidité entre l'air et la neige de surface, ainsi qu'à la dynamique de la couche limite. Dans notre cas, l'effet des flux de surface (transpiration végétale, échanges entre l'air et la neige) sont probablement moins importants que les processus d'advection d'humidité marine. Des analyses supplémentaires de couche limite pourraient fournir davantage d'explication sur ces processus, mais sont limités par le manque d'observations de la couche limite autour d'Ivittuut.

Le cycle diurne estival de la vapeur d'eau a également été étudié en 2011 à Kangerlussuaq, 67,0°N - 50,7°O, sur la côte ouest du Groenland, (Kopec *et al.*, 2014). Ce site se situant à plus haute latitude et plus loin à l'intérieur des terres qu'Ivittuut (à l'extrémité d'un fjord de 165 km, et à 25 km de la calotte glaciaire, donc assez continental), la situation géographique particulière entraîne probablement des différences importantes par rapport à notre site qui lui est sous influence océanique majeure. À Kangerlussuaq, une confrontation est observée entre les influences de la brise de mer et des vents catabatiques pour des jours de haute pression atmosphérique. Sous l'influence de la brise de mer, un changement de direction du vent est observé entre le matin et l'après-midi, ce qui semble correspondre aux conditions observées à Ivittuut. Les variations diurnes de l'humidité et du  $\delta D$  sont plus fortes lorsque la station est sous l'influence de la brise de mer que lorsqu'elle subit l'influence des vents catabatiques (respectivement de l'ordre de +2500 et +1000 ppm d'humidité, et de +40 et +20 ‰ en  $\delta D$ ). En revanche, les variations de d-excess sont bien plus faibles sous l'influence de la brise de mer que des vents catabatiques (de l'ordre de +5 ‰ au lieu de +15 à +20 ‰). Les valeurs isotopiques

### 5.3 Variations diurnes

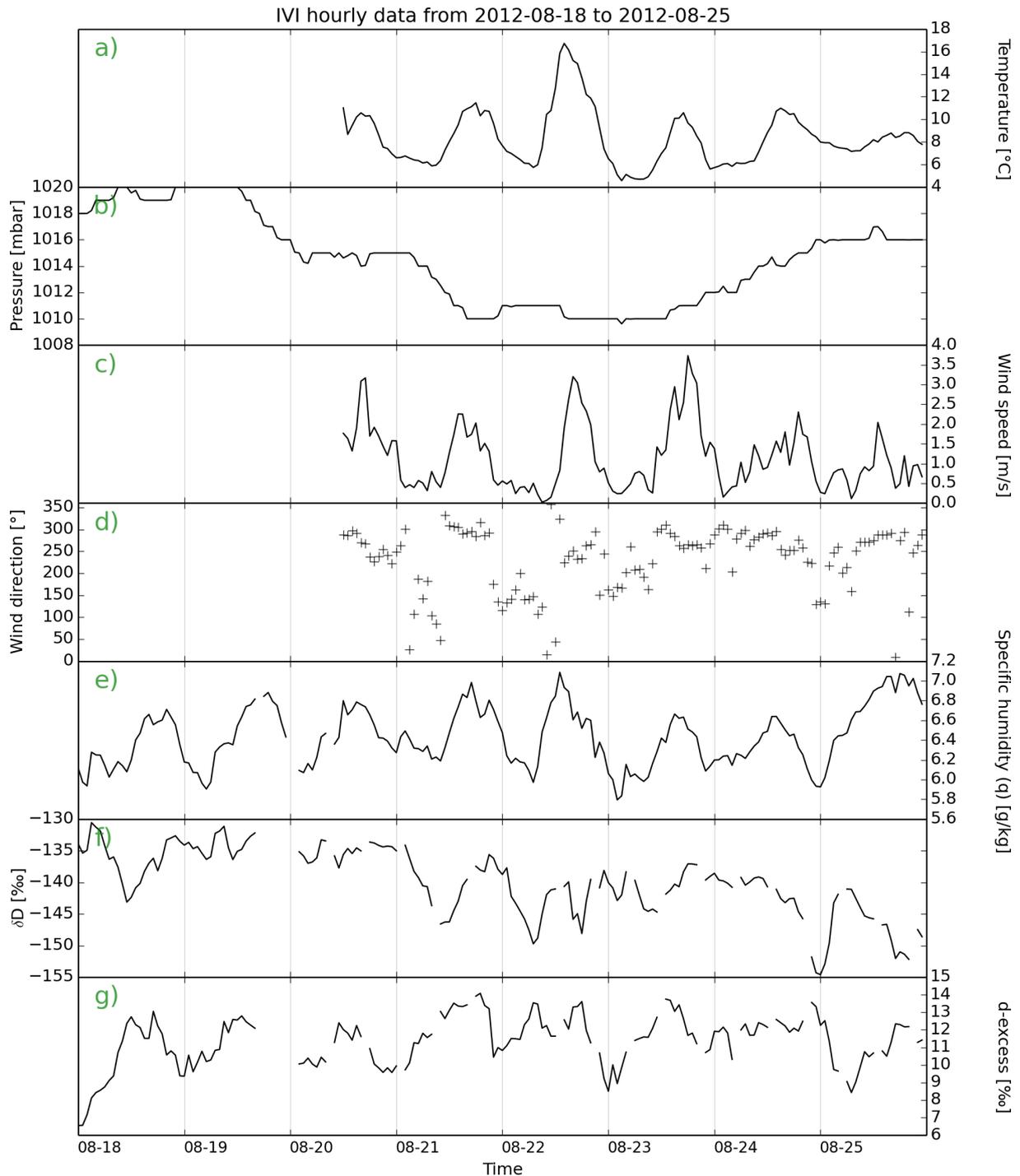


FIG. 5.8 – Moyennes horaires observées à Ivittuut du 18 au 25 août 2012 pour : (a) température ( $^{\circ}\text{C}$ ), (b) pression (mbar), (c) vitesse du vent (m/s), (d) direction du vent ( $^{\circ}$ ), (e) humidité spécifique  $q$  (g/kg), (f)  $\delta\text{D}$  ( $\text{‰}$ ), (g) d-excess ( $\text{‰}$ ).

*Hourly averaged observations at Ivittuut from August 2012, 18 to 25 for : (a) temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), (b) pressure (mbar), (c) wind speed (m/s), (d) wind direction ( $^{\circ}$ ), (e) specific humidity  $q$  (g/kg), (f)  $\delta\text{D}$  ( $\text{‰}$ ), (g) d-excess ( $\text{‰}$ ).*

observées semblent indiquer un mélange d'influences d'humidité originaires de la calotte glaciaire, d'humidité marine et d'évaporation locale (notamment au-dessus de lacs) avec un d-excess plus élevé. Dans le cas d'Ivittuut, la faible variation de d-excess se rapproche du cas de la brise de mer, avec cependant des variations bien plus faibles en humidité et en  $\delta D$ . Il est possible que la proximité de la station d'Ivittuut avec la mer puissent expliquer des variations plus faibles que dans le cas de Kangerlussuaq.

Les relations entre composition isotopique et paramètres météorologiques, estimées pour le cycle diurne à partir de ces observations en moyennes horaires, sont données en Table 5.2. Les corrélations observées sont assez faibles pour tous les paramètres.

Finalement, le cycle diurne de la vapeur d'eau à Ivittuut est généralement faible, et rapidement dominé par les variations synoptiques, qui sont elles gouvernées par l'advection à grande échelle.

### 5.3.5 Conclusions sur les variations diurnes

Pour le site d'étude d'Ivittuut, le cycle diurne est donc globalement faible par rapport aux variations synoptiques pour toutes les espèces mesurées et observé uniquement en été. On note alors seulement un cycle diurne assez persistant sur le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , et l'APO. On note que dans certaines conditions météorologiques stables, des variations faibles pour le  $\text{CH}_4$  et la composition isotopique de la vapeur d'eau sont observables. Ces variations semblent corrélées aux variations diurnes de la direction et de la vitesse du vent.

Ce cycle diurne de très faible amplitude est signe d'une influence secondaire des processus locaux par rapport à des processus à plus grande échelle. Ce n'est pas forcément le cas pour d'autres sites côtiers groenlandais, comme par exemple à Kangerlussuaq pour la vapeur d'eau (Kopeck *et al.*, 2014). Ce faible cycle diurne est notamment lié à des sources locales peu nombreuses et peu intenses, mais peut également être due à des effets limités de variations diurnes de la couche limite atmosphérique. Ce constat, établi à partir de l'étude du cycle diurne, est confirmé par l'analyse de la variabilité horaire du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  en comparaison avec d'autres observations du réseau ICOS représentatives d'un ensemble varié d'environnements. Présentée en Annexe H, cette analyse montre une variabilité très faible du signal pour les deux espèces tout au long de l'année, seul le  $\text{CO}_2$  présentant des variations significatives durant l'été, ce qui caractérise également la station d'Ivittuut comme une station de fond pour l'hémisphère Nord. Nous avons donc la chance d'avoir un site de mesures peu influencé par des processus locaux, ce qui facilite l'exploitation de ces observations pour l'analyse de processus de grande échelle et montre la pertinence du choix de ce site pour ce type d'observations.

## 5.4 Variations saisonnières

### 5.4.1 Cycles saisonniers du $\text{CO}_2$ , du $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , de l'APO

La figure 5.9 présente les cycles saisonniers moyens du  $\text{CO}_2$ , du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (l'axe vertical correspondant est inversé) et de l'APO, à partir des moyennes journalières des observations d'Ivittuut, entre septembre 2007 et juin 2014, et le cycle saisonnier calculé à partir des observations en utilisant CCGvu. Les deux méthodes de calcul du cycle saisonnier moyen donnent des résultats très cohérents. On note une forte anti-corrélation ( $R^2 = 0,96$ ) entre les cycles saisonniers moyens du  $\text{CO}_2$  et du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . La pente de la régression linéaire associée à ces deux cycles saisonniers donne un rapport  $(\delta\text{O}_2/\text{N}_2)/\text{CO}_2$  de  $-8,4$  per meg/ppm. Cette pente correspond à un rapport d'oxydation  $(-\Delta\text{O}_2/\Delta\text{CO}_2)$  de  $1,76$  ppm/ppm. Cette pente s'éloigne à nouveau du rapport d'oxydation  $\alpha_B = 1,1$  utilisé pour le calcul de l'APO, indiquant la contribution de sources indépendantes de la végétation terrestre, ce qui explique qu'il y ait un cycle saisonnier notable de l'APO. Le rapport d'oxydation étant supérieur à  $\alpha_B$  signifie que le cycle saisonnier de l' $\text{O}_2$  n'est pas uniquement dû aux échanges liés à la biosphère terrestre, mais qu'il résulte également de la contribution des variations saisonnières des échanges air-océan. En revanche, le cycle saisonnier du  $\text{CO}_2$  est limité à l'évolution saisonnière de la biosphère terrestre. À Alert (Canada,  $82,5^\circ \text{N}$   $62,3^\circ \text{O}$ ), le cycle saisonnier de l' $\text{O}_2$  est aussi quasiment deux fois plus important que celui du  $\text{CO}_2$  en variation molaire (Keeling & Manning, 2014), reflétant également cet impact des flux air-océan d' $\text{O}_2$ , en plus des échanges biosphériques de  $\text{CO}_2$ . À Cape Grim, dans l'hémisphère sud, le cycle saisonnier de l' $\text{O}_2$  domine largement celui du  $\text{CO}_2$ .

Malgré la forte corrélation entre les cycles du  $\text{CO}_2$  et du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , il existe entre les extrema de ces derniers un déphasage temporel de l'ordre d'une quinzaine de jours. Ce décalage est le signe de processus indépendants pour ces deux paramètres, en lien avec les échanges de gaz air-océan. À la fin de l'hiver, le  $\text{CO}_2$  atteint son maximum fin avril, alors que le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  l'atteint au début du même mois. De même, durant l'été, le minimum de  $\text{CO}_2$  et le maximum de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sont atteints respectivement à la fin et au début du mois d'août. L'amplitude moyenne du cycle saisonnier est pour le  $\text{CO}_2$  de  $13,9$  ppm, et pour le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de  $121$  per meg.

On peut comparer les amplitudes et la phase des cycles saisonniers aux observations d'autres stations situées à des latitudes similaires. Le rapport WMO (2013) présente pour un ensemble de mesures du réseau d'observations de la WMO, le cycle saisonnier moyen du  $\text{CO}_2$  pour différentes latitudes. L'amplitude et la durée des variations saisonnières du  $\text{CO}_2$  dépendent de la latitude, en lien avec la durée de la saison de croissance de la biosphère terrestre (et dans l'hémisphère sud, l'amplitude est plus faible en raison de la prédominance des océans). L'amplitude du cycle est de  $\sim 15$  ppm pour des latitudes entre  $60$  et  $90^\circ \text{N}$ , avec un maximum en avril, et d'environ  $13$  ppm pour des latitudes entre  $30$  et  $60^\circ \text{N}$ , avec un maximum observé entre février et mars. Pour ces deux bandes latitudinales, le minimum annuel est en revanche observé en même temps, en août. Les observations de la station d'Ivittuut montrent donc des cycles saisonniers cohérents

avec la moyenne des différents sites à ces latitudes. Concernant le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , l'amplitude du cycle saisonnier moyen dans l'hémisphère nord a été estimée à 120 per meg par Keeling & Shertz (1992) à partir d'observations à Alert (Canada), et à La Jolla (Californie,  $32,9^\circ\text{N}$   $117,3^\circ\text{O}$ ) ce qui est très proche de l'amplitude observée à Ivittuut.

Le signal de l'APO nous donne des informations complémentaires sur les liens entre les cycles saisonniers du  $\text{CO}_2$  et du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , et renseigne sur les variations saisonnières des échanges océan-atmosphère de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$ . En effet, les variations saisonnières de cette contribution seront prédominantes devant celles des consommations d'énergies fossiles. Le minimum et le maximum d'APO sont respectivement rencontrés durant l'hiver, début avril, et durant l'été, début août. L'amplitude moyenne du cycle saisonnier de l'APO est de 52,3 per meg. Cette amplitude est comparable à celles de Cold Bay, Alaska,  $55,2^\circ\text{N}$   $162,7^\circ\text{O}$  ( $67,8 \pm 6,6$  per meg, estimée à partir d'un an d'observations) et d'Alert ( $45,9 \pm 1,2$  per meg, 5 ans d'observations) (Keeling *et al.*, 1998). Un gradient latitudinal est attendu pour l'amplitude des variations saisonnières d'APO, avec des amplitudes plus élevées aux hautes latitudes qu'aux tropiques (Tohjima *et al.*, 2005). Néanmoins, la proximité avec l'océan influence également l'amplitude du cycle saisonnier, plus forte à proximité des océans que sur les continents. Malgré sa latitude plus basse, le site de Cold Bay, très influencé par l'Océan Pacifique a un cycle saisonnier de plus grande amplitude que le site d'Alert (à distance des principaux flux océaniques du Pacifique ou de l'Atlantique Nord).

L'amplitude du cycle saisonnier de l'APO observé à Ivittuut peut être comparée à l'amplitude attendue par la modélisation de la variation atmosphérique d'APO d'après une climatologie de flux air-océan d' $\text{O}_2$  (Keeling *et al.*, 1998). À partir d'une climatologie mensuelle de cartes d'anomalies d' $\text{O}_2$  (Najjar & Keeling, 1997) provenant d'observations océaniques, des valeurs mensuelles de flux air-océan d' $\text{O}_2$  sont déduites, puis transportées dans l'atmosphère avec le modèle TM2. L'amplitude saisonnière obtenue d'après ce modèle se situe entre 50 et 60 per meg dans la région du sud-Groenland, ce qui s'accorde bien avec la valeur de l'amplitude réellement observée. La région de plus forte amplitude est quant à elle centrée sur les îles Aléoutiennes, région proche de la station de Cold Bay. D'après cette même simulation, le maximum saisonnier d'APO doit se situer vers le 15 août, ce qui est également proche de nos observations, qui montrent un maximum situé au début du mois d'août.

#### 5.4.2 Cycle saisonnier du $\text{CH}_4$

La Figure 5.9 présente le cycle saisonnier du  $\text{CH}_4$  et l'écart-type associé, obtenu à partir des observations continues en moyennes journalières de septembre 2011 à juin 2014, ainsi que le cycle saisonnier moyen obtenu avec CCGvu. Les deux méthodes de calcul du cycle saisonnier moyen donnent des résultats cohérents. L'amplitude du cycle saisonnier moyen pour Ivittuut est d'environ 35 ppb. Le maximum et le minimum sont respectivement atteints à la mi-janvier et à la fin juillet. D'après le rapport WMO (2013), résumant les données de gaz à effet de serre du réseau, l'amplitude du cycle saisonnier moyen entre  $30$  et  $60^\circ\text{N}$ , ou entre  $60$  et  $90^\circ\text{N}$ , obtenu

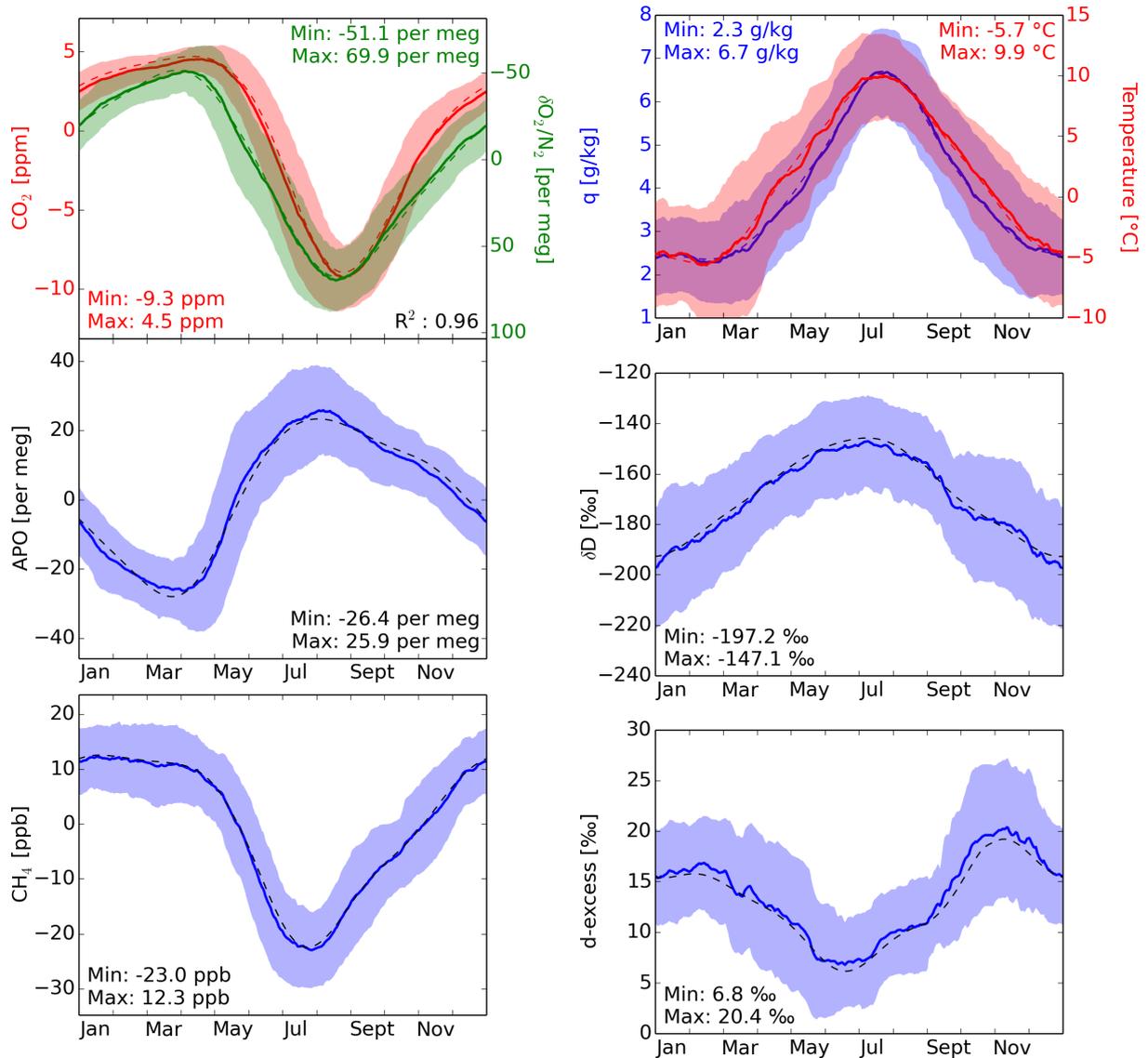


FIG. 5.9 – Cycles saisonniers moyens (traits pleins colorés) et écarts types (surfaces colorées) calculés à partir des moyennes journalières des observations à Ivittuut sur la période de septembre 2007 à juin 2014, et cycles saisonniers estimés avec CCGvu (trait pointillé noir), pour : le  $\text{CO}_2$  et le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , l'APO, le  $\text{CH}_4$ , la température (°C), l'humidité spécifique  $q$  (g/kg), le  $\delta D$  de la vapeur (‰) et le d-excess de la vapeur (‰). Pour le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , l'APO et le  $\text{CH}_4$  la tendance à long terme (moyenne glissante à 30 jours) a été enlevée pour le calcul du cycle saisonnier. Les extrema sont ceux des cycles saisonniers moyens calculés à partir des moyennes journalières. Pour le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , le  $R^2$  représente le coefficient de détermination d'une régression linéaire entre ces deux cycles saisonniers moyens.

*Seasonal cycles (colored plain curves) and standard deviations (colored area) calculated from daily averaged observations in Ivittuut, and seasonal cycles estimated with CCGvu (black dotted curve), for :  $\text{CO}_2$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , temperature (°C), specific humidity  $q$  (g/kg), vapour  $\delta D$  (‰) and vapour d-excess (‰). The extrema are those of the seasonal cycles computed from the long term detrended daily averaged observations. For  $\text{CO}_2$ , and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $R^2$  value is the determination coefficient of a linear regression between both average seasonal cycles. For  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO and  $\text{CH}_4$ , the long term trend has been removed.*

en moyennant les mesures d'un réseau d'observations est d'environ 35 ppb, avec un minimum atteint en juillet et un maximum en janvier.

Ce cycle saisonnier, marqué par un minimum estival, correspond bien à celui d'une station peu influencée par des sources naturelles locales dont les émissions sont concentrées en été, comme les feux de biomasse ou les zones humides (malgré une relative présence aux alentours de notre site). L'influence dominante sur la saisonnalité du  $\text{CH}_4$  atmosphérique de notre station est celle de la saisonnalité de la destruction photochimique (Dlugokencky *et al.*, 1994).

Une compilation d'observations à différentes latitudes (Khalil & Rasmussen, 1983), a montré des différences entre le minimum estival de concentration et le reste de l'année, de  $34 \pm 11$  ppb à Point Barrow ( $70^\circ \text{N}$ ) et de  $27 \pm 8$  ppb à Cape Meares ( $45^\circ \text{N}$ ), avec des amplitudes plus importantes vers les hautes latitudes et dans l'hémisphère nord. L'amplitude observée à Ivittuut est donc du même ordre de grandeur que les observations précédentes, à des latitudes similaires.

### 5.4.3 Cycles saisonniers des compositions isotopiques de la vapeur d'eau et des précipitations

#### 5.4.3.1 Cycle saisonnier de la vapeur d'eau

En Figure 5.9 sont présentés les cycles saisonniers moyens pour la température, l'humidité spécifique, le  $\delta\text{D}$  et le d-excess de la vapeur d'eau, à partir des moyennes journalières auxquelles on a enlevé la tendance à long terme, et à partir des composantes harmoniques de CCGvu. Les deux méthodes donnent des résultats cohérents, et on observe un cycle saisonnier se détachant de la variabilité synoptique pour ces trois composantes. Les amplitudes respectives des cycles saisonniers moyens sont de 4,4 g/kg, 50 ‰ et 12 ‰.

La période hivernale correspond à un plateau de valeurs minimales de température et d'humidité spécifique, entre décembre et février, avec les valeurs moyennes les plus faibles atteintes en février. Les maxima de température et d'humidité spécifique sont atteints à la mi-juillet. Le pic de température est légèrement plus lisse que celui de l'humidité spécifique mais ces différences sont peu significatives.

Au premier ordre, lorsque les conditions météorologiques sont froides et sèches (hiver), la distillation augmente et la composition isotopique de la vapeur est appauvrie ( $\delta\text{D}$  plus bas), et inversement pour des conditions estivales plus chaudes et plus humides. On remarque cependant des différences entre les cycles saisonniers de la température et de l'humidité spécifique et celui du  $\delta\text{D}$ . Le maximum de  $\delta\text{D}$ , entre fin mai et début juillet, est en effet atteint en avance par rapport au pic d'humidité spécifique, et d'autre part, le plateau hivernal d'humidité spécifique et de température ne se reflète pas sur les valeurs de  $\delta\text{D}$ , qui présentent un minimum entre fin décembre et début janvier. Le cycle saisonnier du  $\delta\text{D}$  présente des variations plus progressives au cours de l'année que les variations météorologiques locales de température et d'humidité spécifique, avec une transition plus brutale au printemps et à l'automne. Ceci reflète en partie la dépendance de  $\delta\text{D}$  au logarithme de l'humidité spécifique, comme remarqué précédemment.

Cependant, cela ne suffit pas à expliquer l'absence de plateau hivernal sur les valeurs de  $\delta D$ . Celles-ci ne peuvent donc pas uniquement s'expliquer par les variations locales de température et d'humidité spécifique. Il est probable que des modifications des sources d'humidité, ou des hauteurs de condensation nuageuse, puissent contribuer également à ces variations saisonnières. Les taux d'humidité spécifique observés à Ivittuut sont similaires à ceux observés par Steen-Larsen *et al.* (2015) en Islande durant l'été, mais plus bas en hiver. Le cycle saisonnier des valeurs de  $\delta D$  est alors plus marqué à Ivittuut qu'en Islande, où les valeurs hivernales ne sont pas systématiquement plus appauvries qu'en été.

Pour le d-excess, on constate que la variabilité synoptique est plus élevée en automne et en hiver, avec des valeurs de d-excess fréquemment très élevées. Ainsi, le maximum de d-excess est atteint en novembre. On note également dans nos observations un maximum local en février, plus faible que le maximum automnal. Il existe donc un déphasage entre le minimum hivernal de  $\delta D$  et le maximum automnal de d-excess. Un déphasage d'un mois a également été observé au centre du Groenland sur les cycles saisonniers du  $\delta D$  et du d-excess, à partir de mesures dans le névé (Hoffmann *et al.*, 1998). Cependant, il est possible que dans ce cas le déphasage soit lié à des processus de diffusion dans la neige (Johnsen *et al.*, 2000), ce qui n'est pas le cas pour nos observations. D'autre part, en été le minimum de d-excess est observé à la mi-juillet, soit en phase avec le maximum de  $\delta D$  et donc également en avance par rapport au pic d'humidité spécifique. Le cycle saisonnier moyen du d-excess est similaire à Ivittuut à celui observé en Islande par Steen-Larsen *et al.* (2015).

Les déphasages observés entre l'humidité spécifique et la composition isotopique de la vapeur d'eau indiquent que la variation d'humidité locale n'explique pas à elle seule les variations saisonnières de composition isotopique. De plus, les extrema de température de surface (graphe non présenté ici), en phase avec ceux de l'humidité spécifique, confirment ce diagnostic. D'autres processus doivent donc être pris en compte pour expliquer le cycle saisonnier de la composition isotopique de l'eau à Ivittuut, parmi lesquelles les changements d'origine de l'humidité, qui seront détaillés dans le chapitre suivant (voir Section 6.1.2.2).

Au delà du lien entre les valeurs de  $\delta D$  et l'humidité relative locale (elle même liée à l'humidité spécifique et à la température), on remarque que pour une humidité relative donnée, la vapeur est plus enrichie au printemps et en été qu'en automne et hiver (Figure 5.4c, e et g), et les extrema saisonniers de  $\delta D$  et d'humidité relative sont décalés. De même, à humidité spécifique, humidité relative ou température équivalente, le d-excess est généralement plus élevé en automne qu'en hiver ou au printemps, suggérant l'influence de changements de sources d'humidité.

#### 5.4.3.2 Cycle saisonnier de la composition isotopique des précipitations

La figure 5.10 présente l'évolution de septembre 2011 à décembre 2012 de la composition isotopique de la vapeur d'eau (en moyenne journalière), des précipitations et de la vapeur d'eau théorique à l'équilibre avec les précipitations. Pour cette dernière, les barres d'erreur représentent

en horizontal la période de collecte des précipitations, et en vertical, l'incertitude issue de la variation de température de surface (écart type) durant la période de collecte des précipitations. Pour les valeurs de précipitations, on distingue celles qui ont été récoltées sous forme liquide des précipitations neigeuses.

Concernant la composition isotopique des précipitations, les valeurs de  $\delta D$  sont comprises entre  $-150$  et  $-50$  ‰, avec des valeurs basses comparées au cycle saisonnier estimé d'après les mesures GNIP/IAEA à Grønnedal. L'amplitude du cycle saisonnier des valeurs de  $\delta D$  des précipitations est de l'ordre de  $30$  ‰ d'après les mesures GNIP/IAEA (voir Matériel Supplémentaire de l'article Bonne *et al.* (2014), en Annexe I). D'après les valeurs mesurées sur la période 2011/2012, le cycle saisonnier sur les valeurs de  $\delta D$  semble assez peu significatif par rapport à la variabilité à court terme. Les valeurs de d-excess varient entre  $-5$  et  $+20$  ‰. On constate des valeurs maximales pour les échantillons de neige durant l'automne 2011, qui se détachent de la climatologie des mesures GNIP/IAEA. Durant l'hiver, les échantillons de neige montrent en moyenne des valeurs de d-excess plus élevées que les échantillons de précipitations liquides. Cette différence peut refléter des différences de coefficients de fractionnement entre la condensation sur une phase solide et la condensation sur une phase liquide. Cette hypothèse suppose que la phase dans laquelle les échantillons sont collectés corresponde à la phase de l'eau condensée à l'intérieur des nuages. Elle peut être vraie dans le cas de nuages de basse altitude, dont la

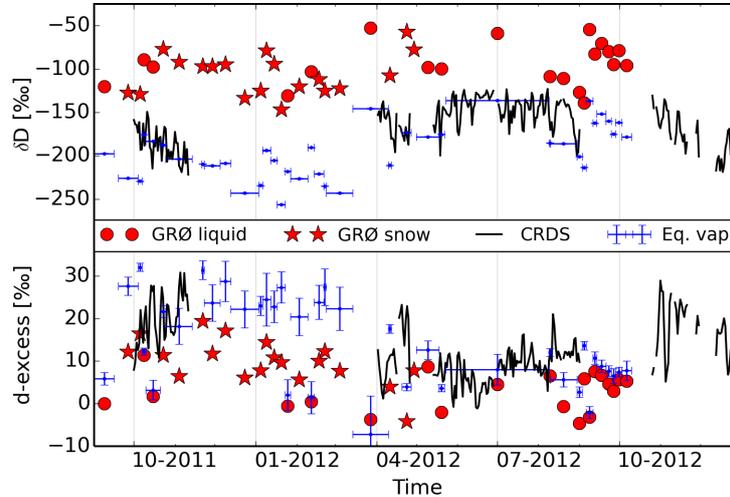


FIG. 5.10 – Séries temporelles de septembre 2011 à décembre 2012 de composition isotopique de la vapeur d'eau (moyennes journalières, traits pleins noirs), des précipitations (cercles rouges pour les précipitations sous forme liquide, et étoiles rouges pour les précipitations neigeuses) et de la vapeur d'eau théorique à l'équilibre avec la précipitation (croix bleues). En haut :  $\delta D$  (‰) ; en bas : d-excess (‰).

*Evolution from September 2011 to December 2012 of the isotopic composition of surface water vapour (daily averaged values, black curves), precipitation (red circles for liquid precipitation, and red stars for snow), and theoretical water vapour at equilibrium with liquid vapour (blue crosses). Up :  $\delta D$  (‰) ; bottom : d-excess (‰).*

prédominance a été montrée dans les régions arctiques, et au dessus de la mer du Labrador (Liu *et al.*, 2012).

Concernant les valeurs de vapeur théorique à l'équilibre avec les précipitations, on remarque un cycle saisonnier clair sur les valeurs de  $\delta D$  comme de d-excess. Ce cycle saisonnier suit celui des mesures de composition isotopique de la vapeur d'eau de surface, avec des valeurs de  $\delta D$  basses en hiver, et hautes en été, et inversement pour le d-excess. Comme pour la composition isotopique mesurée dans la vapeur d'eau, le d-excess est maximal en automne et en hiver pour les valeurs de vapeur théorique à l'équilibre avec les précipitations. On note également que les valeurs de composition isotopique mesurées directement dans la vapeur d'eau sont encadrées par les valeurs de vapeur théoriques issues de la neige et des précipitations liquides. La faiblesse du cycle saisonnier du  $\delta D$  observé dans les précipitations ne reflète que partiellement les variations observées directement dans la vapeur d'eau. L'importance des variations saisonnières du fractionnement isotopique joue un rôle majeur dans le cycle saisonnier du  $\delta D$  de la vapeur d'eau.

### 5.4.4 Conclusions sur les variations saisonnières

Les observations de  $CO_2$ , de  $\delta O_2/N_2$ , d'APO et de  $CH_4$  montrent toutes des cycles saisonnier marqués. Ces cycles saisonniers sont cohérents avec les observations d'autres stations péri-arctiques et leurs amplitudes présentent des variations interannuelles significatives, pouvant être dues à des changements du transport atmosphérique et/ou des sources et puits régionaux ou globaux des différents gaz.

Malgré la faible amplitude du cycle saisonnier des compositions isotopiques des précipitations montrée par nos observations et par les mesures GNIP/IAEA, un cycle saisonnier existe et est observable pour la vapeur d'eau, que ce soit sur les mesures directes ou sur les valeurs de vapeur théorique à l'équilibre avec les précipitations. Ces deux séries de données montrant des valeurs cohérentes, il est possible que la composition isotopique de la vapeur en surface soit représentative de celle à l'altitude de condensation. Cependant, cette hypothèse ne prend pas en compte l'existence possible d'échanges entre les précipitations et la vapeur de surface (par exemple par la réévaporation des gouttelettes). Cette comparaison souffre d'une faible précision des estimations de la composition isotopique de la vapeur théorique à l'équilibre avec les précipitations, en raison du manque d'informations sur les moments précis où ont lieu les épisodes de précipitations, et sur les températures exactes auxquelles la condensation s'effectue. Des mesures complémentaires d'altitude des nuages et des types de condensats pourraient permettre de répondre à ces questions.

<b>Espèce</b> <b>Unité</b>	<b>CO<sub>2</sub></b> (ppm/an)	<b>δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b> (per meg/an)	<b>APO</b> (per meg/an)	<b>CH<sub>4</sub></b> (ppb/an)
<b>2007-2014</b>	2.05 ± 1.24	-21.43 ± 9.98	-10.58 ± 6.06	6.09 ± 5.51
<b>2008-2013</b>	1.99 ± 1.31	-22.14 ± 10.09	-11.44 ± 5.32	4.60 ± 4.24
<b>2008</b>	1.63 ± 1.37	-10.92 ± 3.73	-6.65 ± 4.06	7.15 ± 5.78
<b>2009</b>	0.48 ± 1.37	-21.15 ± 10.31	-13.43 ± 6.94	-2.09 ± 1.31
<b>2010</b>	3.54 ± 0.65	-31.82 ± 7.15	-12.46 ± 6.05	6.23 ± 1.85
<b>2011</b>	1.67 ± 0.47	-13.71 ± 1.74	-9.96 ± 2.85	5.64 ± 0.87
<b>2012</b>	2.88 ± 0.37	-28.08 ± 5.96	-13.28 ± 1.51	6.54 ± 1.89
<b>2013</b>	1.73 ± 0.09	-27.17 ± 6.97	-12.87 ± 4.76	4.11 ± 2.50

TAB. 5.3 – Taux de croissance annuels du CO<sub>2</sub>, du δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, de l'APO et du CH<sub>4</sub> à Ivittuut, obtenus à partir des tendances lissées par CCGvu. L'erreur représente l'écart type du taux de croissance sur l'année.

*CO<sub>2</sub>, δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, APO and CH<sub>4</sub> growth rates at Ivittuut, obtained from CCGvu smoothed time series. The uncertainty represents the standard deviation on the growth during the year.*

## 5.5 Tendances à l'échelle multi-annuelle et variations à l'échelle inter-annuelle

Les séries temporelles obtenues à Ivittuut permettent d'analyser les tendances à long terme et la variabilité inter-annuelle du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub>, du δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et de l'APO, qui sont décrites dans la Section 5.5.1. Concernant la mesure de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations à Ivittuut, la durée de la série de mesure ne permet pas de déterminer de tendance à long terme. Il est cependant possible de comparer les variations moyennes observées d'une année sur l'autre, comme présenté dans la Section 5.5.2.

### 5.5.1 Tendances à l'échelle multi-annuelle et variabilité inter-annuelle du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et du δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

La figure 5.11 présente les taux de croissance annuels issus de la régression polynomiale par CCGvu pour le CO<sub>2</sub>, le δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, l'APO et le CH<sub>4</sub>. Ces taux de croissance présentent d'importantes variations interannuelles, allant de -1 à +4 ppm/an pour le CO<sub>2</sub>, de -5 à -40 per meg/an pour le δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, de -22 à +2 per meg/an pour l'APO, et de -5 à +20 ppb/an pour le CH<sub>4</sub>. Ces taux de croissance semblent être très sensibles aux effets de bords dûs à la limite temporelle des observations, et dépendent fortement de la date de début ou de fin des observations pour les premières et dernières années. Il faut donc être prudent quant à l'interprétation des valeurs obtenues durant la première et la dernière année.

On remarque pour le CO<sub>2</sub> un taux de croissance négatif pendant une courte période au début de l'année 2009. Cependant, ces valeurs sont compensées par des valeurs positives durant le reste de l'année et on obtient un taux de croissance strictement positif en intégrant sur l'année complète.

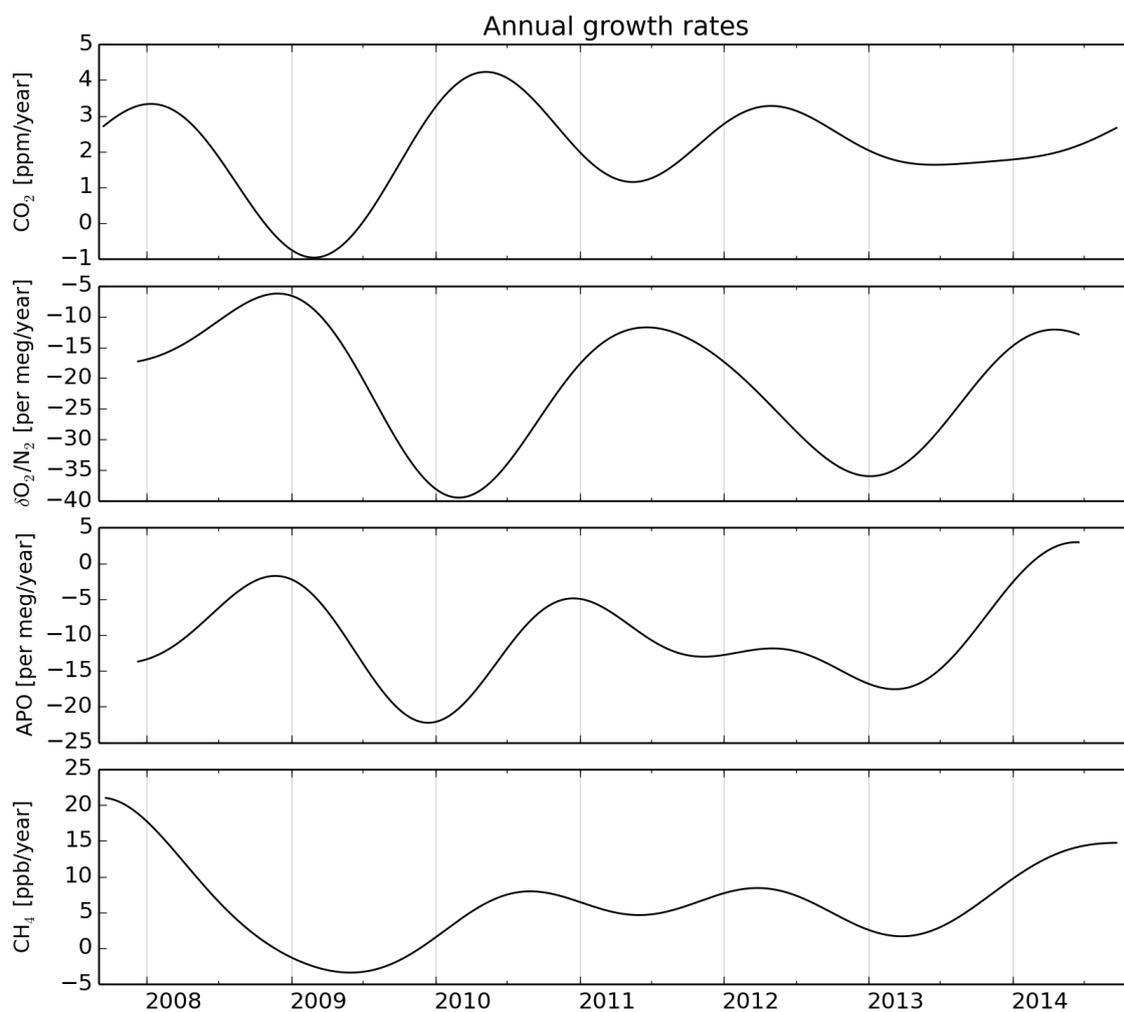


FIG. 5.11 – Taux de croissance annuels du CO<sub>2</sub>, du  $\delta O_2/N_2$ , de l'APO et du CH<sub>4</sub>, d'après les données continues horaires et les mesures flacons lissées par CCGvu, sur la période septembre 2007 à septembre 2014.

*Annual growth rates of CO<sub>2</sub>,  $\delta O_2/N_2$ , APO and CH<sub>4</sub>, estimated from the hourly averaged continuous data and the flasks measurements, smoothed by CCGvu, from September 2007 to September 2014.*

Les taux de croissance intégrés par année sont présentés en Table 5.3. L'augmentation à long terme du  $\text{CO}_2$  et la diminution du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et de l'APO sont liées aux émissions anthropiques de  $\text{CO}_2$ . Pour le  $\text{CO}_2$ , la tendance moyenne sur la période 2008-2013 ( $1,99 \pm 1,31$  ppm/an) est proche des tendances observées au Mauna Loa ( $2,08 \pm 0,39$  ppm/an, d'après Tans & Keeling, 2014). En revanche, les variations interannuelles sur cette tendance sont significativement différentes. La sporadicité des données peut avoir une influence sur le calcul de ces variations interannuelles, mais la variabilité de la circulation atmosphérique et l'inhomogénéité des concentrations de  $\text{CO}_2$  qu'elle engendre à l'échelle globale est probablement la principale responsable de ces différences (Murayama *et al.*, 2004).

Pour le  $\text{CH}_4$ , l'année 2009 ne semble pas montrer d'augmentation significative, contrairement aux autres années. Le taux de croissance est en revanche relativement stable, autour de 5 ppb/an sur la période 2010-2013. Le nombre limité de points de mesure de  $\text{CH}_4$  durant les premières années de la série semble renforcer les effets de bords de la méthode de calcul pour les années 2007-2008. En effet, entre septembre 2007 et septembre 2011, seules des mesures ponctuelles par flacons sont disponibles pour le  $\text{CH}_4$ . D'après le rapport WMO (2013), sur la période 2008 à 2011, les taux de croissance pour des latitudes entre 30 et 60 ° N, ou entre 60 et 90 ° N, sont relativement stables, autour de +5 ppb/an. Les taux de croissance récents (2010-2013), observés à Ivittuut sont donc proches de ces résultats.

### 5.5.2 Variabilité inter-annuelle de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations

L'évolution du climat en Atlantique Nord et en Arctique, avec de potentielles augmentations de l'humidité dans la région et des modifications des sources d'évaporation (Bintanja & Selten, 2014), devrait se refléter sur la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations. Cependant, l'observation de ces tendances à long terme nécessiterait des enregistrements sur une plus longue échelle de temps, de l'ordre de plusieurs décennies. Les enregistrements de composition isotopique de la vapeur d'eau sont trop courts (environ 2 ans) pour détecter des tendances multi-annuelles sur le site d'Ivittuut.

On peut cependant noter des variations à l'échelle inter-annuelle significatives, liées principalement aux conditions météorologiques. L'été 2012, dominé par une NAO négative, montre des humidités spécifiques et températures sensiblement plus élevées que l'été 2013 qui est lui dominé par une NAO positive (avec des pics d'humidité spécifique et de température de l'ordre de 3 g/kg et 3 °C plus élevés que les maxima de 2013, et de l'ordre de 5 g/kg et 8 °C au dessus des valeurs moyennes attendues pour la saison, voir figure 5.2). L'humidité associée à l'été 2012 est légèrement plus enrichie (de l'ordre de 10 à 20 ‰ en  $\delta\text{D}$ ), et on note plusieurs pics d'humidité et de température donnant lieu à des maxima de  $\delta\text{D}$  (autour de -100 ‰ contre des valeurs usuelles proches de -150 ‰ à cette saison).

L'hiver 2012 est caractérisé par une NAO fortement positive, alors que la NAO est neutre

durant l'hiver 2013. Cependant, l'absence d'observations isotopiques durant l'hiver 2012 empêche toute comparaison. Il semble néanmoins qu'il y ait une variabilité synoptique plus importante durant l'hiver 2011 que l'hiver 2012, au vu des variations de l'humidité spécifique. Après une période froide et sèche en hiver 2012 (entre fin février et mi-mars) non documentée par des mesures isotopiques de vapeur d'eau, la période chaude et humide suivante, de début à mi-avril 2012, présente une humidité isotopiquement plus riche (de l'ordre de +50‰ en  $\delta D$ ) et des valeurs de d-excess basses par rapport à l'année suivante.

On note également des valeurs de d-excess plus élevées à l'automne 2011 qu'à l'automne 2012 (jusqu'à plus de 40 ‰ contre 30 à 35 ‰), probablement en lien avec un hiver plus précoce en 2011 : les valeurs hivernales de basses humidités qui sont liées à ces d-excess élevés sont atteintes plus rapidement en 2011 qu'en 2012 et en 2013. Ceci rejoint le constat que les valeurs de d-excess sont généralement plus élevées en automne qu'en hiver ou au printemps pour des humidités relatives et températures équivalentes. On remarque ici que des conditions froides et sèches en automne sont ainsi responsables de valeurs extrêmes de d-excess.

### 5.5.3 Conclusions sur les tendances à l'échelle multi-annuelle et les variabilités inter-annuelles

Des tendances à l'échelle multi-annuelles sont clairement identifiables sur les mesures de gaz à effet de serre, de  $\delta O_2/N_2$  et d'APO. Pour le  $CO_2$ , le  $\delta O_2/N_2$  et l'APO, les variations à long terme sont directement liées aux émissions anthropiques de  $CO_2$ , qui sont modulées par l'évolution des puits de carbone de la biosphère terrestre et de l'océan. Pour le  $CH_4$ , les tendances à l'échelle multi-annuelles sont également liées aux activités anthropiques, mais elles sont fortement modulées par la variabilité des émissions naturelles. On remarque des variations à l'échelle inter-annuelle importantes sur ces tendances, notamment en lien avec la variabilité des sources et puits, mais probablement influencées par les variations du transport atmosphérique. Ces points seront abordés dans les chapitres suivants, dans le but d'isoler les influences relatives du transport atmosphérique et les échanges entre la surface et l'atmosphère.

Concernant la composition isotopique de la vapeur d'eau, les enregistrements sont trop courts pour observer des tendances à l'échelle multi-annuelle. D'éventuelles variations à l'échelle multi-annuelles seraient liées à des variations climatiques, donc fortement dominées par les variations météorologiques interannuelles. On ne s'attend donc pas à observer des tendances sur des échelles de temps inférieures à plusieurs décennies. Pourtant, nos observations montrent des variations significatives à l'échelle interannuelle. L'exemple de l'été 2012 chaud et humide est particulièrement intéressant, et une étude plus détaillée d'un des événements extrêmes de cette saison sera présentée dans le chapitre suivant, en relation avec des observations et des simulations atmosphériques à l'échelle du bassin est de l'Atlantique Nord.

Les variations saisonnières, les tendances à l'échelle multi-annuelle et les variations interannuelles connues, la variabilité rémanente sur les signaux est due aux variations à haute fréquence.

Specie	Total				Winter		Spring		Summer		Autumn	
	Min	Max	$N_{ext}$	$N$	$N_{ext}$	$N$	$N_{ext}$	$N$	$N_{ext}$	$N$	$N_{ext}$	$N$
CO <sub>2</sub>	-5.4	9.5	484	2197	94	647	58	500	201	513	131	537
$\delta O_2/N_2$	-114.6	66.7	362	1512	53	374	65	388	173	391	71	359
APO	-116.5	61.0	320	1499	57	371	85	386	122	385	56	357
CH <sub>4</sub>	-31.0	23.9	270	1098	73	249	71	252	64	290	62	307

TAB. 5.4 – Valeurs minimales et maximales des résidus aux courbes lissées par CCGvu (Min et Max), nombre d'événements synoptiques importants sortant de l'écart-type de la distribution ( $N_{ext}$ ) et nombre de points de mesures ( $N$ ), pour la période totale de septembre 2011 à septembre 2014, pour l'hiver, pour le printemps, pour l'été et pour l'automne : pour le CO<sub>2</sub>, le  $\delta O_2/N_2$ , l'APO et le CH<sub>4</sub>.

*Minima and maxima of CCGvu smoothed curves residuals (Min and Max), number of large synoptic events above one standard deviation ( $N_{ext}$ ) and number of data points ( $N$ ) for the complete period from September 2011 to September 2014, for the winter, spring, summer and autumn periods : for CO<sub>2</sub>,  $\delta O_2/N_2$ , APO and CH<sub>4</sub>.*

Il s'agit donc d'une part des variations diurnes récurrentes, que l'on a déjà décrites, ou des variations à l'échelle synoptique (de l'ordre de quelques jours). La section suivante s'intéresse à la description de variabilité synoptique des paramètres observés. Les variations à l'échelle interannuelle résultent en partie de l'accumulation d'événements à l'échelle synoptique plus ou moins forts et plus ou moins nombreux d'une année à l'autre. Il est donc utile de décrire ce type de variations pour mieux comprendre les changements aux échelles de temps plus longues.

## 5.6 Variations à l'échelle synoptiques

### 5.6.1 Variations synoptiques du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et du $\delta O_2/N_2$

La figure 5.12 présente une estimation des variations synoptiques du CO<sub>2</sub>, du  $\delta O_2/N_2$ , de l'APO et du CH<sub>4</sub>, entre septembre 2011 à septembre 2014. Les variations synoptiques sont déduites des résidus par rapport à la courbe lissée par CCGvu (filtres passe-bas et passe-haut à 80 jours et 667 jours), ce qui permet de s'affranchir des variations saisonnières, inter-annuelles, et des tendances multi-annuelles. Afin de s'affranchir des variations diurnes observées en été, cette courbe lissée a été calculée à partir de séries de données constituées du premier décile de la distribution journalière des valeurs horaires (seules les valeurs les plus basses de la journée sont donc prises en compte, ce qui permet de filtrer les maxima liés aux cycles diurnes). Ces séries temporelles font ressortir les variations synoptiques de durée significative supérieure ou égale à 24 heures. Les écarts-types de ces distributions sont assez faibles ( $\sim 1$  ppm pour le CO<sub>2</sub>,  $\sim 15$  per meg pour le  $\delta O_2/N_2$ ,  $\sim 11$  per meg pour l'APO,  $\sim 6$  ppb pour le CH<sub>4</sub>). Cependant, les amplitudes des distributions révèlent des événements synoptiques de variations significativement importantes.

La table 5.4 présente les amplitudes maximales et minimales des résidus pour chaque espèce,

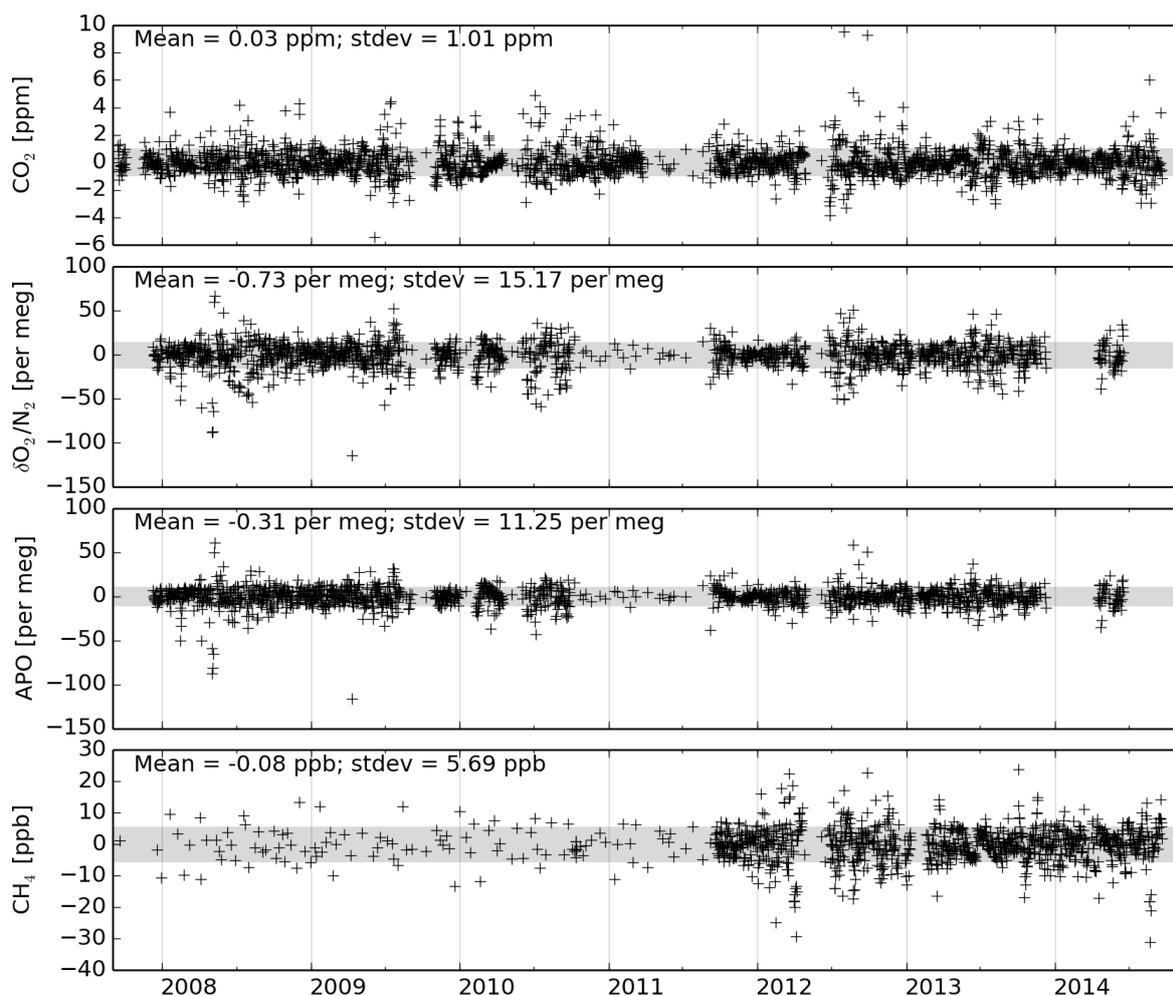


FIG. 5.12 – Résidus des courbes lissées par CCGvu à partir du premier décile des distributions journalières des données horaires, pour le CO<sub>2</sub>, le  $\delta O_2/N_2$ , l'APO et le CH<sub>4</sub>, de septembre 2011 à septembre 2014.

*CCGvu smoothed curves residuals for the first decile of daily distributions of hourly values, for CO<sub>2</sub>,  $\delta O_2/N_2$ , APO and CH<sub>4</sub>, from September 2011 to September 2014.*

ainsi que le nombre d'événements dépassant un écart-type, pour toute la période et par saison. Malgré des écarts-types assez faibles, il existe donc des événements d'amplitudes significatives à l'échelle synoptique. Pour l'APO, les événements synoptiques identifiés peuvent être du même ordre de grandeur que l'amplitude des variations saisonnières (de l'ordre de 50 per meg), ce qui peut être indicatif d'une forte influence d'échanges océaniques. On remarque pour le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et l'APO, une prédominance des événements de variabilité synoptique durant l'été. L'influence des sources et puits de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  actifs dans la région durant l'été semble donc se refléter sur la distribution des événements synoptiques, en dehors de la variabilité à l'échelle diurne. Ceci n'est pas observé pour le  $\text{CH}_4$ .

Sur l'ensemble des événements synoptiques de  $\text{CO}_2$  d'amplitudes significatives, une comparaison avec les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (variations des valeurs en moyenne horaire sur les 3 jours entourant l'événement synoptique) n'a pas permis de mettre en évidence d'évolution commune récurrente des deux paramètres à l'échelle synoptique. Les rapports d'oxydation obtenus sont très variables d'un événement à l'autre.

Les mesures continues effectuée à Ivittuut permettent d'isoler de nombreux événements de variabilité significative à l'échelle synoptique sur les mesures de  $\text{CO}_2$ , de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , d'APO et de  $\text{CH}_4$ . Les variations obtenues ne sont pas nécessairement concomitantes pour tous ces paramètres, et les rapports entre les variations des différentes espèces sont très variables. L'étude de ces rapports peut être utile s'il est possible de les relier à des processus particuliers, qui peuvent être connus, par exemple grâce à des outils de modélisation du transport atmosphérique.

### 5.6.2 Variations synoptiques de la composition isotopique de la vapeur d'eau

Pour isoler un ensemble d'événements synoptiques affectant la vapeur d'eau, on a choisi d'étudier spécifiquement les événements d'augmentation rapide d'humidité à la station d'Ivittuut. On a fixé un critère que l'on a appliqué à notre série de données, qui nous a permis d'isoler ainsi 15 événements synoptiques entre septembre 2011 et décembre 2013, durant lesquelles on dispose d'observation de la composition isotopique de la vapeur d'eau. Les événements sont sélectionnés lorsque l'humidité spécifique moyenne journalière augmente de plus de 1,9 g/kg en 2 jours. Les événements ainsi sélectionnés sont représentés en Figure 5.13. Contrairement à ce qui a été observé pour le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et l'APO, le maximum de variabilité synoptique n'est pas observé en été. Ici, un seul événement a été sélectionné en été, alors qu'il y a 5 événements en automne, 4 en hiver et 5 au printemps. Cependant, la période hivernale est sous-représentée dans nos mesures isotopiques. On remarque que le critère retenu ne permet pas de sélectionner un événement important d'augmentation d'humidité début juillet 2012, car l'augmentation est légèrement trop lente. Cet événement spécifique sera étudié en détail en Section 6.3.

La Figure 5.14 montre pour chaque événement indépendant et pour un événement composite moyen, l'évolution de l'humidité, de la température, de la pression atmosphérique de surface, de l'humidité spécifique et de la composition isotopique de la vapeur d'eau durant les 4

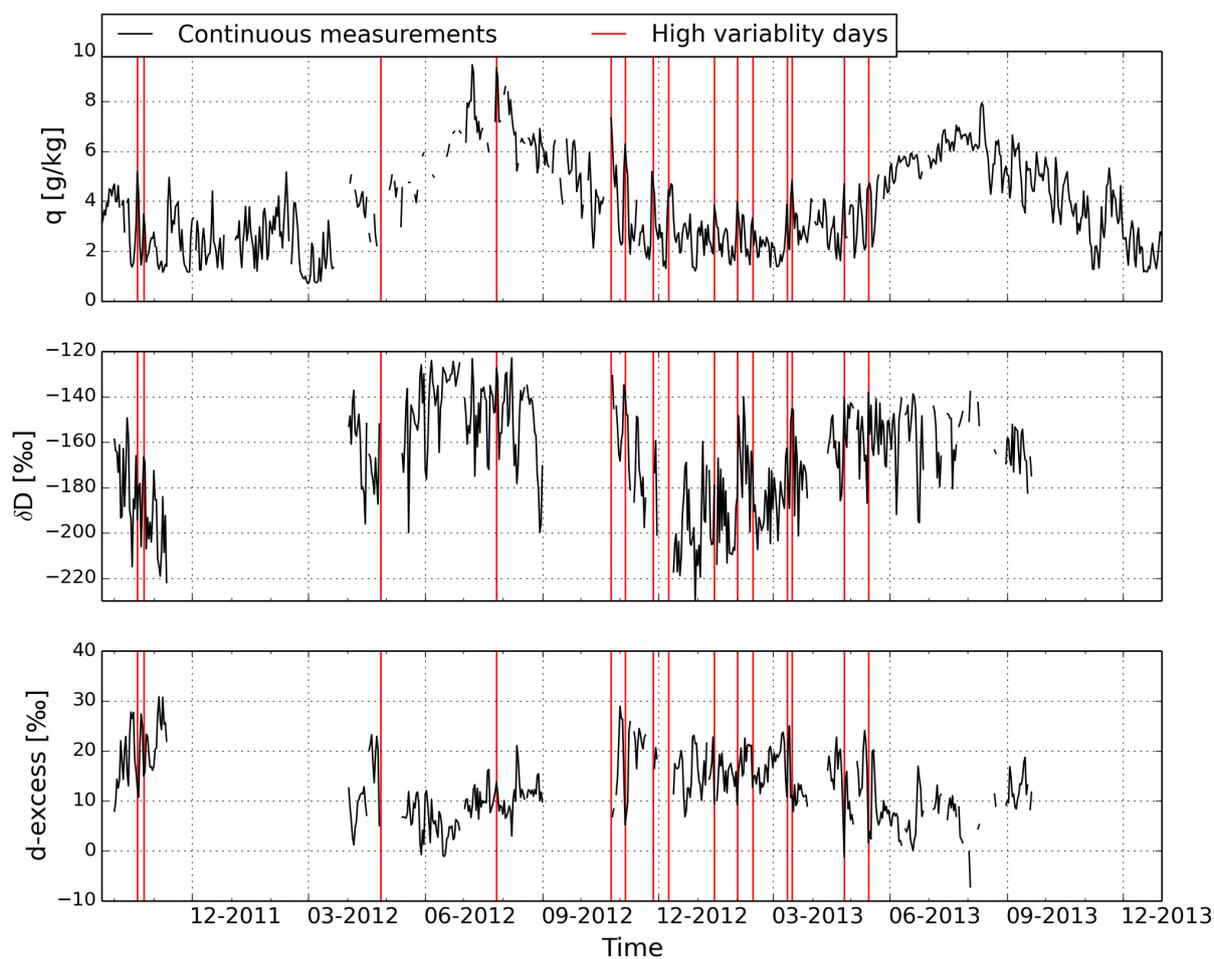


FIG. 5.13 – Séries temporelles de la composition isotopique de la vapeur d'eau en moyenne journalière (noir) et événements synoptiques (rouge) sélectionnés parmi les jours où des mesures de  $\delta D$  et  $d$ -excess sont disponibles. Le critère définissant un événement synoptique est une augmentation de l'humidité spécifique supérieure à 1,9 g/kg en moins de 2 jours. 15 événements ont été sélectionnés d'après ce critère.

*Time series of water vapour daily averaged isotopic composition (black), and synoptic event (red) selected among the days where  $\delta D$  and  $d$ -excess measurements are available. The synoptic events are defined here when specific humidity increases of 1.9 g/kg in less than 2 days. 15 events are selected.*

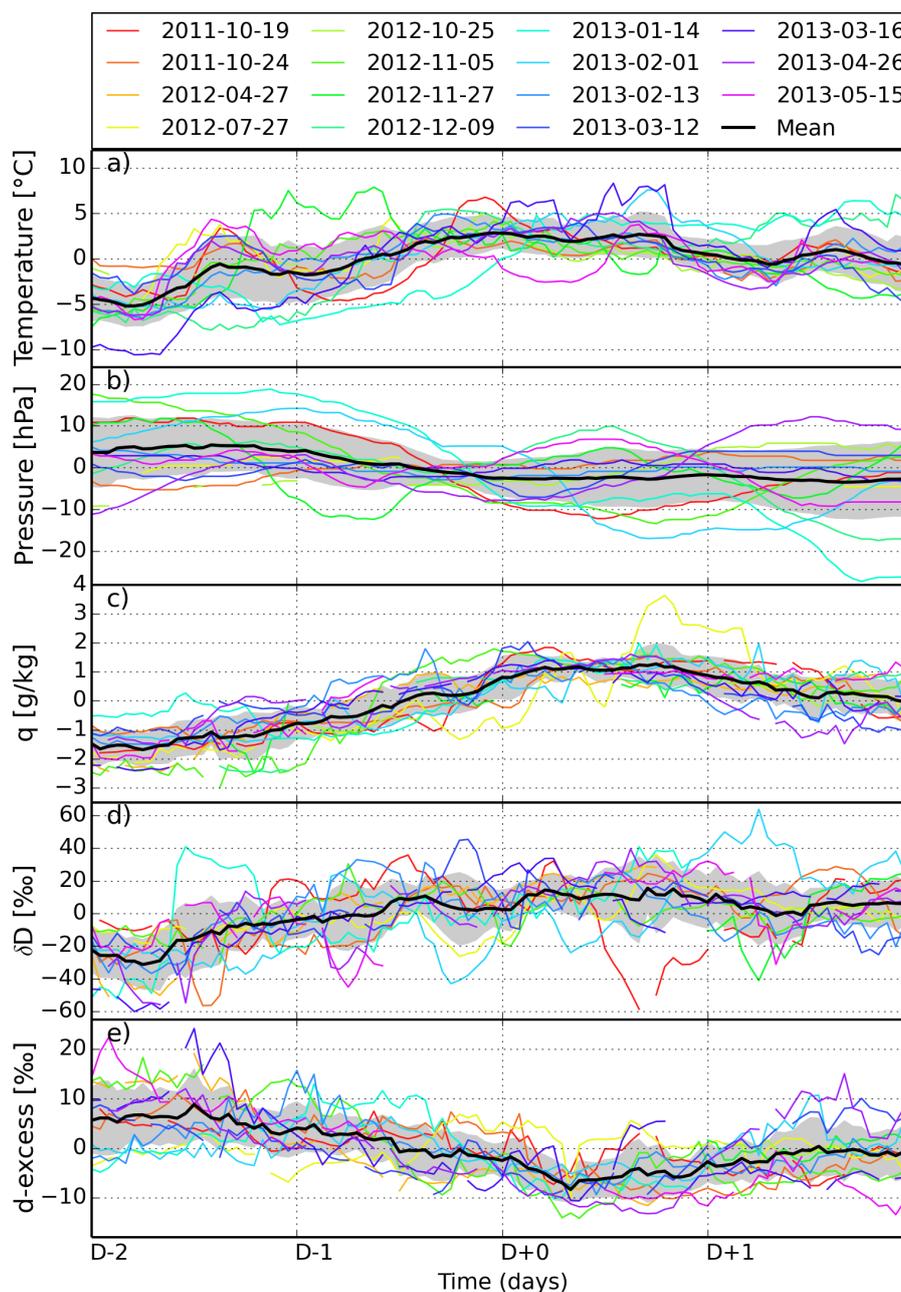


FIG. 5.14 – Données horaires sur 4 jours de 15 événements synoptiques (courbes colorées) observés à Ivittuut, et de la valeur moyenne de l'ensemble des événements (courbe noire épaisse) avec son écart-type (surface grise). Les anomalies sont calculés par rapport à la valeur moyenne durant les 4 jours entourant l'augmentation d'humidité. De haut en bas : température ( $^{\circ}\text{C}$ ), pression (hPa), humidité spécifique (g/kg),  $\delta D$  (‰) et d-excess (‰).

*Four-day time series of 15 synoptic events (colour curves) observed at Ivittuut and composite event mean value (thick black curve) and standard deviation (grey shade). Anomalies are calculated as the difference between hourly values and the averaged values over the 4 days surrounding the humidity increase. Top to bottom : temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), pressure (hPa), specific humidity (g/kg),  $\delta D$  (‰) and d-excess (‰).*

jours encadrant l'événement étudié. On note ainsi que cette augmentation d'humidité spécifique s'accompagne pour l'ensemble des événements, de variations semblables des autres paramètres. Ainsi, pour une augmentation moyenne d'humidité spécifique de 3 g/kg, la température augmente de 8°C et la pression diminue de 9 hPa. Cette diminution de la pression montre bien que ces événements correspondent à l'arrivée de dépressions atmosphériques. Des variations importantes sont également observées sur la composition isotopique de la vapeur d'eau, avec une augmentation moyenne du  $\delta D$  de 47 ‰, et une diminution moyenne du d-excess de 17 ‰.

Ces événements présentent donc des évolutions semblables, et sont couplés à des passages dépressionnaires sur la région. Ces changements locaux sont donc liés à des processus de grande échelle. Les modifications du transport atmosphérique en lien avec ces événements seront analysées dans le chapitre suivant.

Les relations estimées entre la composition isotopique de l'eau et les paramètres météorologiques sont données en Table 5.2 pour l'événement synoptique composite. On remarque que les relations obtenues sont logiquement proches de celles observées sur la période de l'automne uniquement, saison durant laquelle les événements synoptiques sont plus marqués et fréquents. Les relations statistiques globales combinent les effets des variations saisonnières, et des variations synoptiques (marqués par une plus forte pente  $\delta D$ -température).

La variabilité synoptique observée à Ivittuut sur la vapeur d'eau est moins importante que celle observée en Islande par Steen-Larsen *et al.* (2015), où des valeurs très appauvries peuvent être observées occasionnellement en hiver, atteignant le même niveau d'appauvrissement qu'à Ivittuut malgré un cycle saisonnier moins marqué. Lorsque l'on analyse les séries temporelles de la composition isotopique de la vapeur d'eau sur les deux sites (Figure non présentée), certaines périodes semblent montrer des variations à l'échelle synoptique assez similaires à Ivittuut et en Islande. Cependant, une corrélation simple des variations à l'échelle synoptique ne donne pas de résultats significatifs. L'absence de continuité dans les observations des deux sites complique les comparaisons directes à l'échelle synoptique pour des événements particuliers.

Les événements synoptiques que l'on a sélectionné ici à partir de variations sur l'humidité spécifique, s'ils montrent des variations communes pour la composition isotopique de la vapeur d'eau, ne montrent en revanche pas de variations communes pour les gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ), le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et l'APO (figure non présentée).

### 5.6.3 Conclusions sur les variations synoptiques

Si l'ensemble des paramètres mesurés à la station d'Ivittuut présentent des variations significatives fréquentes à l'échelle synoptique, il est difficile d'établir des liens directs entre les variations des différents paramètres. Les variations de forte amplitude pour un paramètre ne sont pas nécessairement accompagnées de variations fortes pour les autres paramètres, et les rapports entre les variations de différents paramètres sont généralement très diversifiés d'un événement à l'autre. L'indépendance des variations entre différents paramètres traduit peut-être l'importance

de l'effet de sources devant les variations du transport atmosphérique, ce qui validerait l'intérêt du site de mesure pour documenter les échanges entre la surface et l'atmosphère des différents paramètres.

Le type d'événements synoptiques identifié pour la vapeur d'eau montre cependant des caractéristiques se reproduisant d'un événement à l'autre, et se reflétant sur la composition isotopique de la vapeur d'eau. Dans le chapitre suivant, on étudiera les variations du transport atmosphérique d'humidité de ces événements particuliers.

## 5.7 Conclusions

Dans ce chapitre, on a constaté que pour l'ensemble des paramètres étudiés, les variations observées sont le résultat de divers processus agissant à des échelles de temps distinctes, qui ont été analysées séparément. La table 5.5 résume l'ordre de grandeur des variations typiques observées pour chaque échelle de temps, pour les paramètres  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , humidité spécifique  $q$ ,  $\delta\text{D}$  et d-excess. L'un des constats de cette étude est la moindre importance des variations à l'échelle diurne pour la plupart des paramètres, par rapport aux autres échelles de temps, hormis le  $\text{CO}_2$  en été. La faiblesse des variations à l'échelle diurne signifie qu'il existe peu de processus locaux agissant sur les paramètres observés, ce qui est un atout pour l'exploitation et la documentation de processus atmosphériques de grande échelle et justifie le choix de ce site d'étude pour observer des concentrations de fond dans l'hémisphère nord. Pour le  $\text{CO}_2$ , le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , et le  $\text{CH}_4$ , le cycle saisonnier est la source de variabilité dominante. Pour l'APO et le  $\delta\text{D}$ , le cycle saisonnier et les variations synoptiques sont du même ordre de grandeur et dominant les autres variations. On remarque également des variations interannuelles très fortes pour le  $\delta\text{D}$ . Enfin, pour le d-excess, les variations les plus importantes sont celles à l'échelle synoptique.

	$\text{CO}_2$ ppm	$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ per meg	APO per meg	$\text{CH}_4$ ppb	$q$ g/kg	$\delta\text{D}$ ‰	d-excess ‰	T °C
Cycle diurne estival	5	20	14	4	0,5	8	5	6
Variations synoptiques	5	50	50	20	2	50	20	10
Variations saisonnières	15	120	50	35	9	50	15	15
Croissance annuelle	2	-21	-10	6	-	-	-	-
Variabilité interannuelle	1	10	5	5	1	30	10	10

TAB. 5.5 – Ordres de grandeur des variabilités à différentes échelles de temps pour les paramètres observés à Ivittuut :  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , humidité spécifique  $q$ ,  $\delta\text{D}$ , d-excess et température.

*Order of magnitude of variabilities of  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , specific humidity  $q$ ,  $\delta\text{D}$ , d-excess and temperature for different time scales at Ivittuut.*

Certains paramètres montrent des variations communes à certaines échelles de temps, avec des rapports spécifiques à chaque échelle de temps. Par exemple, les liens entre  $\text{CO}_2$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  donnent lieu à des rapports différents à l'échelle diurne, à l'échelle saisonnière et à l'échelle

multiannuelle, et des rapports très divers à l'échelle synoptique. De même, les liens entre la composition isotopique de la vapeur d'eau et les paramètres météorologiques peuvent être très différents d'une échelle de temps à l'autre.

Dans le chapitre suivant, on s'intéressera donc aux variations de transport atmosphérique de grande échelle pouvant être à l'origine des variations observées. On se basera pour cela sur des observations issues d'autres sites de mesures distants d'Ivittuut (des variations communes sur différents sites sont aussi un moyen de valider nos observations) ainsi que sur les résultats de simulations atmosphériques, qui donneront des informations à grande échelle comparables aux observations locales.



## Chapitre 6

# Représentativité spatiale de la composition atmosphérique au sud Groenland et influence des processus de grande échelle

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Influence du transport sur la composition atmosphérique . . . . .</b>	<b>165</b>
6.1.1	Zone d'influence moyenne de la station . . . . .	165
6.1.1.1	Empreinte moyenne des masses d'air . . . . .	165
6.1.1.2	Zones sources moyennes d'humidité . . . . .	165
6.1.2	Lien entre transport et variations de la composition atmosphérique . . .	167
6.1.2.1	Variations à l'échelle synoptique du transport atmosphérique .	167
6.1.2.2	Variations à l'échelle saisonnière . . . . .	171
<b>6.2</b>	<b>Confrontation à des sorties de modèles de circulation atmosphérique</b>	<b>172</b>
6.2.1	Reproduction des concentrations de CH <sub>4</sub> dans une inversion globale utilisant LMDz . . . . .	173
6.2.2	Modélisation de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations par LMDz-iso . . . . .	176
<b>6.3</b>	<b>Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau . . . . .</b>	<b>183</b>
6.3.1	Introduction . . . . .	185
6.3.2	Data and methods . . . . .	188
6.3.2.1	In situ water vapour isotopic measurements . . . . .	188
6.3.2.2	IASI remote sensing data and model-data comparison methodology . . . . .	189
6.3.2.3	Distillation simulation using a theoretical model . . . . .	189

6.3.2.4	Isotopic enabled atmospheric general circulation models . . . . .	190
6.3.2.5	Regional atmospheric modelling . . . . .	191
6.3.2.6	Moisture source diagnostic . . . . .	193
6.3.2.7	Time scales used for the analyses . . . . .	193
6.3.3	Results and discussion . . . . .	194
6.3.3.1	Greenland meteorological changes during the melt event . . . . .	194
6.3.3.2	Moisture sources locations . . . . .	197
6.3.3.3	Observations of water vapour isotopic composition . . . . .	200
6.3.3.4	Simulation of isotopic distillation during water transport . . . . .	202
6.3.3.5	Simulations of water vapour isotopic composition . . . . .	204
6.3.3.6	Meteorological conditions and water vapour isotopic composition in the moisture source region . . . . .	208
6.3.4	Conclusions and perspectives . . . . .	209
6.3.5	Ivittuut moisture source diagnostic . . . . .	213
6.3.6	NEEM water vapour isotopic composition and meteorological parameters relationships . . . . .	214
6.3.7	Cloud fraction over Ivittuut and NEEM from CALIPSO observations and LMDz-iso . . . . .	215
6.3.8	Different parametrisations of mixed clouds representation in LMDz-iso model . . . . .	218
6.3.9	Measurements of snow pit impurity at NEEM . . . . .	221
<b>6.4</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>223</b>

---

**P**OUR COMPRENDRE les variations de la composition atmosphérique observées à Ivittuut, les informations locales ne sont pas suffisantes. En effet, la station semble être peu soumise à des sources locales de gaz à effet de serre, quant à la composition isotopique de l'eau, les paramètres météorologiques mesurés sur place ne suffisent pas à expliquer la totalité des variations observées. Dans ce chapitre, on exploitera des informations disponibles à distance du site d'observations, obtenues à partir de simulations atmosphériques (Chapitre 4) ou d'observations effectuées sur d'autres sites (Annexe G), afin d'identifier les processus de grande échelle spatiale affectant les paramètres mesurés à Ivittuut.

## 6.1 Influence du transport sur la composition atmosphérique

### 6.1.1 Zone d'influence moyenne de la station

#### 6.1.1.1 Empreinte moyenne des masses d'air

La figure 6.1.a présente l'empreinte moyenne des masses d'air arrivant à Ivittuut entre 2007 et 2013 calculée à partir des rétro-trajectoires Flexpart de durée de vie de 10 jours, en échelle logarithmique. L'influence moyenne décroît logiquement avec la distance, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour des événements uniques, mais est une conséquence de la moyenne sur un grand nombre d'événements. En dehors de cette décroissance, on observe une prédominance des influences en provenance des côtes ouest et est groenlandaises, le continent groenlandais formant une barrière orographique, limitant l'origine des masses d'air dans cette direction. D'autre part, l'influence moyenne est plus importante à l'ouest qu'à l'est de la station, reflétant la direction privilégiée des vents.

#### 6.1.1.2 Zones sources moyennes d'humidité

La figure 6.2 montre les zones de remplissage d'humidité ayant lieu à l'intérieur de la couche limite pour les masses d'air arrivant à Ivittuut sur la période d'octobre 2011 à septembre 2013, soit deux années complètes. Ces calculs ont été effectués avec le modèle Flexpart et l'outil de diagnostic des sources d'humidité, en calculant des rétro-trajectoires sur une durée de 10 jours. On constate qu'il existe des sources locales prédominantes d'évaporation situées dans la région du sud du Groenland. D'autre part, on note de très fortes influences de l'ouest de l'Atlantique Nord, entre les eaux du courant chaud d'Irminger au sud du Groenland, et les eaux chaudes du Gulf Stream. Sur le continent américain, la région du Canada au nord-est des Grands Lacs est également une zone montrant des évaporations importantes. Enfin, il existe des sources d'humidité moins importantes à l'est de l'Atlantique Nord, ou en provenance du nord de la Baie de Baffin ou du Canada arctique. La prédominance des sources les plus proches de la station est principalement due au fait de moyenner sur une longue période. Toutes les masses d'air arrivant au même point quelle que soit leur origine, leur concentration entraîne des valeurs fortes autour

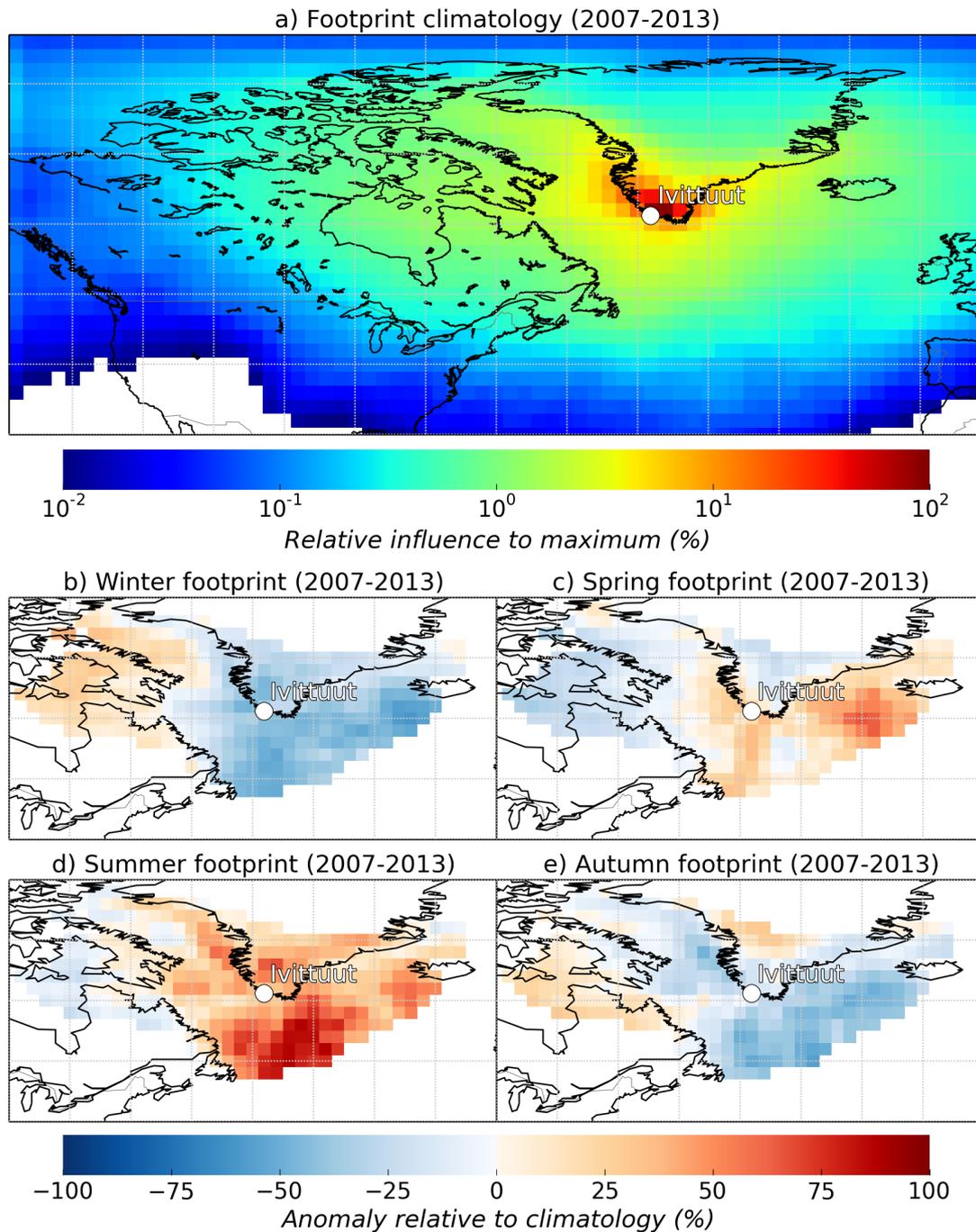


FIG. 6.1 – Empreintes moyenne et anomalies saisonnières pour les masses d’air arrivant à Ivittuut entre 2007 et 2013 : a) empreinte période complète en relatif au point maximal ; anomalies par rapport à l’empreinte moyenne pour (b) l’hiver (janvier, février, mars), (c) le printemps (avril, mai, juin), (d) l’été (juillet, août, septembre) et (e) l’automne (octobre, novembre, décembre).

(a) Climatological footprint relative to maximum values, for air masses arriving in Ivittuut, between 1993 and 2013 (the color scale is logarithmic). Anomalies relative to climatology for (b) winter (January, February, March), (c) spring (April, May, June), (d) summer (July, August, September), (e) autumn (October, November, December).

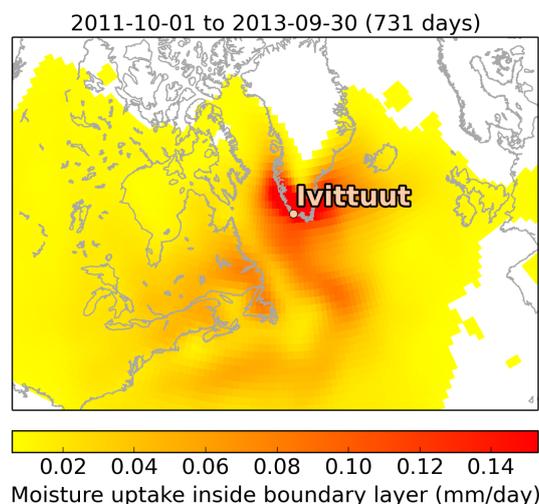


FIG. 6.2 – Remplissage d’humidité à l’intérieur de la couche limite, calculé à partir du modèle semi-Lagrangien de dispersion Flexpart et de l’outil de diagnostic des sources d’humidité, pour des masses d’air (de durée de vie de 10 jours) arrivant à Ivittuut, moyenné sur la période octobre 2011 à septembre 2013.

*Moisture uptake inside boundary layer, from 10 days backward lagrangian backtrajectories of air masses arriving at Ivittuut from October 2011 to September 2013, computed with dispersion model Flexpart and its moisture source diagnostic tool.*

de la station, alors que les autres sources seront diluées par l’échantillonnage dû aux variations synoptiques. Cette carte des sources d’humidité moyenne ne reflète donc pas la diversité des situations météorologiques possibles.

### 6.1.2 Lien entre transport et variations de la composition atmosphérique

Les variations à l’échelle journalière sont le reflet de processus locaux, des changements de hauteur de couche limite ou de direction du vent durant la journée modifiant la composition atmosphérique observée en surface. On s’intéresse ici aux variations du transport atmosphérique, de l’échelle synoptique à l’échelle inter-annuelle, pouvant être à l’origine des variations de la composition atmosphérique observées à Ivittuut.

#### 6.1.2.1 Variations à l’échelle synoptique du transport atmosphérique

##### Lien avec les variations de concentrations en gaz à effet de serre

Durant l’été, on a vu pour certains jours des variations diurnes régulières de la concentration de  $\text{CH}_4$ . Il semble que pour ces jours, l’empreinte des masses d’air soit généralement localisée autour de la station, et préférentiellement au dessus de la calotte groenlandaise (simulations non présentées ici). Il est possible que des variations locales de direction et vitesse du vent (comme des effets de brises de mer et de terre) aient lieu durant ces périodes, sans être nécessairement

simulées par le modèle (au vu de la faible résolution des données ECMWF utilisées,  $1^\circ \times 1^\circ$ ). Les jours où le cycle diurne de  $\text{CH}_4$  est masqué par de fortes variations à l'échelle synoptique, on remarque en revanche que les empreintes correspondantes sont plus étalées et varient fortement au cours de la journée (figures non présentées ici). Les empreintes plus étalées révèlent probablement des vents de grande échelle plus forts pour ces jours.

Il est possible que des variations à l'échelle synoptique observées sur les mesures de gaz à effet de serre soient liées à des changements de grande échelle de transport atmosphérique.

Un exemple de variations à l'échelle synoptique concordant avec des changements de trans-

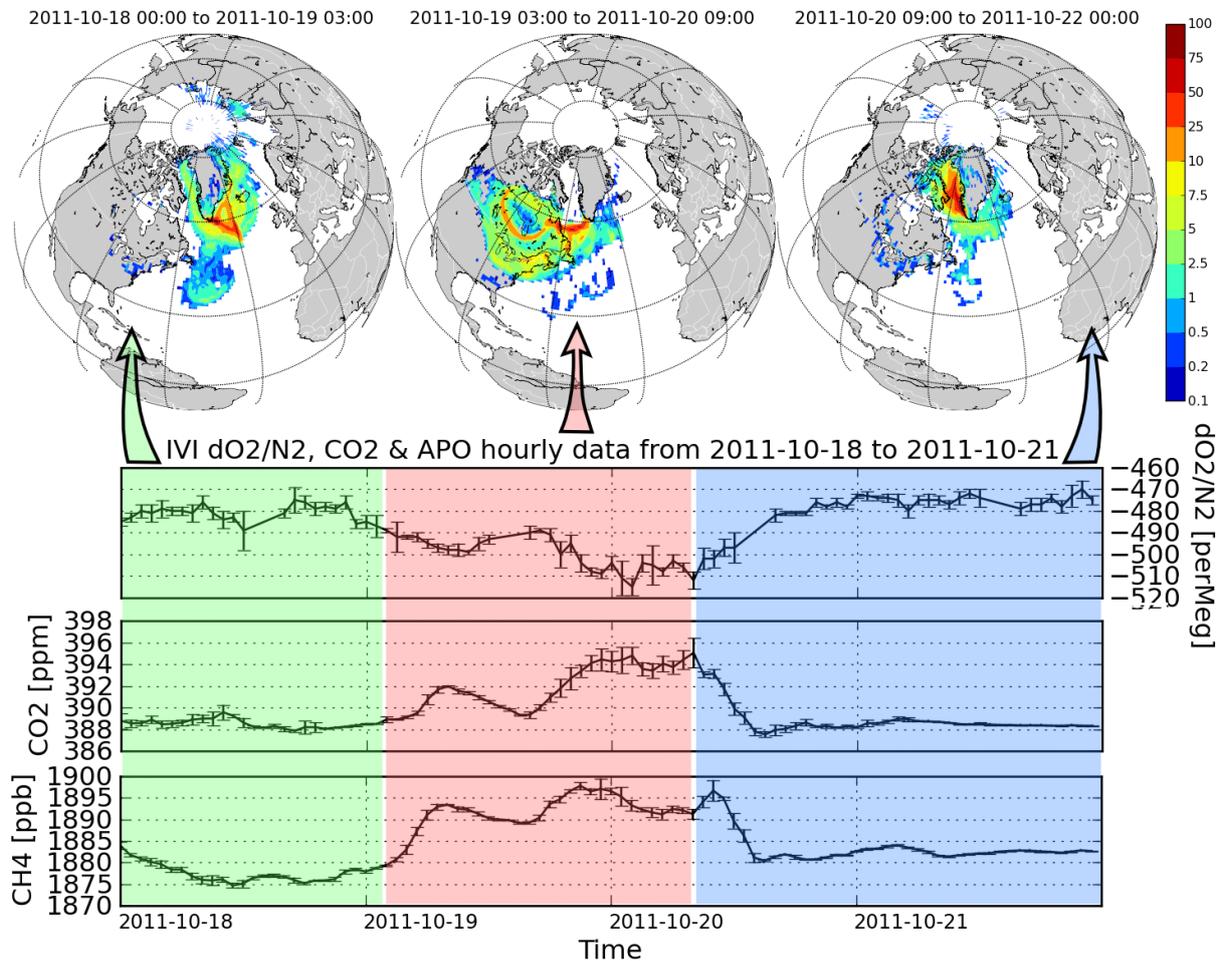


FIG. 6.3 – Séries temporelles horaires de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ , du 18 au 21 octobre 2011, et empreintes (relatives par rapport au maximum de la grille) des masses d'air arrivant à Ivittuut associées à trois périodes successives : du 18 octobre à 0h TU au 19 octobre à 3h TU, du 19 octobre à 3h TU au 20 octobre à 9h TU, et du 20 octobre à 9h TU au 22 octobre à 0h TU.

*Time series of hourly averaged  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  data, from 18 to 21 October 2011 and associated footprints (relative to maximum grid footprint) for three periods : from October 18 at 0h UTC to October 19 at 3h UTC, from October 19 at 3h UTC to October 20 at 9h UTC, and from October 20 at 9h UTC to October 22 at 0h UTC.*

port atmosphérique est donné en Figure 6.3. Pour la période du 18 au 21 octobre 2011, on distingue 3 phases durant lesquelles les valeurs de  $\text{CO}_2$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$  mesurées varient conjointement. Entre le 18 octobre 0h TU et le 19 octobre 3h TU, les mesures de ces trois paramètres sont globalement stables. Après le 19 octobre à 3h TU, les concentrations en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  augmentent rapidement et le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  diminue. Ce changement de composition atmosphérique correspond alors à une variation d’empreinte, avec une empreinte localisée sur la mer d’Irvinger dans la première période, et une empreinte moyenne localisée sur l’est canadien entre le 19 octobre 13h TU et le 20 octobre 9h. Ensuite, les mesures atmosphériques changent à nouveau brutalement après le 20 octobre 9h TU. Sur la période du 20 octobre 9h TU au 22 octobre 0h TU, l’empreinte est localisée sur la Baie de Baffin.

Cet exemple nous montre des liens possibles entre les variations à l’échelle synoptique des paramètres observés, et des changements rapides de zones d’influence de la station. Une méthode se basant sur ces liens et permettant de mettre en évidence des zones associées à des variations synoptiques particulières sera décrite dans le chapitre suivant (section 7.1).

### Variations synoptiques du transport d’humidité

La Figure 6.4 présente l’évolution moyenne des zones sources d’humidité pour les masses d’air arrivant à Ivittuut (pour des apports ayant lieu dans la couche limite) et de la pression atmosphérique de surface durant 5 jours entourant les 15 événements synoptiques sélectionnés précédemment selon leur forte augmentation d’humidité spécifique en moins de 2 jours (décrits en Section 5.6.2). La même échelle de temps est utilisée que pour la Figure 5.14. Le jour D+0 correspond au pic d’humidité. Ces événements correspondent bien à l’arrivée de cellules de basses pressions au sud du Groenland, en accord avec la diminution de pression observée à Ivittuut. Au jour J-3 (D-3), l’humidité provient principalement de régions nordiques (Baie de Baffin ou environs de l’Islande). Entre J-2 et J+0 (D-2 et D+0), il y a une forte augmentation de l’apport d’humidité au dessus de l’océan Atlantique, au sud du Groenland, le long de la cellule de basses pressions. À J+1 (D+1), ces sources d’humidité commencent à disparaître, et l’influence des sources observées à D-3 augmente à nouveau. Les variations importantes de d-excess observées dans la vapeur d’eau à Ivittuut sont probablement liées à ces changements d’origine de l’humidité. Les masses d’air associées à des d-excess bas correspondent à des sources d’humidité localisées sur l’Atlantique, au sud du Groenland, alors que les masses d’air de d-excess plus élevés ont des origines plus variées (généralement en provenance de régions nordiques). En automne, les masses d’air sèches (l’évaporation étant moins importante qu’en été) suivant des trajectoires provenant de l’Amérique du nord peuvent causer un fractionnement cinétique intense, et contribuer ainsi aux fortes valeurs de d-excess durant cette période. Des valeurs élevées de d-excess ont été observées dans la vapeur d’eau des régions arctiques par Kurita (2011) ou à NEEM par Steen-Larsen *et al.* (2013). Ces valeurs élevées de d-excess sont supposées être produites lors de l’évaporation océanique en limite de glace de mer, lorsque de l’air sec provenant de la banquise rencontre une surface d’eau libre, provoquant une évaporation dans

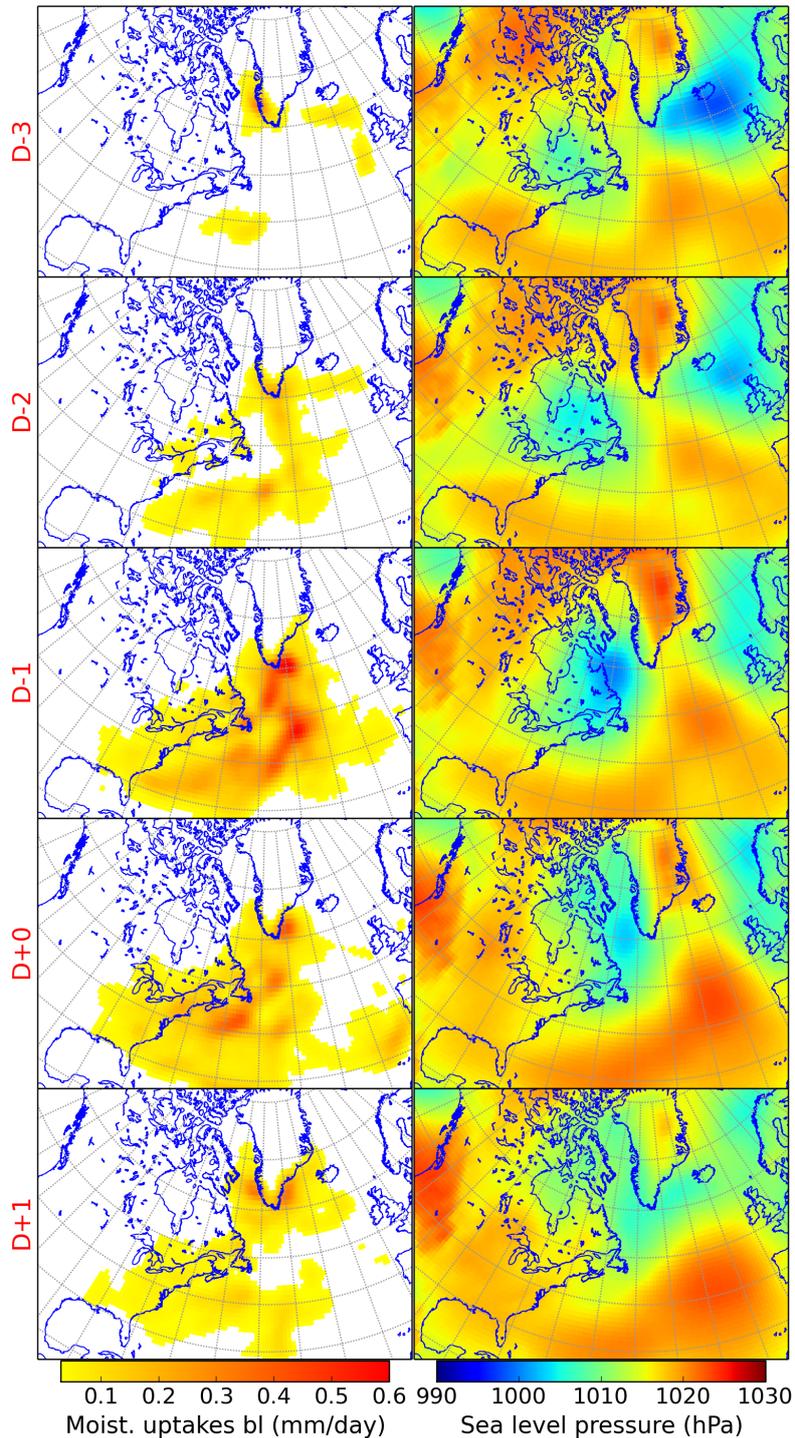


FIG. 6.4 – Sources d’humidité pour des masses d’air arrivant à Ivittuut (à gauche, en mm/jour) et pression atmosphérique de surface d’après les réanalyses ERA-Interim (à droite, en hPa), durant 5 jours entourant 15 événements synoptiques de forte augmentation de l’humidité spécifique. *Moisture uptake sources for air masses arriving in Ivittuut (in mm/day, left panels) and sea level pressure from ECMWF ERA-Interim reanalyses (in hPa, right panels) during 5 days surrounding 15 high specific humidity increase selected synoptic events.*

un air à l'humidité relative très basse donnant lieu à des effets cinétiques importants.

### 6.1.2.2 Variations à l'échelle saisonnière

Les variations de transport atmosphérique ayant lieu à l'échelle synoptique entraînent généralement des variations de la composition atmosphérique observées localement. Des changements moyens à plus long terme peuvent alors créer des variations globales des signaux atmosphériques mesurés. On s'intéresse donc maintenant aux variations à l'échelle saisonnière du transport atmosphérique.

#### Variations saisonnières du transport des masses d'air

Les figures 6.1.b,c,d,e présentent les anomalies de l'empreinte par saison, par rapport à l'empreinte moyenne présentée en figure 6.1.a. En été, il ressort une plus forte influence locale que pour les autres saisons. Les temps de résidence des masses d'air dans chaque point de grille utilisé pour le calcul des empreintes sont probablement plus longs durant cette saison, en lien avec des vitesses de vents plus faibles que durant les autres saisons. On remarque également une prédominance de la mer d'Irminger au sud du Groenland sur l'empreinte estivale. Par contraste, l'hiver et l'automne montrent des influences locales faibles, et une plus forte influence des masses d'air au dessus du Canada, dans la région de la Terre de Baffin, probablement liées aux vents forts accompagnant les tempêtes fréquentes durant ces saisons. Au printemps, l'empreinte semble plus proche de celle de l'été, avec cependant une influence locale moins forte. On remarque également pour cette saison que l'empreinte est plus marquée sur l'océan à l'est du Groenland.

#### Variations saisonnières du transport d'humidité

La Figure 6.5 présente les zones moyennes par saison de remplissage d'humidité à l'intérieur de la couche limite, pour des masses d'air arrivant à Ivittuut durant la période d'octobre 2011 à septembre 2013 inclus (deux années sont donc représentées pour chaque saison). On note là-aussi d'importantes variations entre les saisons, qui ne sont pas seulement explicables par des changements de trajectoires de masses d'air, comme présentées précédemment, mais qui subissent également l'influence des variations de l'évaporation le long des trajectoires des masses d'air.

En hiver, les sources sont centrées sur l'Atlantique Nord, au sud du Groenland. Au printemps et à l'automne, la contribution océanique progresse vers le sud, et des contributions du continent américain apparaissent. Durant l'été, la source d'humidité dominante semble être continentale, avec d'importantes contributions au nord-est du continent américain et au sud du Groenland, cohérent avec un recyclage continental important en été. Des sources océaniques plus diffuses mais non négligeables existent également durant l'été.

Ces changements moyens d'origine de l'humidité par saison peuvent être partiellement responsables des changements de composition isotopique de la vapeur d'eau observée.

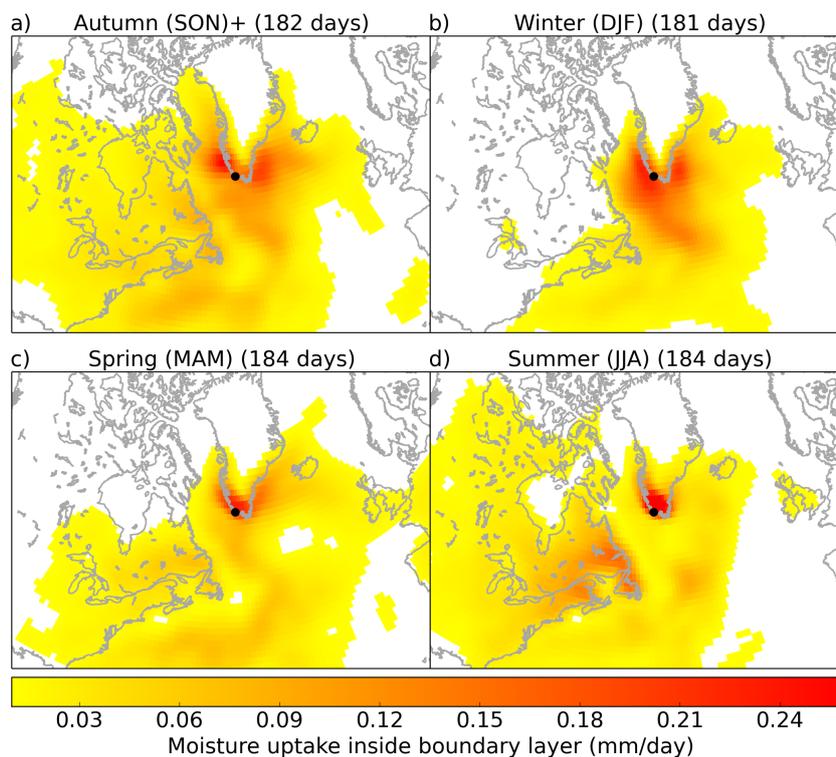


FIG. 6.5 – Remplissage d’humidité à l’intérieur de la couche limite pour des masses d’air arrivant à Ivittuut, moyenné par saison pour la période octobre 2011 à septembre 2013. *Moisture uptake inside boundary layer, for air masses arriving to Ivittuut, averaged by season from October 2011 to September 2013.*

Jusqu’ici, la variabilité spatiale de la composition atmosphérique a été documentée en lien avec les changements de transport atmosphérique. Dans les sections suivantes, on s’intéressera à une autre approche, qui est celle de l’utilisation de modèles complets de circulation atmosphérique simulant l’évolution intégrée des paramètres auxquels on s’intéresse, qu’il est possible de comparer à des observations.

## 6.2 Confrontation à des sorties de modèles de circulation atmosphérique : validation des modèles et évaluation de la représentativité spatiale des observations

Dans cette section, on s’intéressera à deux simulations de composition atmosphérique, d’une part de la concentration en  $\text{CH}_4$  et d’autre part de la composition isotopique de la vapeur d’eau, que l’on confrontera aux observations d’Ivittuut. Ces simulations se basent sur le même modèle de transport atmosphérique, LMDz, mais utilisent des configurations différentes.

### 6.2.1 Reproduction des concentrations de CH<sub>4</sub> dans une inversion globale utilisant LMDz

La figure 6.6.a présente les variations globales de CH<sub>4</sub> observées à Ivittuut et estimées par une inversion globale de CH<sub>4</sub> utilisant le modèle LMDz réalisée par Locatelli *et al.* (2014). La corrélation entre les observations et le modèle est élevée ( $R = 0,88$ ), et le modèle ne produit pas de biais par rapport aux observations. Cette absence de biais est principalement le résultat de l'application de la méthode inverse, la tendance à long terme des concentrations optimisées étant fortement corrigée par rapport à la simulation directe utilisée comme ébauche de l'inversion. Le lissage des séries temporelles par CCGvu (filtres court terme de 80 jours et long terme de 2 ans) montre que le modèle restitue correctement les variations lissées (représentant les variations saisonnières, présentées en figure 6.6.b), avec  $R = 0,91$ . La plupart des variations synoptiques (écarts par rapport à la courbe lissée, présentés en figure 6.6.c) sont également correctement restituées ( $R = 0,72$ ). Les valeurs de ces coefficients de corrélation sont calculées en ne prenant en compte que les jours où des observations sont disponibles.

On note également que les périodes où les concentrations de CH<sub>4</sub> sont plus faibles que les valeurs attendues du cycle saisonnier (par exemple, en janvier 2012, début avril 2012 ou début octobre 2012) sont correctement représentées par le modèle. Ceci tend à montrer que ces diminutions de la concentration de CH<sub>4</sub> sont liées à des processus de transport à grande échelle.

Le modèle global LMDz, dont la résolution est relativement faible, est donc capable de bien reproduire les variations de CH<sub>4</sub> observées à Ivittuut. Les sources locales de CH<sub>4</sub> potentielles étant faibles, ces concentrations sont donc principalement influencées par le transport à grande échelle, qui semble être correctement représenté dans le modèle, malgré les difficultés de représentation de la topographie accidentée au niveau de la station. Il pourrait être intéressant d'exploiter les capacités du modèle en incluant les observations de cette station dans les inversions atmosphériques globales.

La figure 6.7.a présente les corrélations spatiales entre les valeurs de CH<sub>4</sub> observées à Ivittuut et modélisées par LMDZ. On note une très forte corrélation sur toute la région de la pointe sud du Groenland, les mers du Labrador et d'Irminger. La corrélation est encore très forte au niveau de la calotte groenlandaise. Cette carte de corrélation ne montre pas de forte disparité à la limite entre l'océan et le continent au niveau du Groenland, ce qui tend à montrer qu'un modèle à résolution relativement faible ne sera pas gêné par cette interface pour reproduire les observations de la station. La corrélation diminue progressivement avec la distance à la station, au dessus de l'Atlantique Nord, et à l'extrême nord du Canada, probablement en lien avec un déphasage temporel des pics de CH<sub>4</sub> lié au temps de transport. En revanche, on remarque une diminution abrupte de la corrélation dans plusieurs zones qui ne peut pas être seulement expliquée par un décalage temporel : dans la zone canadienne au sud de 60°N, sur la côte nord-est des États-Unis, la Floride, la côte de la Louisiane et l'Europe du Nord. La figure 6.7.b présente les mêmes corrélations spatiales, mais pour les signaux lissés par CCGvu, ne reflétant

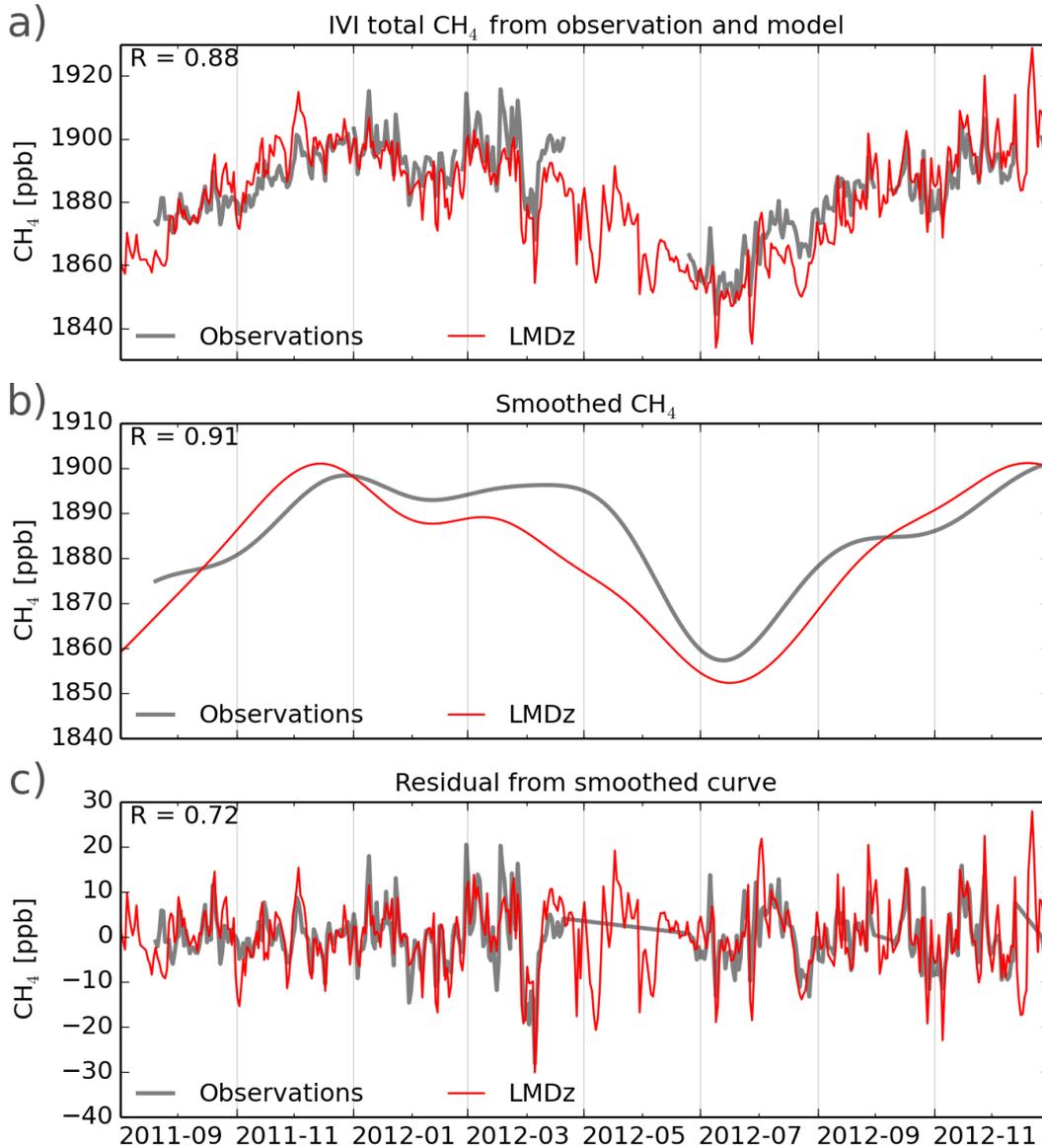
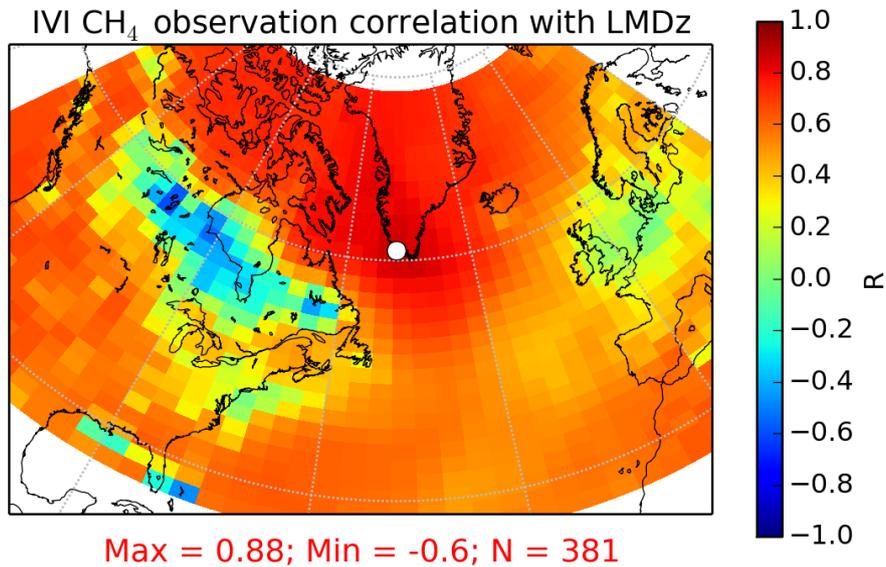


FIG. 6.6 – Séries temporelles de CH<sub>4</sub> à Ivittuut issues des observations in situ (gris) et simulées par LMDz après inversion globale (rouge) sur la période septembre 2011 à décembre 2012 : a) en moyennes journalières, b) lissées par CCGvu, c) résidus par rapport au lissage CCGvu. *CH<sub>4</sub> concentrations at Ivittuut from observations (gray) and from LMDz simulations after global inversion (red), between September 2011 and December 2012 : a) daily averaged values, b) CCGvu smoothed values, c) residuals to CCGvu smoothed values.*

a)



b)

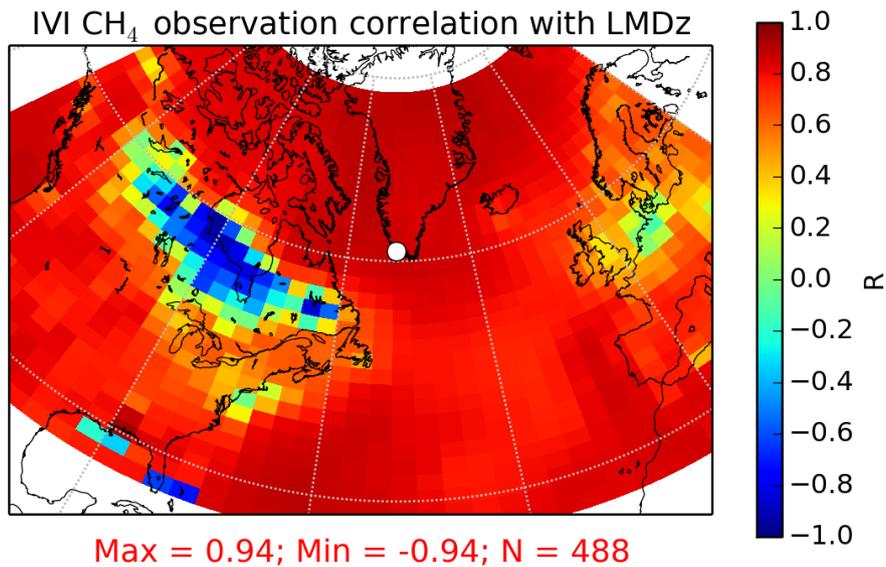


FIG. 6.7 – Corrélations spatiale des concentrations de CH<sub>4</sub> à partir des observations in situ à Ivittuut et des valeurs simulées par LMDz après inversion globale, sur la période septembre 2011 à décembre 2012 : a) pour les concentrations en moyennes journalières, b) pour les concentrations lissées par CCGvu à partir des moyennes journalières.

*CH<sub>4</sub> spatial correlations from concentrations observed at Ivittuut and from LMDz simulations after global inversion, between Septembre 2011 and December 2012 : a) for daily averaged values, b) for CCGvu smoothed curves from daily averaged values.*

ainsi que les variations lentes. On remarque que ce contraste est d'autant plus important lorsque l'on s'intéresse au signal lissé. Les zones montrant des variations lentes fortement anticorrélées avec les observations d'Ivittuut correspondent à des zones sources de  $\text{CH}_4$ , anthropiques ou biogéniques. Le cycle saisonnier de la concentration en  $\text{CH}_4$  de ces zones est donc fortement dominé par les sources locales. Pour les sources d'origine biogénique, celles-ci sont très actives durant l'été et inactives en hiver, tendant à augmenter fortement la concentration locale de  $\text{CH}_4$  durant l'été, contrairement à la tendance hémisphérique montrant un cycle saisonnier avec des concentrations globalement plus élevées en hiver qu'en été.

Cette comparaison montre que la station se situe suffisamment à distance des principales sources de  $\text{CH}_4$  dans la région pour mesurer des concentrations de fond. Ce recul peut permettre d'analyser certains panaches isolés de  $\text{CH}_4$  en les comparant à des niveaux de fond.

### 6.2.2 Modélisation de la composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations par LMDz-iso

La comparaison entre les simulations LMDz-iso et les données GNIP/IAEA de précipitations (voir Matériel Supplémentaire de l'article Bonne *et al.* (2014), en annexe I), montre pour cette région que le modèle a un biais froid et surestime la quantité de précipitations. Concernant la composition isotopique des précipitations, le  $\delta\text{D}$  est généralement plus bas dans le modèle qu'en réalité, ce qui concorde avec le biais froid du modèle. D'autre part, l'amplitude des variations observées sur le d-excess des précipitations est largement sous-estimée par le modèle.

Dans cette section, on compare les observations d'Ivittuut avec les simulations du modèle LMDz-iso réalisées par Camille Risi. Ceci nous permet de tester le réalisme des simulations, d'obtenir des informations à grande échelle permettant d'interpréter nos observations et d'estimer la représentativité spatiale de nos observations. Cette comparaison a été effectuée sur la période de septembre 2011 à décembre 2012 choisie en raison de la disponibilité des données de simulation LMDz-iso.

#### Comparaison de la composition isotopique de la vapeur d'eau simulée par LMDz-iso avec les observations à Ivittuut, aux échelles synoptique et saisonnière

La Figure 6.8 présente les séries temporelles en moyenne journalière de la composition isotopique de la vapeur d'eau, de la température et de l'humidité spécifique à Ivittuut, observées et modélisées par LMDz-iso pour les points de grille continentaux et océaniques les plus proches d'Ivittuut. On utilise ici les données de la première couche verticale du modèle LMDz-iso pour les comparer aux observations. Le point de grille continental présente un biais froid et sec en humidité spécifique par rapport aux observations, probablement expliqué par la taille du point de grille, qui couvre une large partie de la calotte glaciaire. Le point de grille océanique représente plus correctement la température et l'humidité spécifique moyennes, ainsi que les cycles saisonniers. On note également pour ce point de grille une variabilité moins importante de la

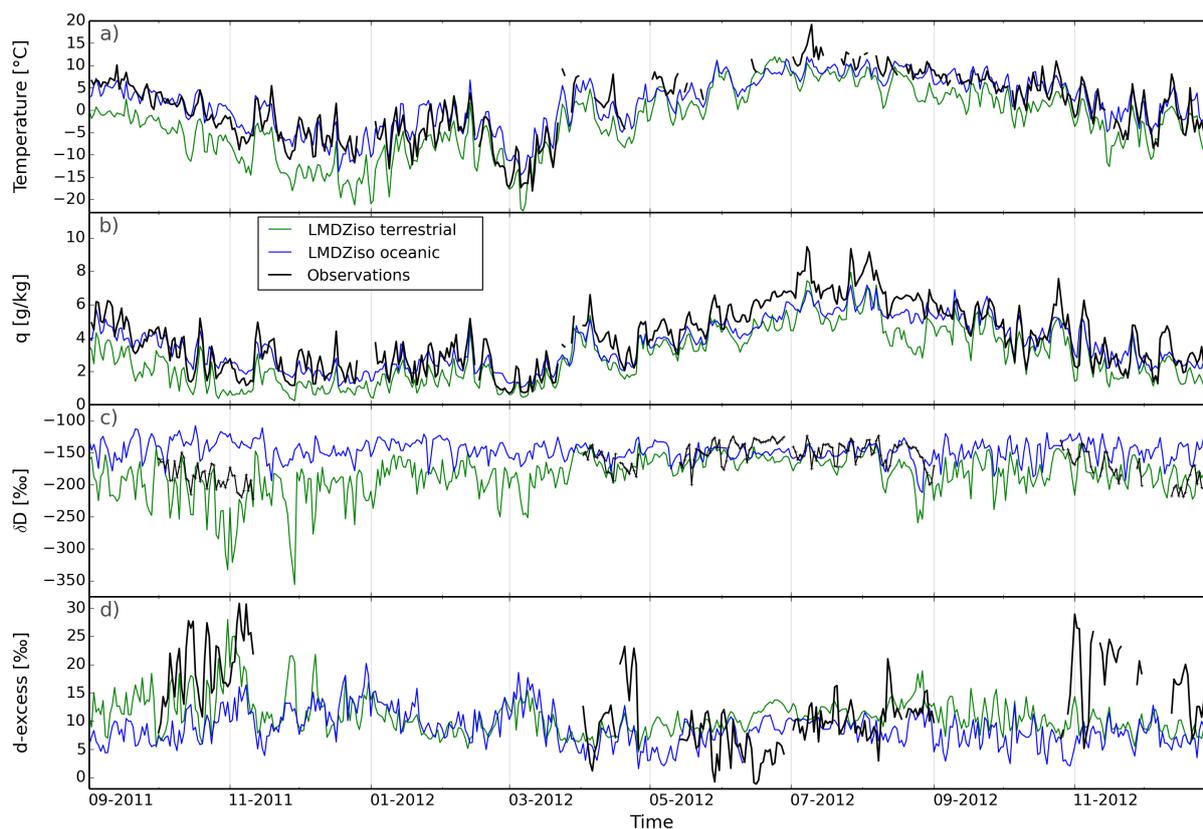


FIG. 6.8 – Séries temporelles journalières (de septembre 2011 à décembre 2012) des sorties LMDz-iso au point de grille d'Ivittuut ( $62,11^{\circ} \text{N}$ ;  $48,75^{\circ} \text{O}$ ) (courbes vertes), au plus proche point de grille océanique ( $62,11^{\circ} \text{N}$ ;  $52,5^{\circ} \text{O}$ ) (courbes bleues) et des observations à Ivittuut (courbes noires). (a) température ( $^{\circ} \text{C}$ ), (b) humidité spécifique (g/kg), (c)  $\delta D$  (‰) et (d) d-excess (‰). *Daily averaged time series (from September 2011 to December 2012) of LMDz-iso at Ivittuut terrestrial grid cell ( $62.11^{\circ} \text{N}$ ,  $48.75^{\circ} \text{W}$ ) (green curves), LMDz-iso at the nearest oceanic grid cell ( $62.11^{\circ} \text{N}$ ,  $52.5^{\circ} \text{W}$ ) (blue curves) and observations in Ivittuut (black curves). (a) temperature ( $^{\circ} \text{C}$ ), (b) specific humidity (g/kg), (c)  $\delta D$  (‰) and (d) d-excess (‰).*

température comparé au point de grille continental, ce qui peut s'expliquer par l'inertie thermique de l'océan. Pour le  $\delta D$ , l'amplitude des variations est beaucoup plus importante pour le point de grille continental que pour le point de grille océanique. La variabilité saisonnière est mieux représentée par ce dernier, alors que les variations sont trop lissées pour le point de grille océanique. Ce dernier point est probablement lié aux variations plus faibles de température, entraînant une distillation insuffisante. Concernant le d-excess, sa variabilité est fortement sous-estimée pour les deux points de grille. Il s'agit d'une observation classique pour de nombreux AGCMs incluant les isotopes de la vapeur d'eau. Ce phénomène a par exemple été observé pour le modèle LMDz-iso à NEEM pour des masses d'air d'origine arctique (Steen-Larsen *et al.*, 2013), ainsi qu'à Saclay (France) pour les moyennes latitudes (Risi *et al.*, 2010).

Le contraste entre les compositions isotopiques de la vapeur d'eau au dessus du Groenland et au niveau de la mer du Labrador est également visible dans la distribution spatiale simulée par LMDz-iso sur la région. Les figures B.1 et B.2 en matériel supplémentaire de l'article Bonne *et al.* (2014), en Annexe I (page 370) montrent ces distributions spatiales pour les différentes saisons de l'année 2012, pour le  $\delta^{18}O$  et le d-excess. La zone de la mer du Labrador montre des compositions isotopiques très proches de celles de l'Atlantique Nord, contrastant fortement avec le Groenland, le Canada et la Baie de Baffin, dont les valeurs sont très appauvries. La station d'Ivittuut est située à la limite entre ces deux zones, et peut donc subir des influences successives de l'une ou l'autre de ces zones. De même, les valeurs de d-excess présentent le même contraste, avec des valeurs basses sur l'Atlantique Nord et la mer du Labrador, et des valeurs plus élevées au dessus du Groenland et du Canada. On remarque des valeurs très élevées en automne au nord du Canada et sur le Groenland, ce qui est cohérent avec les valeurs élevées fréquemment observées à Ivittuut durant cette période.

Pour tous les paramètres en dehors du d-excess, la variabilité est mieux simulée en considérant le point de grille continental. Cependant, pour certaines périodes (du 25 octobre au 5 novembre 2011 et du 11 au 27 août 2012), on note que les différences entre les valeurs de ce point de grille et les observations augmentent. Les observations sont alors plus proches des valeurs du point de grille océanique, ou d'une moyenne pondérée entre les valeurs des deux points de grille. Les différences importantes entre les évolutions de la composition isotopique de la vapeur d'eau pour les deux points de grille utilisés mettent en évidence une dépendance géographique de comportement très forte entre la zone océanique et la zone continentale. Nos observations étant à l'interface entre ces deux zones, il est d'une part difficile de les comparer directement aux valeurs simulées par le modèle, et d'autre part, leur représentativité spatiale est probablement limitée par cette interface. Ce constat souligne l'intérêt d'effectuer des simulations à plus fine résolution (inférieure à la distance entre l'océan et la calotte de glace, de l'ordre de 20 km) pour pouvoir comparer les observations de notre station au modèle.

### Relations statistiques avec les paramètres climatiques locaux simulés par LMDz-iso

On s'intéresse maintenant à la façon dont les relations entre les compositions isotopiques de la vapeur d'eau et les paramètres météorologiques sont reproduits dans LMDz-iso. Les corrélations analysées dans la Section 5.2.3 à partir des observations d'Ivittuut ont été calculées à partir des sorties journalières du modèle entre septembre 2011 et décembre 2012. Elles sont présentées dans la colonne de droite de la Table 5.2.

La corrélation entre  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  (non présentée en Table 4) est similaire pour LMDz-iso et pour les observations ( $R^2 = 0,99$ ;  $N = 488$  dans LMDz-iso), mais la pente  $\delta D/\delta^{18}O$  est plus grande dans les simulations LMDz-iso que dans les observations (7,5 pour LMDz-iso contre 6,8 pour les observations). Pour la relation entre  $\delta D$  et humidité spécifique, la corrélation est plus élevée pour une relation log-linéaire ( $R = 0,7$ ;  $N = 467$ ) que pour une relation linéaire, tout comme pour les observations, reproduisant ainsi l'influence d'une distillation de Rayleigh, avec malgré tout une pente plus faible dans le modèle que dans les observations. Il a été noté précédemment que le modèle sous-estimait les variations de d-excess par rapport aux observations. Par conséquent, les relations entre le d-excess et les autres paramètres donnent lieu à des pentes systématiquement plus faibles que les observations. La corrélation est faible avec la température et l'humidité spécifique, comparé aux observations. Cependant, le modèle reproduit une forte anti-corrélation entre le d-excess et le  $\delta D$ , malgré une pente plus faible qu'observée.

### Représentativité spatiale des observations d'Ivittuut dans LMDz-iso

La Figure 6.9 montre les cartes de coefficients de corrélation entre les observations à Ivittuut et les valeurs simulées par LMDz-iso pour différents points de grille, calculés à partir des moyennes journalières pour la période septembre 2011 à décembre 2012. Pour la température et le  $\delta D$  de la vapeur d'eau, les corrélations sont élevées au point de grille continental d'Ivittuut (respectivement  $R = 0,91$  pour  $N = 212$  et  $R = 0,63$  pour  $N = 219$ ) et au dessus de la totalité du Groenland. On note également pour le  $\delta D$  une disparition abrupte de la corrélation du côté de l'océan ( $R = -0,21$  pour  $N = 219$  au point de grille océanique le plus proche d'Ivittuut), ce qui correspond bien aux conclusions précédentes issues de l'analyse des séries temporelles des observations et de LMDz-iso, montrant des différences importantes entre les deux points de grille continentaux et océaniques les plus proches d'Ivittuut.

Concernant l'humidité relative et le d-excess de la vapeur, les maxima de corrélation entre le modèle et les observations ne se situent paradoxalement pas au niveau de la station, mais au dessus de l'Océan Atlantique, dans une région représentée par le carré bleu de la dernière carte de la Figure 6.9. Cette région, située entre  $49,44^\circ N$ ;  $41,25^\circ O$  et  $59,58^\circ N$ ;  $22,5^\circ O$ , est nommée par la suite "Zone 1". Les études de diagnostic de source d'humidité, présentées en Section 6.1, ont montré que cette zone correspond à une source d'humidité importante pour la station d'Ivittuut. Il semblerait donc qu'il y ait un lien fort entre les conditions de formation de la vapeur d'eau dans cette région, et sa composition isotopique à Ivittuut. La section suivante s'intéresse aux relations entre les conditions météorologiques de cette zone et les valeurs de

d-excess observées dans la vapeur d'eau d'Ivittuut.

### Relation entre d-excess à Ivittuut et humidité relative de surface en Atlantique Nord

La Table 6.1 présente les corrélations entre les valeurs journalières de d-excess de la vapeur d'eau et d'humidité relative à Ivittuut et dans la Zone 1 de l'Atlantique Nord, d'après les simulations LMDz-iso et les observations d'Ivittuut. Les données d'humidité relative dans la Zone 1, ont été normalisées à la température de surface de l'océan (SST). Les valeurs d'humidité relative issues de LMDz-iso donnent des résultats semblables aux valeurs des réanalyses ECMWF, non présentées ici. Le d-excess de la vapeur observé à Ivittuut est fortement corrélé à l'humidité

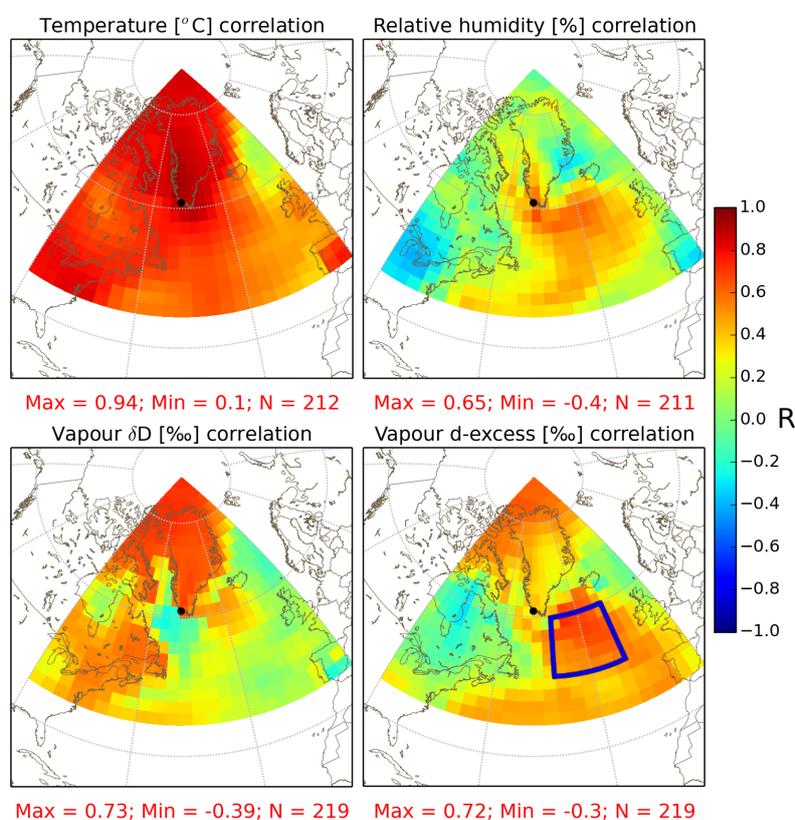


FIG. 6.9 – Cartes de corrélations entre les observations à Ivittuut et les valeurs simulées par LMDz-iso pour différents points de grille, en moyennes journalières, de septembre 2011 à décembre 2012. De gauche à droite et de haut en bas : température, humidité relative,  $\delta D$  et d-excess. Les coefficients de corrélation R sont donnés par l'échelle de couleurs. Le carré blue sur la dernière carte représente la région nommée "Zone 1".

*Maps of correlations between Ivittuut daily observations and LMDZiso simulated daily values at different grid cells, from September 2011 to December 2012. From left to right and from top to bottom : temperature, relative humidity, water vapour  $\delta D$  and d-excess. Colour indicates R correlation coefficient. Blue square on lower right box represents the region called "Zone 1".*

		IVI				Zone 1		
		Observations		LMDz-iso		LMDz-iso		
		$d_v$	RH	$d_v$	RH	$d_v$	RH <sub>SST</sub>	
IVI	Obs.	$d_v$	–	–0.75	0.37	–0.38	0.71	–0.76
		RH	–	–	–0.15	0.20	–0.53	0.69
	LMDz-iso	$d_v$	–	–	–	–0.55	0.39	–0.28
		RH	–	–	–	–	–0.11	0.20
Zone 1	LMDz-iso	$d_v$	–	–	–	–	–	–0.84
		RH	–	–	–	–	–	–

TAB. 6.1 – Coefficients de corrélation ( $R$ ) entre différents jeux de données d’humidité relative (RH) et le d-excess de la vapeur d’eau (noté  $d_v$ ), d’après les observations à Ivittuut et les sorties de LMDz-iso à Ivittuut et dans la Zone 1. Les valeurs d’humidité relative dans la Zone 1 d’après LMDz-iso sont normalisés à la SST.

*Correlation coefficients  $R$  between the different data sets of relative humidity (RH) and water vapour d-excess (noted  $d_v$ ) from observations, LMDz-iso outputs at Ivittuut and in Zone 1. Note that Zone 1 relative humidity from LMDz-iso is normalized to SST.*

relative de la Zone 1 modélisée par LMDz-iso, avec une pente de  $-1,1 \text{ ‰/‰}$ . La corrélation est moins élevée en appliquant un décalage temporel d’un ou plusieurs jours entre les séries de données à Ivittuut et dans la Zone 1. Le temps caractéristique du transport de masses d’air entre ces deux zones est donc probablement proche d’une journée, ce qui est cohérent avec les études de rétro-trajectoires. Le coefficient de corrélation obtenu est proche des coefficients de corrélation obtenus par Pfahl & Wernli (2008) pour le d-excess de la vapeur d’eau observée à Israël comparé à l’humidité relative au niveau des sources d’humidité identifiées en Méditerranée. Cependant, la pente obtenue à Ivittuut est plus élevée que dans cette dernière étude. Elle est également plus élevée que la valeur théorique (Merlivat & Jouzel, 1979) et les relations empiriques globales données par d’autres études (Pfahl & Sodemann, 2014).

Dans LMDz-iso, le d-excess de la vapeur d’eau est largement anti-corrélé avec l’humidité relative dans la Zone 1, avec une pente de  $-0,5 \text{ ‰/‰}$ . Le modèle semble donc simuler un d-excess cohérent avec la théorie lors de l’évaporation (Merlivat & Jouzel, 1979; Jouzel, 2003). Cependant, ce signal semble disparaître durant le transport de l’humidité vers le sud du Groenland, comme le montre la faible corrélation entre les valeurs simulées d’humidité relative dans la Zone 1 et de d-excess de la vapeur d’eau à Ivittuut ( $R = -0,28$ ).

La Figure 6.10 présente les séries temporelles de d-excess observé à Ivittuut et d’humidité relative simulée dans la Zone 1 par LMDz-iso. Elle illustre les liens entre les variations synoptiques et saisonnières de ces deux séries de données. La phase du cycle saisonnier du d-excess de la vapeur d’eau observé à Ivittuut, décalé par rapport à celui du  $\delta D$ , est en revanche très proche de celle de l’humidité relative dans la Zone 1. La variabilité moins importante de ce d-excess en été par rapport aux autres saisons est également visible pour cette humidité relative. La moitié de la variance du d-excess de la vapeur d’eau à Ivittuut peut être expliquée par les variations

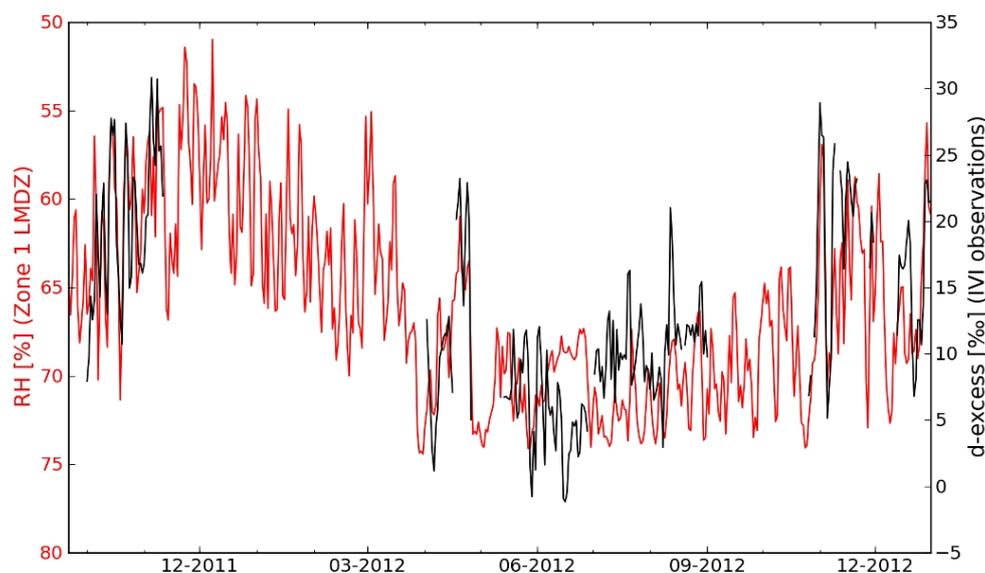


FIG. 6.10 – Rouge : humidité relative simulées par LMDz-iso (normalisée à la SST) (%) moyenné sur la Zone 1, de septembre 2011 à décembre 2012. Noir : d-excess de la vapeur d'eau (‰) observé à Ivittuut sur la même période.

*Red : relative humidity (normalized to SST) (%) averaged over Zone1 extracted from LMDz-iso simulations, from September 2011 to December 2012. Black : water vapour dexcess (‰) observed in Ivittuut on the same period.*

de l'humidité relative de la Zone 1.

### Conclusions sur la modélisation de la composition isotopique de la vapeur d'eau dans LMDz-iso à Ivittuut

Le modèle LMDz-iso, malgré des biais significatifs de température pour la région d'Ivittuut, reproduit correctement les variations météorologiques et de  $\delta D$  de la vapeur. Il est cependant difficile de comparer directement les données de composition isotopique de la vapeur d'eau observées à Ivittuut aux valeurs du modèle, qui montre une importante variabilité spatiale à la limite entre la mer du Labrador et le Groenland et souffre d'une résolution horizontale faible dans la situation géographique complexe d'Ivittuut (interface entre océan, fjords et calotte glaciaire).

Le modèle LMDz-iso peine à reproduire l'amplitude des variations de second ordre de la composition isotopique de la vapeur d'eau (d-excess). Il semblerait cependant que les variations du d-excess de la vapeur d'eau observées à Ivittuut soient fortement liées aux conditions météorologiques (humidité relative) de la zone de l'Océan Atlantique Nord nommée Zone 1, située au sud du Groenland et de l'Islande. On sait d'autre part que cette zone a été identifiée par les diagnostics de sources d'humidité comme une source importante de vapeur d'eau à Ivittuut. Dans cette zone, le modèle produit une vapeur d'eau dont le d-excess est fortement lié à l'humidité relative, mais ce signal semble être trop atténué dans le modèle lors du transport de cette vapeur jusqu'au sud du Groenland.

Notre analyse confirme d'autres études suggérant que les AGCMs peinent à reproduire l'amplitude des variations synoptiques et saisonnières de d-excess (Steen-Larsen *et al.*, 2013; Sjolte *et al.*, 2011; Werner *et al.*, 2011), ce qui appelle à la prudence pour l'exploitation de ces modèles dans l'interprétation quantitative des enregistrements paléoclimatiques de carottes de glace, et demande d'approfondir les causes de ce défaut.

### 6.3 Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau (article : *The summer 2012 Greenland heat wave : in situ and remote sensing observations of water vapour isotopic composition during an atmospheric river event*)

Les résultats présentés dans cette section sont le contenu d'un article accepté pour publication dans la revue *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, après une première phase de révisions mineures. La description de la méthode (partie "*Data and methods*" de cet article) est en grande partie également détaillée dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit. Seule la description du modèle de distillation isotopique MCIM (partie "*Distillation Simulation Using a Theoretical Model*"), n'est pas décrite dans le reste du manuscrit. Les auteurs ayant participé à cet article sont : Jean-Louis Bonne<sup>1</sup>, Hans Christian Steen-Larsen<sup>1</sup>, Camille Risi<sup>2</sup>, Martin Werner<sup>3</sup>, Harald Sodemann<sup>4</sup>, Jean-Lionel Lacour<sup>5,6</sup>, Xavier Fettweis<sup>7</sup>, Grégory Cesana<sup>8</sup>, Marc Delmotte<sup>1</sup>, Olivier Cattani<sup>1</sup>, Cathy Clerbaux<sup>6</sup>, Árný Erla Sveinbjörnsdóttir<sup>9</sup> et Valérie Masson-Delmotte<sup>1</sup>.

#### Résumé

Durant la période du 7 au 12 juillet 2012, des conditions extrêmes de température et d'humidité ont été observées au Groenland, conduisant à une extension inhabituelle de la fonte de surface. On s'intéresse à l'empreinte de cet événement sur la composition isotopique de la vapeur d'eau le long du transport de l'humidité. Pour cela, on s'appuie sur des observations in situ aux Bermudes, à Ivittuut et à NEEM. À Ivittuut, alors que la température de surface augmente de 10°C au dessus des valeurs usuelles, la composition isotopique de la vapeur d'eau atteint un maximum d'enrichissement pendant une très courte durée. À NEEM, la même augmentation

---

<sup>1</sup>LSCE Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-Sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup>LMD, Paris, France

<sup>3</sup>Alfred Wegener Institute Helmholtz-Center for Polar and Marine Research Bremerhaven, Bremerhaven, Germany

<sup>4</sup>ETH Zurich, Zürich, Switzerland

<sup>5</sup>Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium

<sup>6</sup>UPMC Univ. Paris 06 ; Université Versailles St-Quentin, LATMOS-IPSL, Paris, France

<sup>7</sup>University of Liège, Geography, Liège, Belgium

<sup>8</sup>NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, United States

<sup>9</sup>University of Iceland, Institute of Earth Sciences, Reykjavik, Iceland

de température est associée à un enrichissement important et durable de la vapeur d'eau de l'ordre de 100 ‰, et une diminution du d-excess de 15 ‰, l'amenant aux mêmes valeurs qu'à Ivittuut.

Un diagnostic des sources d'humidité à partir d'un modèle Lagrangien (Flexpart), ainsi que l'utilisation de technique d'étiquetage de l'eau (*water tagging*) dans un modèle régional, confirment que les deux sites sont affectés par la même rivière atmosphérique, transportant de l'humidité depuis l'ouest subtropical de l'Océan Atlantique Nord. La composition isotopique de la vapeur d'eau le long de cette rivière atmosphérique, observée dans la moyenne troposphère par l'instrument de télédétection IASI varie en lien avec la vapeur d'eau de surface. Des analyses d'impuretés de la neige de surface prélevée à NEEM montrent également des caractéristiques d'un transport d'humidité de longue distance avec peu de distillation le long de la trajectoire, ce qui vient étayer les conclusions issues de l'analyse isotopique du d-excess et de la modélisation du transport atmosphérique.

La capacité de deux AGCMs (LMDz-iso et ECHAM5-wiso) à simuler les isotopes de la vapeur d'eau durant cet événement a été étudiée, montrant : i) que les variations le long du transport d'humidité observées par IASI sont correctement reproduites par LMDz-iso, ii) que les deux modèles reproduisent correctement les variations observées en surface de température, d'humidité spécifique et de composition isotopique de la vapeur d'eau. Cependant, les modèles sous-estiment les valeurs de d-excess à NEEM avant et après l'événement, et les variations sont trop lissées dans LMDz-iso. Des tests de sensibilité de LMDz-iso à la paramétrisation du contenu en eau liquide dans les nuages n'ont pas montré d'effet notable sur la composition isotopique de la vapeur d'eau. Ces résultats peuvent avoir des implications sur l'interprétation des signaux de carottes de glace au Groenland, et encouragent la création d'un réseau coordonné de mesure de la composition isotopique de la vapeur d'eau en Arctique.

## Abstract

During July 7-12, 2012, extreme moist and warm conditions occurred over Greenland, leading to widespread surface melt. To investigate the physical processes during the atmospheric moisture transport of this event, we study the water vapour isotopic composition using surface in situ observations in Bermuda Island, South Greenland coast (Ivittuut) and Northwest Greenland ice sheet (NEEM), as well as remote sensing observations (IASI instrument on-board MetOp-A), depicting propagation of similar surface and mid-tropospheric humidity and  $\delta D$  signals. Simulations using Lagrangian moisture source diagnostic and water tagging in a regional model showed that Greenland was affected by an atmospheric river transporting moisture from the western subtropical North Atlantic Ocean, which is coherent with observations of snow pit impurities deposited at NEEM. At Ivittuut, surface air temperature, humidity and  $\delta D$  increases are observed. At NEEM, similar temperature increase is associated with a large and long-lasting  $\sim 100$  ‰  $\delta D$  enrichment and  $\sim 15$  ‰ deuterium excess decrease, thereby reaching Ivittuut level.

We assess the simulation of this event in two isotope-enabled atmospheric general circulation models (LMDz-iso and ECHAM5-wiso). LMDz-iso correctly captures the timing of propagation for this event identified in IASI data but depict too gradual variations when compared to surface data. Both models reproduce the surface meteorological and isotopic values during the event but underestimate the background deuterium excess at NEEM. Cloud liquid water content parametrization in LMDz-iso poorly impacts the vapour isotopic composition. Our data demonstrate that during this atmospheric river event the deuterium excess signal is conserved from the moisture source to Northwest Greenland.

### 6.3.1 Introduction

In summer 2012, a warm spell over Greenland led to a record extent of surface snow melt, covering 97% of the ice sheet surface during 11-12 July (Nghiem *et al.*, 2012). A negative North Atlantic Oscillation pattern in summer 2012 induced persistent anticyclonic conditions over Greenland, leading to melting lasting up to two months longer than the 1979-2011 mean in some Greenland areas, causing a decrease in the ice sheet surface mass balance reaching three standard deviations below mean value (Tedesco *et al.*, 2013).

Other occurrences of melt episodes were observed in central Greenland ice cores over the past 10,000 years (Meese *et al.*, 1994; Alley & Anandakrishnan, 1995): recurrent events at a multi-decadal time scale in the early Holocene (6000 to 8000 years ago), and once every about 250 years from 4000 to 1000 years ago. Several events occurred in the medieval warm period, followed by an event around year 1250. Since then, only one such event occurred in summer 1889 (Meese *et al.*, 1994; Alley & Anandakrishnan, 1995) for which limited meteorological information is available (Neff *et al.*, 2014).

The July 2012 event provides a unique directly observed case study to explore the atmospheric processes involved in the transport of warm and moist air masses towards Greenland, and the associated feedbacks occurring in these meteorological conditions. Air mass trajectories analysis (Neff *et al.*, 2014) has evidenced that this event was triggered by the advection of dry and hot continental air from North America towards subtropical North Atlantic, initiating intense evaporation. The resulting warm and moist air was then quickly transported northward from the subtropics ahead of an advancing cold front. Greenland warming was significantly enhanced by the presence of thin low-level "liquid water" clouds (clouds containing liquid water droplets) advected from the south Bennartz *et al.* (2013). While ubiquitous in the Arctic (de Boer *et al.*, 2009; Shupe *et al.*, 2006), this type of clouds is currently poorly simulated by state-of-the-art Atmospheric General Circulation Models (AGCMs), leading to biases in surface radiation (Klein *et al.*, 2009; Cesana & Chepfer, 2012; Cesana *et al.*, 2012). Therefore, understanding the processes involved in this event may be useful to help improving the representation of extreme events in AGCMs.

The northward transport of warm and moist air during the summer 2012 event has been de-

scribed as an atmospheric river (Neff *et al.*, 2014). Atmospheric rivers correspond to filamentary structures of large water vapour transport in the troposphere (Newell *et al.*, 1992), typically on the order of magnitude of the Amazon river flux, readily identifiable by vertically integrated water vapour retrieved from satellite observations. They are responsible for more than 90 % of the poleward water vapour transport in midlatitudes (Zhu & Newell, 1998), produce extreme precipitation in coastal regions and cause mild temperatures in upper latitudes (Ralph & Dettinger, 2011; Sodemann & Stohl, 2013; Stohl *et al.*, 2008; Gorodetskaya *et al.*, 2014). It was recently evidenced that they also provide a significant contribution to the Antarctic ice sheet surface mass balance (Gorodetskaya *et al.*, 2014). A change of the frequency of this type of events over Greenland might lead to important climate feedbacks (Tedesco *et al.*, 2013), through effects on the ice sheet surface mass balance and albedo.

Water stable isotopic composition provides integrated information on the evolution of atmospheric moisture and can be applied to atmospheric rivers. We focus here on  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  and HDO water stable isotopologues, hereafter denoted isotopes. As they have different saturation vapour pressure and diffusivity in the air, fractionation processes occur during phase changes (such as evaporation or condensation), with heavier isotopes being preferentially distributed in the condensed phase. Successive water phase changes during condensation processes caused by air mass cooling lead to a gradual depletion of the heavy isotopes in water vapour. Water isotopic compositions are commonly reported against an international scale (here V-SMOW) in ‰ unit using the  $\delta$  notation, defined as a deviation of the sample isotopic ratio  $R$  compared to a standard isotopic ratio  $R_{VSMOW}$ :

$$\delta = 1000 \times (R/R_{VSMOW} - 1) \quad (6.1)$$

At the global scale, precipitation isotopic composition is distributed along the Global Meteoric Water Line (Dansgaard, 1964), identified in a  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  diagramme with a slope of 8 and an offset of 10 ‰. The second order isotopic parameter deuterium excess, hereafter d-excess ( $d - excess = \delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$ ), was introduced to quantify the distance to the GMWL and highlight kinetic effects (Dansgaard, 1964; Craig & Gordon, 1965; Merlivat & Jouzel, 1979). The d-excess of initial evaporated water is predominantly driven by sea surface temperature and relative humidity (Merlivat & Jouzel, 1979; Steen-Larsen *et al.*, 2014b; Pfahl & Sodemann, 2014) and this parameter should theoretically preserve a signal related to the initial moisture origin (Jouzel *et al.*, 2013; Steen-Larsen *et al.*, 2011; Bonne *et al.*, 2014; Pfahl & Sodemann, 2014). Using d-excess to track the moisture origin is an original technique which has been applied to ice core records, but seldom applied for present-day monitoring.

So far, only one atmospheric river has been investigated regarding water isotopic composition, using precipitation samples along the Californian coast. Large changes in precipitation isotopic composition were initially interpreted as the mark of different condensation heights (Coplen *et al.*, 2008). This was challenged by regional atmospheric simulations which stressed

the importance of droplet re-evaporation at the onset of the event followed by variations driven by horizontal advection (Yoshimura *et al.*, 2010). This example highlights the complexity of processes affecting the isotopic composition of water during this type of events and the added value of atmospheric models to interpret isotopic variations in terms of processes.

Here, we investigate moisture origins during the July 2012 atmospheric river based on observations and simulations of the water vapour isotopic composition, which opens new perspectives compared to analyses based on precipitation sampling which are limited to rainy conditions and performed at lower frequencies. Surface water vapour isotopic composition was monitored continuously with laser based techniques at three sites: at the potential origin of the atmospheric river (Neff *et al.*, 2014) in the Bermuda Islands (Steen-Larsen *et al.*, 2014b), as well as in South Greenland at Ivittuut (Bonne *et al.*, 2014) and in Northwest Greenland at NEEM (Steen-Larsen *et al.*, 2013, 2014a). In South Greenland, Ivittuut measurements have previously depicted a close relationship between surface water vapour  $\delta D$  and local air temperature and humidity, at the seasonal and synoptic time scales, whereas d-excess appears related with relative humidity at the surface of its usual North Atlantic moisture source (Bonne *et al.*, 2014). Both Greenland stations have revealed fingerprints of air masses origins in the water vapour isotopic composition. In particular, Arctic air masses were shown to be associated with higher d-excess values (Bonne *et al.*, 2014; Steen-Larsen *et al.*, 2013). Water vapour with such high d-excess could be produced, predominantly during autumn and winter (Pfahl & Sodemann, 2014), when evaporation occurs with low relative humidity, leading to strong kinetic effect. This could take place in particular at the sea-ice margins where dry air from areas covered with sea ice encounter open waters (Kurita, 2011). The Bermuda Islands observations confirm the theory of Merlivat & Jouzel (1979) where d-excess of evaporated water depends on the difference between atmospheric humidity and ocean skin surface humidity. No link has been detected with wind speed or sea surface temperature (Steen-Larsen *et al.*, 2014b). Surface measurements are completed by remote sensing observations of specific humidity and  $\delta D$  in the free troposphere above North Atlantic performed by the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) on-board the MetOp-A satellite (Lacour *et al.*, 2012). Both isotopic datasets will allow to evaluate the relationships between water vapour isotopic composition and meteorological parameters (temperature, humidity) during and outside of the melt event along the moisture transport path. Surface snow pits at NEEM were sampled for impurity content before and after the melt event. The chemical composition of impurities deposited during the melt event provides additional information on air masses.

In order to investigate the atmospheric water cycle processes and the moisture source changes during the event, we use regional atmospheric models, water tagging, and moisture source diagnostic based on Lagrangian backward trajectories. We investigate if state-of-the-art AGCMs equipped with water stable isotopes modelling and nudged to meteorological analyses can reproduce the observed isotopic signal along the atmospheric river, and we discuss the impact of cloud parametrizations on the simulated temperature, humidity and water vapour isotopic

composition.

This manuscript is organized in the following way. First, we introduce the data and methods (Section 6.3.2). Results are presented in Section 6.3.3: we first discuss the meteorological context, with a specific focus on the water cycle from the moisture sources and along the transport path; we then report the observed changes in water vapour isotopic composition and their representation in general circulation models. Our conclusions are given in Section 6.3.4.

## 6.3.2 Data and methods

Throughout the manuscript, we will use the notations  $T$ ,  $q$  and  $RH$  respectively for air temperature, specific humidity and relative humidity.

### 6.3.2.1 In situ water vapour isotopic measurements

This study is based on in situ observations of surface water vapour isotopic composition performed at two Greenland sites and in Bermuda Islands, using continuous laser based analysers. Two types of analysers have been used at these stations: WS-CRDS (Wavelength Scanned Cavity Ring-Down Spectrometry) or OA-ICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy). These instruments have been operated semi-autonomously and are calibrated against the VS-MOW scale using different liquid water standards.

Ivittuut is a coastal South Greenland site ( $61.2^\circ\text{N}$ ,  $48.17^\circ\text{W}$ , altitude 30 m.a.s.l.) where several instruments have been deployed for the autonomous monitoring of atmospheric composition. A Picarro Inc. WS-CRDS analyser (product number L2120-i) has been deployed on site from September 2011 to September 2014, with an inlet located at about 5 m.a.g.l. Meteorological parameters ( $T$ ,  $RH$ , air pressure and wind speed and direction) have also been measured in the station as well as in Grønnedal, 5 km east from Ivittuut. Temperature observations presented here are based on observations from both sites. Further details on the water vapour isotopic composition and meteorological monitoring methods are given in Bonne *et al.* (2014).

The NEEM camp was established on the ice sheet in Northwest Greenland ( $77.45^\circ\text{N}$ ,  $51.05^\circ\text{W}$ ; 2484 m.a.s.l.) for drilling Greenland oldest ice (NEEM-Community-Members, 2013). In order to understand the processes controlling the isotopic composition of surface snow, continuous measurements of water vapour isotopic composition were performed during four summers field campaigns. Cold trap sampling provided first discrete measurements in 2008 (Steen-Larsen *et al.*, 2011). During three successive summer campaigns, from 2010 to 2012, WS-CRDS and OA-ICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy) instruments were deployed and provided continuous records of surface water vapour isotopic composition in 2010 (Steen-Larsen *et al.*, 2013), 2011 and 2012 (Steen-Larsen *et al.*, 2014a). During the summer 2012 melt event, water vapour isotopic composition was monitored on site by a Picarro Inc. WS-CRDS analyser (product number L1102-i). Two inlet levels were located at 3 m and 20 cm height. Alternate measurements of the 3 m and 20 cm levels were performed respectively for 45 and 15 min every

hour. Here, we only use the measurements performed at 3 m height. Meteorological measurements have also been performed (measuring T, RH, air pressure and wind speed and direction). Further details on the water vapour isotopic composition and meteorological monitoring methods are given in Steen-Larsen *et al.* (2014a).

Bermuda observations have been performed at the Tudor Hill Atmospheric Observatory in Bermuda (32.26°N, 64.88°W) since November 2011, on a meteorological tower situated  $\sim 30$  m inland from the coast, where meteorological parameters are also recorded (T, RH, air pressure and wind speed and direction). Water vapour isotopic composition was monitored on site by a Picarro inc. (Model HBDS-2120) WS-CRDS analyser. Inlets were located on the tower at  $\sim 49$  m.a.s.l. Further details on the water vapour isotopic composition and meteorological monitoring methods are given in Steen-Larsen *et al.* (2014b).

The instrumental accuracies and precisions have been evaluated respectively for  $\delta D$  and d-excess at 2.2‰ and 4.9‰ for Ivittuut (Bonne *et al.*, 2014), at 1.4‰ and 2.3‰ for NEEM (Steen-Larsen *et al.*, 2013) and at 0.85‰ and 1.1‰ for Bermuda (Steen-Larsen *et al.*, 2014b). We will also use the surface T and RH values provided by meteorological instruments at each site.

### 6.3.2.2 IASI remote sensing data and model-data comparison methodology

In this study, we use remote sensing observations from the IASI instrument on-board the MetOp-A satellite to provide vertically-integrated estimates of both atmospheric water vapour content and  $\delta D$  ratios in water vapour. Water vapour content and  $\delta D$  were inferred from IASI radiance spectra following the method described in Lacour *et al.* (2012). IASI observations are restricted to clear sky areas and cannot be exploited over continental surfaces in this study due to the difficulty of the sounder to get reliable information over ice. The IASI observations are vertically integrated between 3.5 and 6.5 km, as the instrument sensitivity peaks at these altitudes. It is therefore difficult to compare it directly with in situ measurements at the surface. The  $\delta D$  observational error for the 3-6 km layer has been estimated to be 38‰ on an individual observation (Lacour *et al.*, 2012). This error is lowered when averaging several observations. Here, IASI observations have been horizontally regridded on the LMDz-iso model grid (see Section 6.3.2.4) in order to facilitate the model data comparison. IASI retrievals have also been a posteriori corrected to provide an optimal combined use of water vapour content and  $\delta D$  (Schneider *et al.*, 2012), as in Pommier *et al.* (2014).

### 6.3.2.3 Distillation simulation using a theoretical model

The most simple modelling approach to understand the evolution of the water vapour isotopic composition between Ivittuut and NEEM relies here on the use of the mixed cloud Rayleigh distillation model Mixed Cloud Isotopic Model (MCIM), introduced by Ciais & Jouzel (1994) and already applied for NEEM ice core water isotopes (Steen-Larsen *et al.*, 2011). Assuming that

the surface isotopic composition and temperature are representative of condensation conditions, we use the Ivittuut data (surface T, air pressure, RH and water vapour isotopic composition) at the time of the local q maximum (identified as the time of the atmospheric river) as a starting point for distillation calculations, and NEEM data (surface T and pressure) at the beginning of the warm period to estimate the final condensation characteristics. This calculation assumes that Ivittuut moisture is the only moisture source for NEEM. The same calculation has also been performed using the average summer Ivittuut and NEEM conditions.

This simulation is to be interpreted with caution, as the fast variations of Ivittuut conditions during the event (decorrelated q and T maxima, associated with fast changes in water vapour isotopic composition) creates an ambiguity in the values which should be compared to those at NEEM.

#### 6.3.2.4 Isotopic enabled atmospheric general circulation models

In order to investigate whether Atmospheric General Circulation Models (AGCMs) can reproduce the main features of the observed atmospheric river, and the associated changes in water vapour isotopic composition, we use here simulations performed with two AGCMs (LMDz-iso and ECHAM5-wiso) including water stable isotopes modelling. In these models, the water stable isotopes are introduced in atmospheric models by replacing the variables representing water by a set of variables representing each isotope (e.g.  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , HDO). All isotopes are passively transported and undergo fractionation during phase changes. For both simulations, large scale dynamics are nudged to atmospheric reanalyses, but the hydrological cycle and the water isotopic composition is freely modelled by the physics of each atmospheric model.

##### LMDz-iso model

The isotope enabled version of LMDZ4 (Hourdin *et al.*, 2006), LMDz-iso, has been developed at the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) by Risi *et al.* (2010). The model has a uniform horizontal resolution of  $3.75^\circ$  in longitude and  $2.5^\circ$  in latitude and 19 vertical levels. The simulation used here was performed using monthly observed sea surface temperature (SST) and sea-ice cover, and nudged to 6 hourly three-dimensional wind fields derived from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) operational analyses (Dee *et al.*, 2011; Rabier *et al.*, 2000), which drives a realistic synoptic variability. Daily outputs from the lowermost model layer are used for the comparison with Ivittuut, NEEM and Bermuda in situ observations. The top of this bottom model layer is located in Greenland about 20 hPa above the ground. We use LMDz-iso model outputs from the grid cells centered at the location of the measurement sites:  $62.11^\circ\text{N}$ ,  $48.75^\circ\text{W}$  for Ivittuut,  $77.32^\circ\text{N}$ ,  $52.5^\circ\text{W}$  for NEEM and  $31.69^\circ\text{N}$ ,  $63.75^\circ\text{W}$  for the Bermuda Islands.

In order to perform model-data comparisons with IASI remote sensing observations, LMDz-iso simulations have been extracted on the same vertical layer as IASI observations. Because

$\delta D$  observations from IASI contain a certain amount of a priori information and have limited vertical sensitivity, the comparison with LMDz-iso makes more sense when smoothing model vertical profiles with the averaging kernels of the IASI retrieval (sensitivity matrices of the retrieval). By doing so, the model outputs consider the same part of the atmosphere as IASI and with the same content of a priori information.

In both Ivittuut and NEEM (Bonne *et al.*, 2014), LMDz-iso is able to reproduce the timing of observed variations in surface water vapour  $\delta D$  at the inter-annual to intra-seasonal time scales. However, it shows significant biases in both sites, with too cold and dry air associated with over-depleted precipitation and surface vapour at Ivittuut, and oppositely too warm and wet air and enriched precipitation and surface vapour at NEEM. At Ivittuut, the observed amplitude of variations is in between those simulated at the nearest ice sheet grid cell and at the nearest oceanic grid cell (respectively producing too large and too small variations), as the station is at the interface of ocean and ice sheet and the model spatial resolution is relatively low. The model also underestimates the amplitude of  $\delta D$  variations at NEEM. LMDz-iso has been shown to strongly underestimate the d-excess synoptic variations in NEEM and its synoptic and seasonal variations in Ivittuut. The stronger relationship between North Atlantic surface RH and Ivittuut observed d-excess compared to simulated Ivittuut d-excess suggests an underestimation of d-excess conservation during transport in the model.

### **ECHAM5-wiso model**

The ECHAM5-wiso AGCM (Werner *et al.*, 2011) is the isotope-enabled version of ECHAM5 (Roeckner *et al.*, 2006). We have used here a simulation performed at the spectral resolution T63, corresponding to an horizontal grid of  $1.9^\circ$  by  $1.9^\circ$ , and a vertical resolution of 31 levels. ECHAM5-wiso is also nudged to 6 hourly ECMWF analyses using pressure, temperature, divergence and vorticity (Rast *et al.*, 2013). This nudging method is therefore stronger than for LMDz-iso, due to the use of the temperature constraint. For the comparison with Ivittuut and NEEM surface data, we use the ECHAM5-wiso model outputs from the nearest grid cells:  $60.62^\circ N$ ,  $48.75^\circ W$  for Ivittuut, and  $77.41^\circ N$ ,  $50.63^\circ W$  for NEEM. Here, the coordinates represent the center of the grid cells. Contrary to LMDz-iso model, the diagnostic of estimate of IASI retrievals in the model is not implemented in ECHAM5-wiso.

To our knowledge, no evaluation of ECHAM5-wiso over Greenland has been published yet. However, in an evaluation of the previous model release ECHAM4-iso over Greenland, a warm bias has been depicted over the ice sheet, probably associated with model biases for surface temperature inversion or albedo (Sjolte *et al.*, 2011; Werner & Heimann, 2002).

#### **6.3.2.5 Regional atmospheric modelling**

##### **MAR model**

MAR is a regional climate model coupled to the 1-D Surface Vegetation Atmosphere Transfer

scheme SISVAT (Soil Ice Snow Vegetation Atmosphere Transfer). The atmospheric part of MAR is fully described in Gallée & Schayes (1994), while the SISVAT scheme is detailed in De Ridder & Gallée (1998). MAR has been specifically developed for the polar regions and has been intensively validated over the Greenland Ice sheet (Fettweis *et al.*, 2013), particularly for the simulation of the Greenland ice sheet surface mass balance (Fettweis *et al.*, 2011). It correctly captures the summer 2012 exceptional melt extent and duration (Tedesco *et al.*, 2013).

The MAR set-up used here are at a spatial resolution of 25 km, an integration domain of 2000 km x 3500 km centered on Greenland and 23 vertical levels from 3 m to 15 km with 7 levels below 100 m. The ERA-40 analyses (1957-1978) and after that, the ERA-Interim analyses (1979-2013) from the ECMWF are used to initialize the meteorological fields at the beginning of the simulation in September 1957 and to force the lateral boundaries with T, q and wind components at each vertical level of MAR during the simulation. The 6 hourly wind fields from reanalyses are also used to force the upper boundary (above the tropopause) of MAR over the whole integration domain. Finally, the SST and the sea-ice extent are also prescribed into MAR.

### **Water tagging in CHRM model**

In order to identify the atmospheric river moisture sources, we use the Climate High Resolution Model (CHRM) regional atmospheric model (Sodemann *et al.*, 2009) as the water tagging method is implemented in this model. This method consists in introducing dye in the model hydrological cycle: the water is marked by its origin with a tag or label and the tags are redistributed with water during phase changes. CHRM has mostly been used to simulate climate in the mid-latitudes (Vidale *et al.*, 2003), and in contrast to MAR does not contain special adjustments to high-latitude processes. The CHRM simulation setup is similar to the setup described by Sodemann & Stohl (2013) for the diagnostic of moisture origins during an atmospheric river over western Scandinavia. The description of the tagging method is given in Sodemann *et al.* (2009).

The model has been run for a large North Atlantic domain encompassing Greenland and Europe (see the tracers location in Sodemann & Stohl (2013), Fig. 1). The model has a  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  horizontal resolution, with 40 vertical levels. As shown in Fig. 6.14.a, the tracers (or tags) were initialized from  $10^\circ$  latitudinal bands over the North Atlantic, from the land (representing one single moisture source) and from moisture entering the domain from the southern, western and northeastern boundaries (Sodemann & Stohl, 2013). The simulation is initialised from operational ECMWF analyses at a spectral resolution of T799 and 91 vertical levels, and interpolated onto a  $1^\circ \times 1^\circ$  horizontal grid spacing. Wind fields were nudged to ECMWF atmospheric reanalyses throughout the simulation. In a spin up period from June 01 to 15, 2012, a stronger nudging coefficient was employed to obtain a well-defined initial state for the meteorological situation while allowing moisture with undefined origin to leave the domain. Thereafter, the nudging coefficient was decreased by one order of magnitude to allow for a more free evolution of the meteorological conditions in the domain. Throughout this latter period, typically about

98% of the water vapour in the model domain belongs to identified sources. At the location of both stations, we extract the fraction of each source region tracer contributing to the vertically integrated water vapour in the lower troposphere (below 600 hPa).

#### 6.3.2.6 Moisture source diagnostic

In order to analyse moisture origins, we use a moisture source diagnostic based on Lagrangian backward trajectories (Sodemann *et al.*, 2008b). Backward trajectories are computed using the FLEXPART model version 8.1 (Stohl *et al.*, 2005), following the ECMWF ERA-Interim reanalyses at 1° horizontal resolution and 60 vertical levels (Dee *et al.*, 2011). Air parcels are traced 10 days backward in time from a box over NEEM (77.50°N, 51.60°W to 77.90°N, 50.60°W and from 2400 to 2900 m.a.s.l.). Variations of  $q$  along the air masses trajectories from one time step to the next are interpreted as moisture being uptaken or released between both time steps (see Sodemann *et al.* (2008b) for further details). Multiple outputs are computed on a global 1°x1° grid. The locations of moisture uptakes and loss contributing to NEEM moisture are given by the integration of all moisture uptakes and loss occurring along the multiple trajectories, projected on this grid. Integrated uptakes are differentiated depending on their location within or above the boundary layer, respectively called "moisture uptake in the boundary layer" and "moisture uptake in the free troposphere". Both quantities are reported in millimeter per day (mm/day), representing the height of liquid water column added each day in the air masses over the grid cell area. The difference between gain and loss of water along the trajectories integrated over the multiple trajectories and projected on the output grid provides an estimate of the locations where air masses predominantly gain or lose water during transport. This parameter, called "evaporation-precipitation", is expressed in mm/day. If this quantity is positive (negative), the air masses predominantly gain (loses) water in this area. The integrate quantity of water transported along the multiple trajectories (taking into account all gain and loss of water along trajectories) is an estimate of the total amount of water present in the air masses advected to NEEM. This parameter, hereafter called "moisture transport", is reported in millimeter (mm) representing the corresponding height of the liquid water column contained in the grid cell that is then going to NEEM, integrated over the particles lifetime (here 10 days). This methodology is here employed to map the origins of NEEM moisture, following the same procedure as described in Bonne *et al.* (2014) for Ivittuut moisture source identification. Ivittuut moisture source identification results for this event are also presented in Supporting Information Section 6.3.5.

#### 6.3.2.7 Time scales used for the analyses

For the interpretation of all datasets, we used two different averaging time steps. The analyses of meteorological observations (Section 6.3.3.1) and water vapour isotopes in situ measurements (Section 6.3.3.3) are based on observations with a step of 6 hours averaged over 30 minutes. The comparison of model outputs (MAR model in Section 6.3.3.1, moisture transport models

in Section 6.3.3.2 and AGCMs in Section 6.3.3.5) and remote sensing observations with in situ observations (Section 6.3.3.3) are based on daily averages.

### 6.3.3 Results and discussion

#### 6.3.3.1 Greenland meteorological changes during the melt event

We first look at the meteorological situation, depicted by the regional model MAR and by surface observations at Ivittuut and NEEM. This allows us to diagnose the timing of air masses arrival in both Greenland stations and to quantify the meteorological changes (T, q and precipitations) occurring during the melt event.

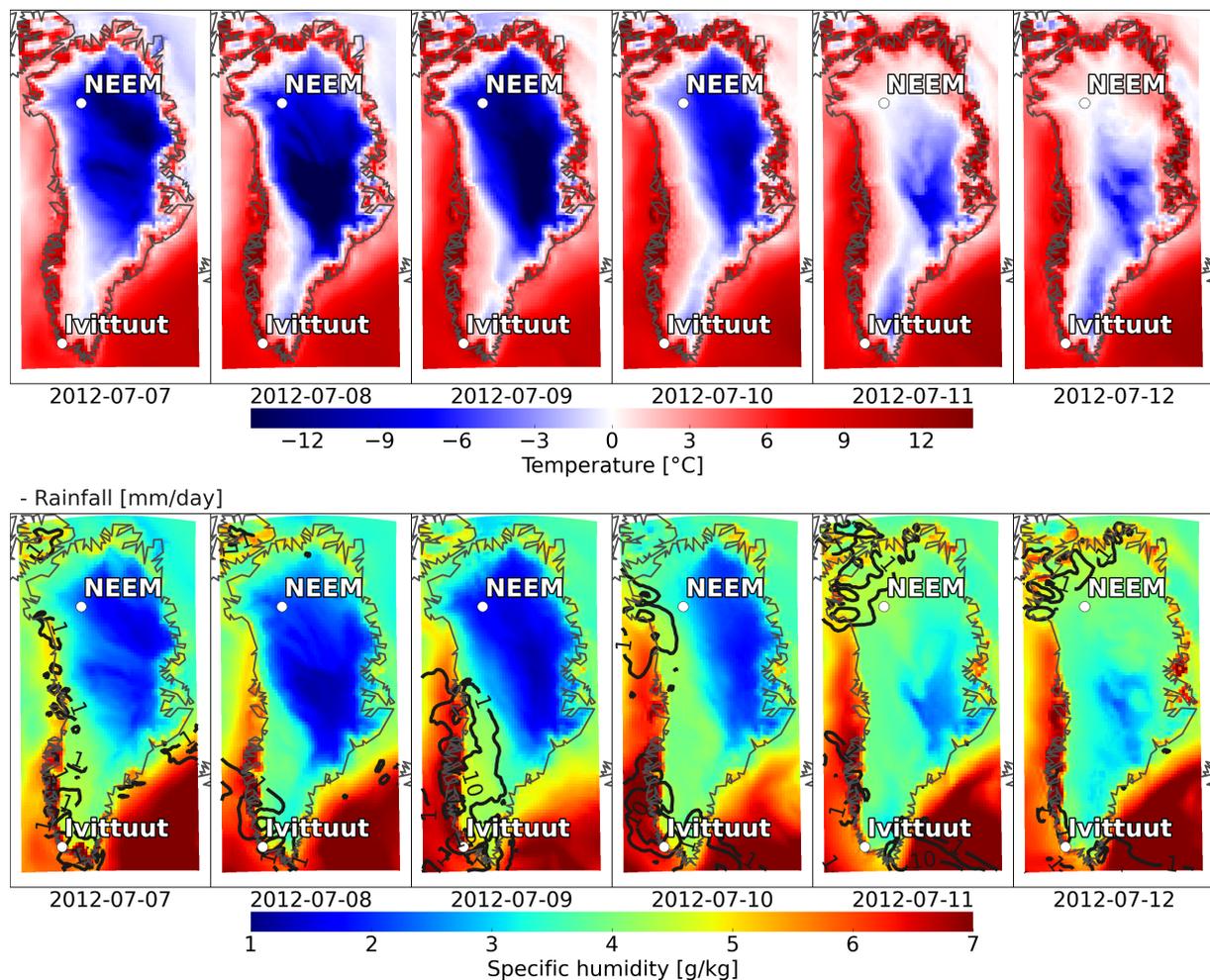


Figure 6.11: Simulated daily-mean surface temperature (top color maps), specific humidity (bottom color maps, in g/kg) and precipitation (black curves on bottom maps, in mm/day) from MAR regional model outputs at the first model vertical level (2-3 m.a.g.l), from 7 to 12 July 2012.

Figure 6.11 displays the daily evolution of T, q and precipitation over Greenland, as simulated in the model first vertical level of MAR (2-3 m.a.g.l), from July 7 to July 12, 2012. On July 8, a moist air mass arrives over the southwest coast of Greenland. This air mass then moves northward along the Greenland west coast on July 9 and July 10. Precipitation occurs along this path, mostly over the southwest coast of Greenland (probably driven by the Greenland coast topography). The wet air mass then shifts eastward and is lifted onto the Greenland ice sheet on July 11. It progressively expands over the whole Greenland ice sheet, where surface q values increase (for example in NEEM from about 2 g/kg on July 8 to about 4 g/kg on July 12).

At Ivittuut, surface air T increases by about 10 °C from July 8 to July 9, and reaches peak values of 21.1 °C at 21h UTC on July 9 (Fig. 6.12.a). Ivittuut q increases from 6 to maximum values of 11 g/kg observed on July 8 at 21h UTC (Fig. 6.12.b.), therefore one day earlier than peak T. Both T and q anomalies last altogether two days. q levels then decrease and reach background levels on July 10. CALIPSO data (see Supporting Information Section 6.3.7) show enhanced high altitude cloudiness over Ivittuut between July 8 and 10. This observation is supported by the MAR simulated cloud cover, presenting few episodic clouds over Ivittuut on July 8, and a large cloud cover on July 9 and 10 which moves eastwards on the ice sheet on July 11. This suggests that the lag between the T and q maxima might be linked with the radiative effect of clouds, but this hypothesis needs further analysis, e.g on the different types of clouds (compositions and altitude) and on their radiative forcing. The importance of cloud positive radiative feedback has also been highlighted at Summit on top of the ice sheet during the atmospheric river event (Bennartz *et al.*, 2013). We note that the T and q increases at Ivittuut reach larger magnitudes than the other synoptic events encountered year round (on average +7 °C, ~+2.5 g/kg) (Bonne *et al.*, 2014).

At NEEM (Fig. 6.12.a. and 6.12.b.), T and q simultaneously sharply increase within 12 hours. On July 10, surface air T shifts from -10.3 °C at 06h UTC, to +0.5 °C at 18h UTC. In parallel, surface q has a more than two-fold increase from ~1.5 to ~4 g/kg. From July 10 at 18h UTC to July 15 at 00h UTC, surface air temperature stays above -1 °C and even reaches +2.9 °C on July 14 at 18h UTC. T and q values gradually decrease after July 16, and reach background levels around July 19. In summary, we observe the same amplitude of T anomaly (10 °C) in South and Northwest Greenland. The amplitudes of q increases are on the same order of magnitude in Ivittuut and NEEM, but the duration of the event is longer above the ice sheet than on the southern coast.

Another high T maximum is observed between July 27 and 29 2012, but with a relatively lower importance in terms of Greenland ice sheet melting (Tedesco *et al.*, 2013). We again observe a lag between T and q spikes in Ivittuut, but in this case, the q maximum occurs after the T maximum. In NEEM, T and q increase are almost as important as for the first event, but the perturbation is much shorter and lasts about one day.

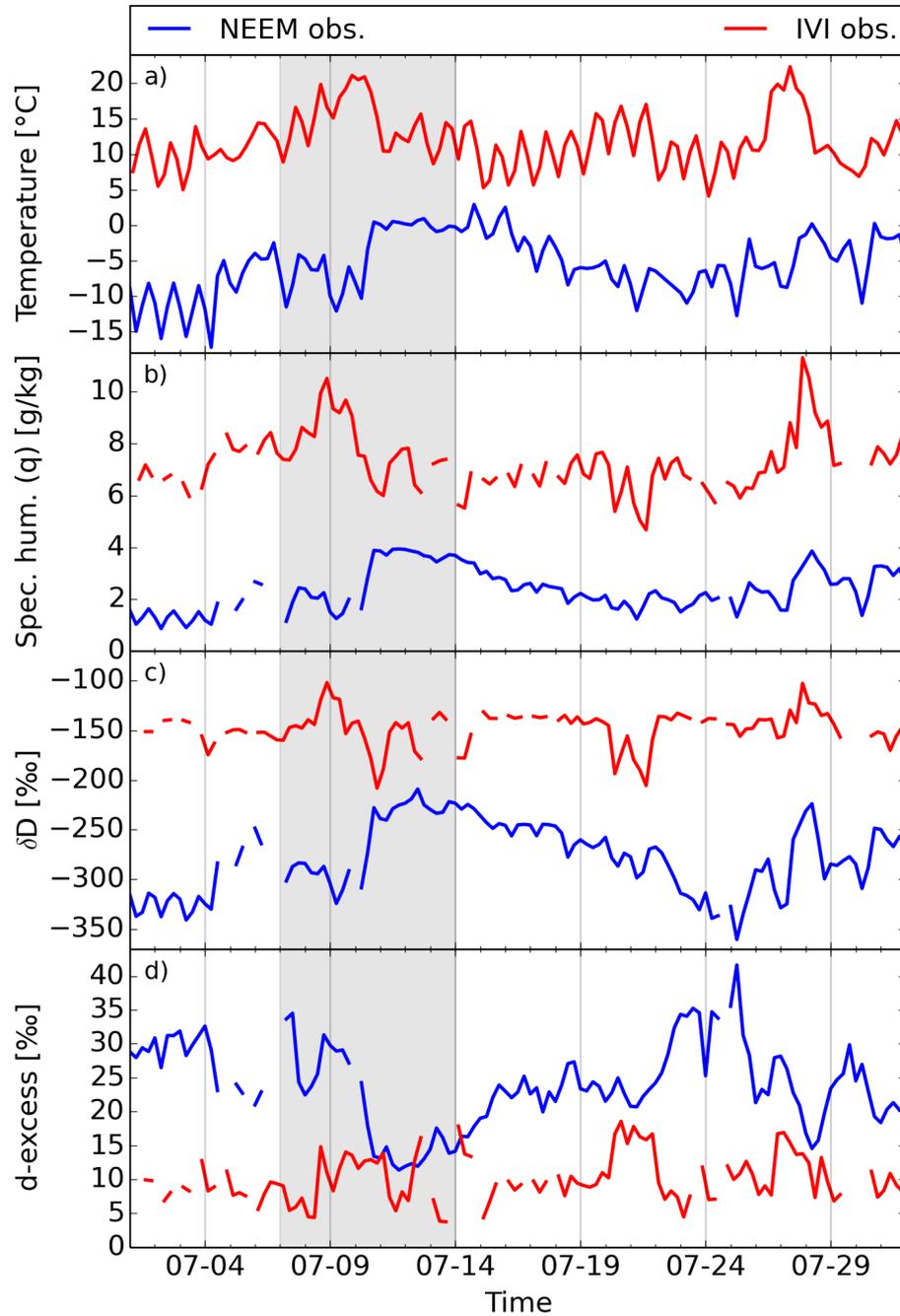


Figure 6.12: Observations averaged over 30 minutes every 6 hours at Ivittuut (IVI, red) and NEEM (blue), of temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), specific humidity (g/kg),  $\delta D$  (‰) and d-excess (‰), from July 01 to July 31, 2012. Temperatures observations from Ivittuut are an average from Ivittuut and Grønmedal (5 km west of Ivittuut) observations. The gray shaded rectangle represents the atmospheric river event.

### 6.3.3.2 Moisture sources locations

We now investigate the origins of moisture contributing to the atmospheric river event. Backward trajectory simulations of air masses have already been performed by Neff *et al.* (2014) for Summit in central Greenland. Here, we use the moisture source diagnostic based on Lagrangian backward trajectories to gain information on the uptakes and outtakes of moisture during air masses transport. Outputs from the regional model CHRM also provide a quantification of the relative contributions of different moisture sources without the constraints of backward trajectory lifetime, taking into account the integrated water gains and losses along transport and with thinner horizontal resolution. Results from atmospheric moisture transports are finally coherent with direct observations of snow pits impurities performed in NEEM.

The atmospheric circulation has been described during the event by Neff *et al.* (2014), showing that this period was characterised by an abrupt change in the Arctic atmospheric circulation. The Arctic Oscillation (AO) transited from a negative to a positive phase between July 5 and July 12 2012, potentially creating an opportunity for northward transport of heat and moisture. On July 9 2012, a cyclonic circulation was centered over the coast of Newfoundland whereas an anticyclonic circulation was centered over the southeast coast of Greenland, leading to northward winds along the west coast of Greenland. Neff *et al.* (2014) also noted that the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO) was in its positive phase during June and July 2012 and may have enhanced the warm and wet anomaly, as it led to 2 °C positive SST anomalies just south of Greenland. This large scale atmospheric and oceanic situation allowed the atmospheric transport of air masses from North America over subtropical North Atlantic where intense evaporation could take place; these warm and wet air masses subsequently shifted northward to Greenland (Neff *et al.*, 2014). We will now analyse the atmospheric transport of moisture in these air masses.

Figure 6.13 presents the results from the moisture source diagnostic, for water vapour arriving at NEEM on July 11, 2012. The main areas of evaporation contributing to NEEM moisture (boundary layer uptakes) is located over the subtropical North Atlantic (see Fig 6.13.a), off the North American east coast (over the northern part of the Sargasso Sea and the Gulf Stream zone). This moisture is advected northward following a narrow band reaching Southern Greenland (Fig 6.13.c) and the surroundings of Ivittuut, which is confirmed by moisture source diagnostic for Ivittuut (see Supporting Information Section 6.3.5). This moist air mass then moves northward along the western Greenland coast, before shifting eastward towards Northwest Greenland and reaching NEEM on July 11. During the northward transport path over the Davis strait and Baffin Bay area, our calculations depict an important moisture uptake in the free troposphere, up to three times larger than the initial boundary layer uptake (Fig 6.13.b). Based on the coincidence with local precipitation simulated by MAR (Fig. 6.11) and the moisture source diagnostic analyses (Fig. 6.13.d), we suggest that this free-tropospheric moistening may arise either from detrainment of boundary layer air due to convective processes or from

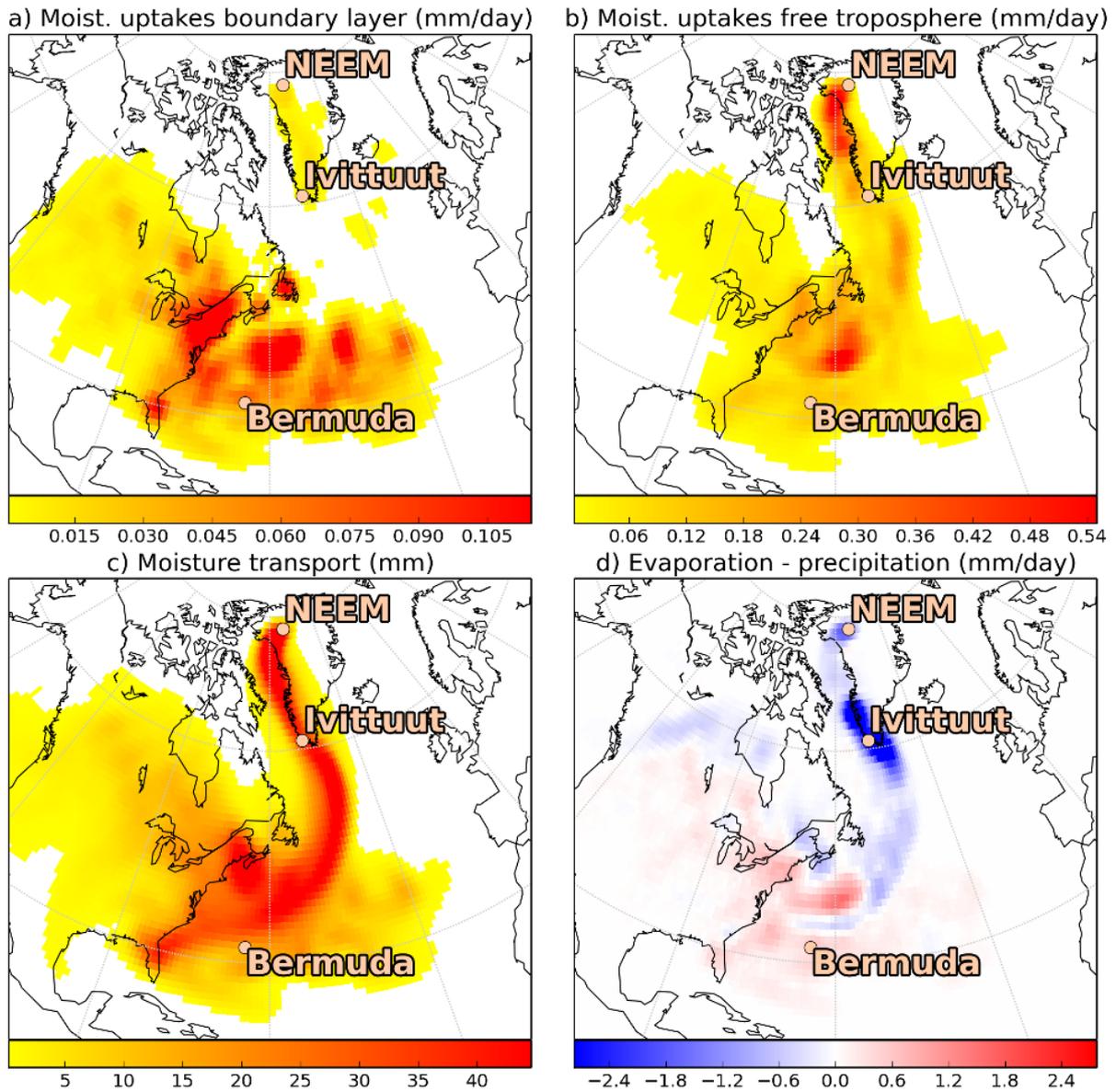


Figure 6.13: Map of moisture sources and transport to NEEM identified from the Lagrangian moisture source diagnostic on July 11, 2012. (a) Moisture uptake inside boundary layer (mm/day); (b) Moisture uptake in the free troposphere (mm/day); (c) Moisture transport (mm); (d) Evaporation minus precipitation (mm/day). Dots show the positions of NEEM, Ivittuut and Bermuda.

### 6.3 Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau

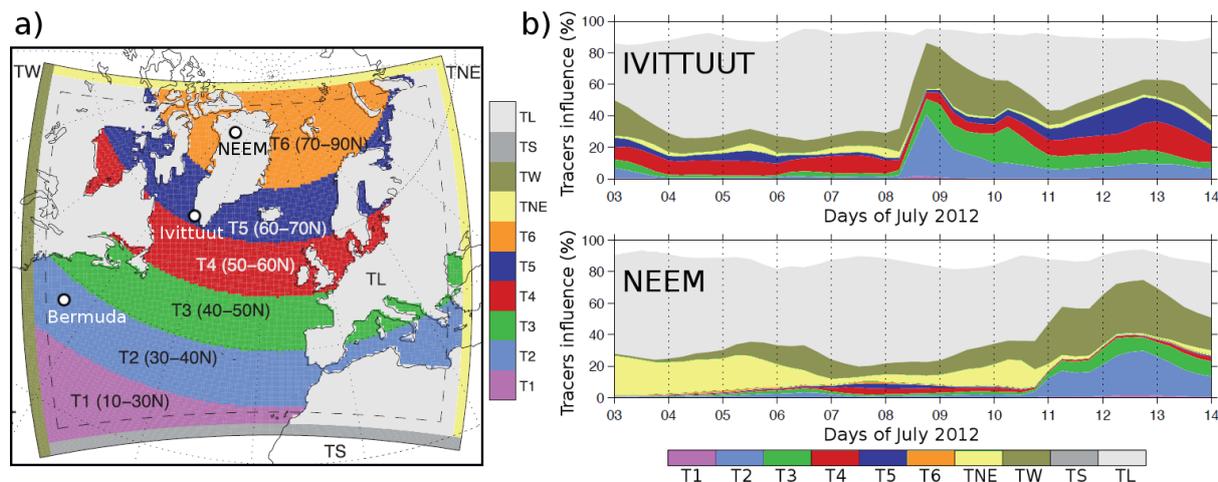


Figure 6.14: a) Calculation domain of the CHRM model (solid black line) and interior model domain (dashed black line), figure adapted from Sodemann & Stohl (2013) (©American Meteorological Society. Used with permission.). Colors show water vapour tracers released by surface evaporation from every  $10^\circ$  latitude band of ocean area (T1–T6), land (TL, here plotted in white), and from advection through the southern (TS), western (TW), and northeastern (TNE) boundaries reaching from the bottom to top of the model domain. Initial atmospheric tracer (TA) is not displayed. b) Time series of the simulated relative proportion (%) of the different tracers in the lower troposphere (below 600hPa) for the two Greenland sites during 3–14 July 2012.

precipitation evaporation. The oceanic area providing most moisture uptake inside the boundary layer is located at the southern part of usual moisture sources for Ivittuut high humidity synoptic events (Bonne *et al.*, 2014).

During the second event at the end of July, our analyses show similar moisture sources in NEEM than during the first event, but with more intense precipitation between Ivittuut and NEEM (not shown).

The attributions of integrated water vapour (IWV) at Ivittuut and NEEM to different moisture sources, calculated from the decomposition of the total water vapour into contribution from the tagged water tracers using CHRM regional model, is presented in Figure 6.14.b. The small fraction of water vapour not assigned to any tracer is due to numerical diffusion and numerical inconsistencies (Sodemann & Stohl, 2013). For both stations, prior to the melt event, summer moisture mostly originates from land evapotranspiration (gray), followed by a western boundary tracer (mainly North American continent). This is consistent with intense continental recycling in summer and with earlier moisture source diagnostic depicting a dominant contribution to Ivittuut moisture during summer from the northeastern American continent and South Greenland (Bonne *et al.*, 2014). NEEM receives a larger fraction of moisture from northeastern boundaries, while Ivittuut is diagnosed to receive a larger fraction of nearby sources (50–70°S, T4 and T5 red and purple). The contribution of this region to Ivittuut moisture has been independently

suggested by the correlation between Ivittuut d-excess intra-seasonal variability and North Atlantic surface RH (Bonne *et al.*, 2014). The melt event is associated with a major change in moisture origin, identified from July 8 to 9 at Ivittuut, and July 11 to 14 at NEEM, marked by a dramatic reduction of the proportion of land surface moisture source (from  $\sim 65$  to  $\sim 10$  % in Ivittuut, and from  $\sim 55$  to  $\sim 20$  % in NEEM), and a major increase in the contribution of moisture from the subtropical Atlantic (T2, 30-40 °N, blue tracer, from  $\sim 2$  to  $\sim 40$  % in Ivittuut, and from  $\sim 2$  to  $\sim 30$  % in NEEM) and secondly the nearby oceanic regions (T3, 40-50 °N, green tracer, from  $\sim 4$  to  $\sim 10$  % in Ivittuut, and from  $\sim 2$  to  $\sim 10$  % in NEEM).

To further characterize the moisture source leading to the Greenland melt event, we investigated impurities in snow pits at NEEM prior to and after the melt event (see Supporting Information Section 6.3.9). These data reveal a seven-fold increase of sodium ( $\text{Na}^+$ ) concentrations following the melt event (Supporting Information Section 6.3.9, Table 6.4 and Figure 6.25). Such high levels of sea salts are unusual for high-altitude inland sites and have not been observed in the NEEM deep ice core record covering the entire current interglacial period (the Holocene). These results suggest that the precipitation which occurred during the melt event originated from an air mass unusually enriched in sea salts. This is consistent with the moisture uptake that occurs with strong convective updraft.

### 6.3.3.3 Observations of water vapour isotopic composition

Different moisture sources have been depicted for the background summer conditions and for the melt event period. The isotopic composition of water should reflect these distinct moisture sources. We use here the surface based observations as well as satellite remote sensing observations of water vapour isotopic composition to track the propagation of an isotopic signal associated with this atmospheric river event.

The time series of Ivittuut and NEEM surface water vapour isotopic observations are shown in Fig. 6.12.c,d. Before the melt event, they display a north-south isotopic gradient, as expected from air mass distillation, with 150 to 200 ‰ more depleted  $\delta\text{D}$  values at NEEM compared to Ivittuut. The isotopic gradient is also marked by a much higher level of d-excess at NEEM (20 ‰ above Ivittuut level). The poleward increase in water vapour d-excess possibly results from the impact of cold temperatures on fractionation. It is also expected to vary if NEEM receives more moisture from either the low latitudes (warmer moisture source), and/or more moisture from the Arctic. Indeed, moisture formed at the sea ice margin, where kinetic effects are expected to be strong, would have a high d-excess (Kurita, 2011; Steen-Larsen *et al.*, 2013).

The isotopic signal at Ivittuut shows a +6 ‰ d-excess increase occurring between July 9 at 09h and July 10 at 21h UTC). The  $\delta\text{D}$  data depict a brief 46 ‰ enrichment on July 8, followed by a fast decrease on July 10. The  $\delta\text{D}$  maximum occurs in phase with the local q spike (see Section 6.3.3.1), but earlier than the T maximum. This  $\delta\text{D}$  maximum corresponds to the highest recorded  $\delta\text{D}$  value in Ivittuut measurements, about 50 ‰ higher than usual summer

2012 and 2013 values (see Fig. 5 of Bonne *et al.* (2014)). The  $\delta D$  local minimum following the  $\delta D$  maximum is reached when T is still high and begins to decrease. At Ivittuut,  $\delta D$  variations are similar to usual synoptic variations, but coincide with a d-excess increase. This contrasts with the anti-correlation between d-excess and  $\delta D$  during synoptic events (Bonne *et al.*, 2014). During the few days before this event, Ivittuut moisture sources (not presented) are already located southwest of Greenland, and the melt event corresponds to moisture sources located unusually further south. During common synoptic events, the anti-phase of d-excess and  $\delta D$  indeed reflects the shifts between Arctic sources prior to the events, and Atlantic sources during the storm events. We stress that the parallel increase of  $\delta D$  and d-excess of surface vapour is therefore a good indicator of subtropical moisture inflow.

Two days later, the atmospheric river reaches NEEM where it produces large and long-lasting variations. T, q,  $\delta D$  and d-excess changes (respectively  $+10^\circ\text{C}$ ,  $+2.5\text{ g/kg}$ ,  $+75\text{ ‰}$ ,  $-15\text{ ‰}$ ) occur very abruptly within 12 hours on July 10 and simultaneously, contrary to the observations at Ivittuut. Ivittuut station is located next to a fjord a few kilometers from both the ice sheet and the Labrador Sea. As a result, local water vapour might reflect a more complex set of influences than in NEEM, over the ice sheet. At NEEM, the recovery during the days after the event (from July 14 to July 21 2012) is progressive for  $\delta D$  and meteorological parameters. We note that this recovery is more stepwise for d-excess than for the other parameters, possibly as a result of changes in moisture origin, while other parameters may be more strongly affected by local feedbacks associated with surface snow-air interactions and/or cloud radiative feedbacks. During the event, the d-excess gradient between Ivittuut and NEEM is reduced from 20 to less than 5‰. This reduced d-excess gradient is consistent with a similar moisture source affecting first southern then northern Greenland.

At NEEM, the  $\delta D/T$ ,  $\delta/q$ , d-excess/T, d-excess/q and d-excess/ $\delta D$  relationships during the event are similar with the same relationships during the rest of the summer 2012 period (see Supporting Information Section 6.3.6).

The second event at the end of July shows strong similarities in the surface isotopic measurements. It has a weaker fingerprint in meteorological data (particularly concerning the event duration at NEEM). Concerning the water vapour isotopic composition, we note that similarly enriched values are observed at Ivittuut (close to  $-100\text{ ‰}$  in  $\delta D$ ), associated with comparable d-excess variations. At NEEM, this second event displays an increase in  $\delta D$  and a decrease in d-excess. However, the fast change of air masses origins associated with more intense precipitation occurring between Ivittuut and NEEM, probably explains the reduced amplitude of  $\delta D$  and d-excess spikes at NEEM.

Using IASI retrievals, we have also extracted the evolution of the atmospheric integrated vapour isotopic composition between 3.5 and 6.5 km above ground level, for a series of grid boxes located along the moisture transport path (Fig. 6.15 right panel). As seen on Fig. 6.15 (upper panels), we detect the progression of the atmospheric river with the same timing as in

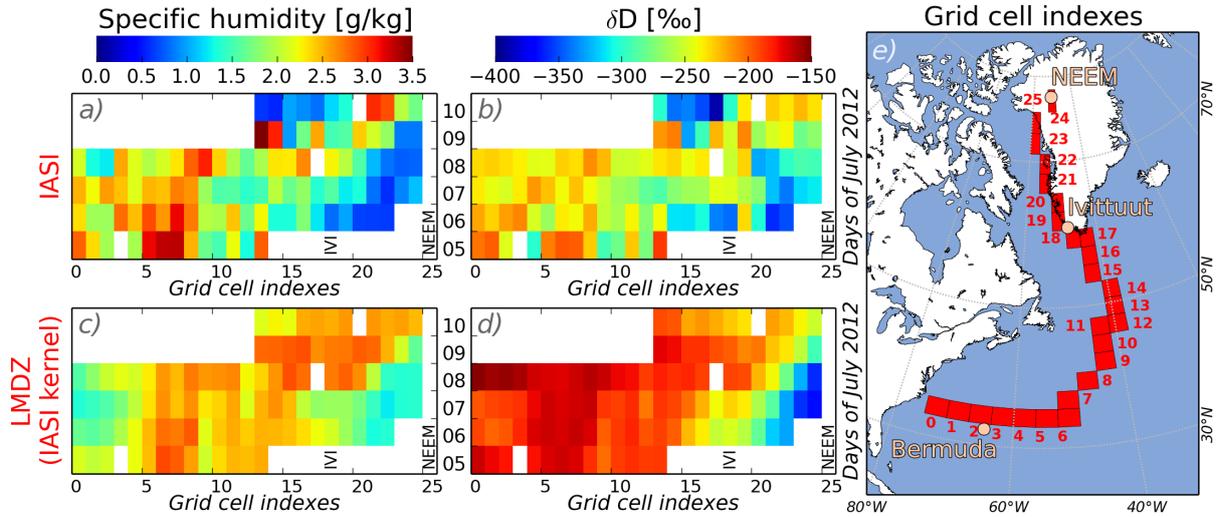


Figure 6.15: (a) to (d) : IASI and LMDz-iso specific humidity (g/kg) and  $\delta D$  (‰) daily-averaged data along a series of grid cells, presented on panel (e), following the air mass trajectory from the North Atlantic to NEEM, from July 05 to 11 2012. Data are vertically integrated between 3.5 and 6.5 km. The horizontal axes represent the grid cell indexes as noted on the map from panel (e), and the vertical axes represent the time (in days of July 2012). a) Specific humidity observed by IASI. b)  $\delta D$  observed by IASI. c) Specific humidity simulated by LMDz-iso smoothed with IASI kernel. d)  $\delta D$  simulated by LMDz-iso smoothed with IASI kernel. (e) Grid cells where data of panels (a) to (d) are extracted, with their index number.

surface observations. The  $\delta D$  increase at the surface is also detected at higher altitudes, with about the same magnitude at Ivittuut between July 7 and July 10, and comparable magnitude at NEEM (+100‰ for the marine grid point closest to NEEM) on July 11. For this event, the water vapour monitored at the surface is thus representative of the water vapour at higher altitudes (here 3.5 to 6.5 km), and therefore of condensation water vapour. These remote sensing observations suffer from lower precision and are restricted to clear sky conditions, compared to in situ surface observations, which also give access to d-excess. The latter will thus be useful for an evaluation of water vapour isotopic composition and meteorology in this case study, and can be used to evaluate the simulation of these parameters in AGCMs.

### 6.3.3.4 Simulation of isotopic distillation during water transport

The isotopic composition has been measured during the atmospheric river event at Ivittuut and NEEM, and we have identified a common moisture origin, transported towards both sites. To study the importance of Rayleigh distillation along transport, we compare the NEEM observations with the evolution of water vapour isotopic composition from Ivittuut to NEEM simulated with the MCIM model. These simulated and observed water vapour isotopic composition at Ivittuut and NEEM are presented on Figure 6.16.

6.3 Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau

For background summer conditions (June-July), as seen on Figure 6.16, due to the latitudinal temperature gradient between these two sites, MCIM produces a  $\delta D$  decrease explaining half of the observed gradient, and a small increase in d-excess but not as large as observed. This is probably due to different summer moisture sources for the two sites (e.g. more Arctic moisture contributions for NEEM than Ivittuut), which is not taken into account in this calculation.

For the atmospheric river conditions, as seen on Figure 6.16, MCIM produces a reduced  $\delta D$  gradient (albeit not as small as observed), but fails to reproduce the observed d-excess level because it simulates a decrease of d-excess level during transport. This discrepancy may indicate

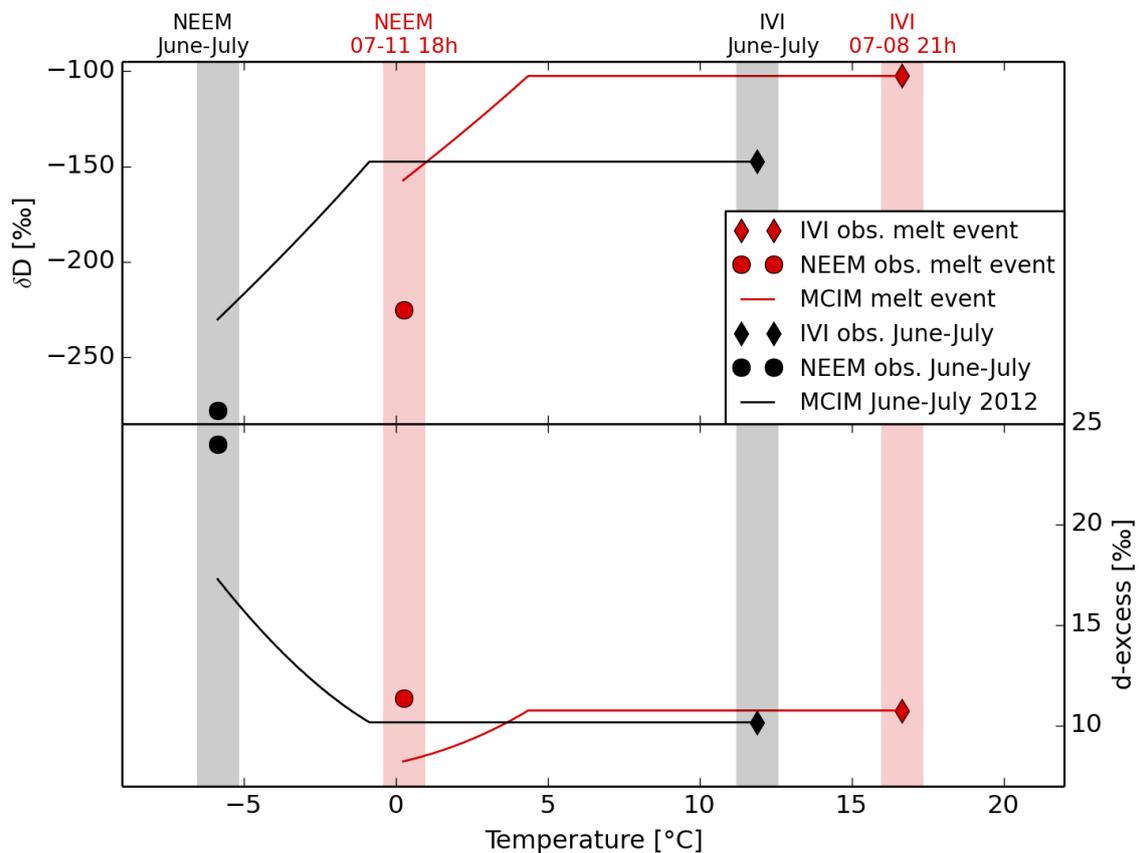


Figure 6.16: Idealized evolution of water vapour isotopic composition (from top to bottom:  $\delta D$  and d-excess) between Ivittuut and NEEM against surface temperature, inferred from MCIM model simulation (plain curves) and from observations (diamonds for Ivittuut and circles for NEEM), for June-July 2012 period (black) and for the 10-11 July 2012 melt event (red). MCIM model water vapour isotopic composition is initialized with observed values at Ivittuut, and the model simulates its evolution when the temperature and atmospheric pressure goes from Ivittuut to NEEM observed values. The isotopic compositions and meteorological parameters correspond to the two months average conditions for the June-July period, and to July 8 at 21h00 UTC at Ivittuut and July 11 at 18h00 UTC at NEEM for the melt event.

the contribution of additional moisture sources between NEEM and Ivittuut (e.g. droplet reevaporation and/or surface evaporation). However, as already pointed out, the MCIM simulation framework is not fully realistic and should not be expected to reproduce the real condensation conditions.

This simulation nevertheless highlights the importance of Rayleigh distillation occurring under positive temperatures during the whole melt event, leading to a similar d-excess level in South and Northwest Greenland, in contrast with the usual latitudinal gradient. This calculation relies on the underlying assumptions that the condensation occurs at the same temperature as at the surface, or that the water vapour isotopic composition is vertically homogeneous. This simplification partly explains the too enriched water vapour at NEEM in the model, as the condensation occurs at higher altitude than the surface. Measurements of precipitation isotopic composition would help to refine the simulation set-up by providing further constraints on the condensation vapour and temperature. Finally, processes related to droplet re-evaporation associated with precipitation are not taken into account (which should contribute to the depletion of surface moisture as the re-evaporated water originates from higher altitudes).

### 6.3.3.5 Simulations of water vapour isotopic composition

We now investigate the representation of the event in the most comprehensive AGCMs incorporating the explicit representation of water isotopes. Sensitivity tests are finally performed with different cloud parametrizations, in order to explore the impact of liquid cloud contents on meteorological parameters and water vapour isotopic composition in Greenland.

Figure 6.17 compares time series of daily-averaged isotopic composition observed at Ivittuut and NEEM, with outputs from LMDz-iso and ECHAM5-wiso simulations, as well as MAR regional model outputs for near-surface T and q. The MAR outputs are taken at its first vertical level (2-3m) while the LMDz-iso and ECHAM5-wiso outputs correspond to higher altitudes (respective levels top altitudes at about 20 and 8 hPa above ground level, thus around 160 and 70 m). First, consistent with earlier studies described in Section 6.3.2.4, both LMDz-iso and ECHAM5-wiso models have a cold and dry bias at Ivittuut (with similar differences over July month of 5 °C and 3 g/kg), and a wet and warm bias at NEEM ( 2°C and 1 g/kg). While they bracket the Ivittuut  $\delta D$  level, both models simulate too enriched  $\delta D$  levels at NEEM. LMDz-iso produces a reasonable level of d-excess at Ivittuut, even with too small variability, and strongly underestimates the mean level at NEEM. ECHAM5-wiso produces too low d-excess values at both sites, but the variability is more important than in LMDz-iso and closer to the observations. As expected for a regional model, MAR is the closest to observations for both T and q, with lower biases and a correct amplitude of variations. Model performance is systematically better at NEEM than at Ivittuut, where the spatial resolution of the models is not high enough to resolve the complex coastal topography around Ivittuut.

During the melt event, ECHAM5-wiso does not simulate the observed temperature increase

at Ivittuut, while LMDz-iso underestimates this temperature variation, and produces a maximum one day earlier than in observations (+5 °C in LMDz-iso and +10 °C in observations). At NEEM, both models produce temperatures close to 0 °C during the warm event. Because they have a warm bias prior and after this event, this again implies that they underestimate the magnitude of the event. Concerning the isotopic composition of surface water vapour, LMDz-iso and ECHAM5-wiso show only small changes in  $\delta D$  or d-excess at Ivittuut, which is consistent with the damped signal in daily averaged observations. They both capture the sharp increase in  $\delta D$  observed at NEEM, again with a faster increase for ECHAM5-wiso than LMDz-iso, consistent with model differences for q and T.

Sensitivity tests have been performed with LMDz-iso using different parametrizations of mixed clouds (see Supporting Information Section 6.3.8). As they affect the amount of liquid water and ice in clouds, they could potentially have an impact on water vapour isotopic composition. While the simulated T and q variations during the event at NEEM appear sensitive to these tests, no distinguishable impact on NEEM surface water vapour isotopic composition could be detected. The low level cloud fraction observed and modelled at Ivittuut and NEEM is rela-

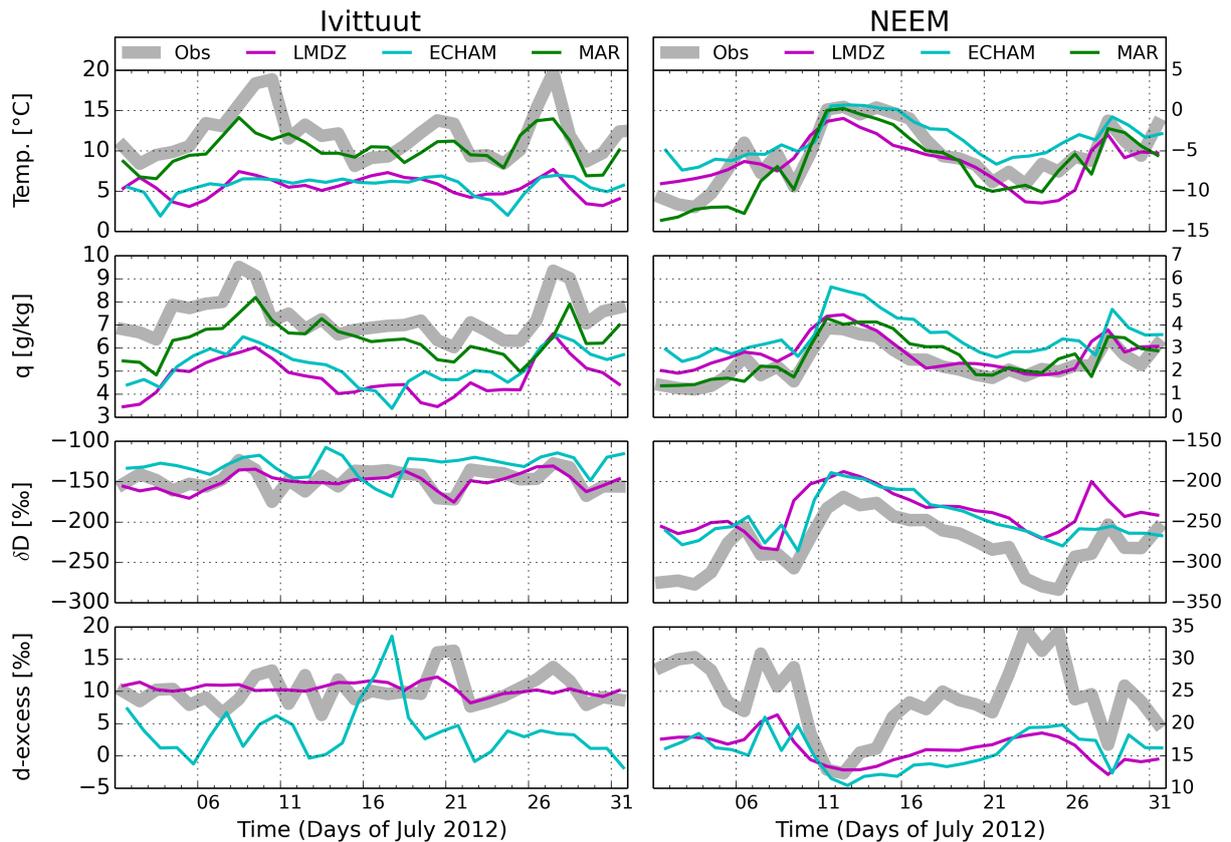


Figure 6.17: Observed (gray) and modelled LMDz-iso (magenta), ECHAM5-wiso (cyan) and MAR (green) daily-averaged values for Ivittuut (left) and NEEM (right) of (downward): temperature (°C), specific humidity (g/kg),  $\delta D$  (‰), d-excess (‰).

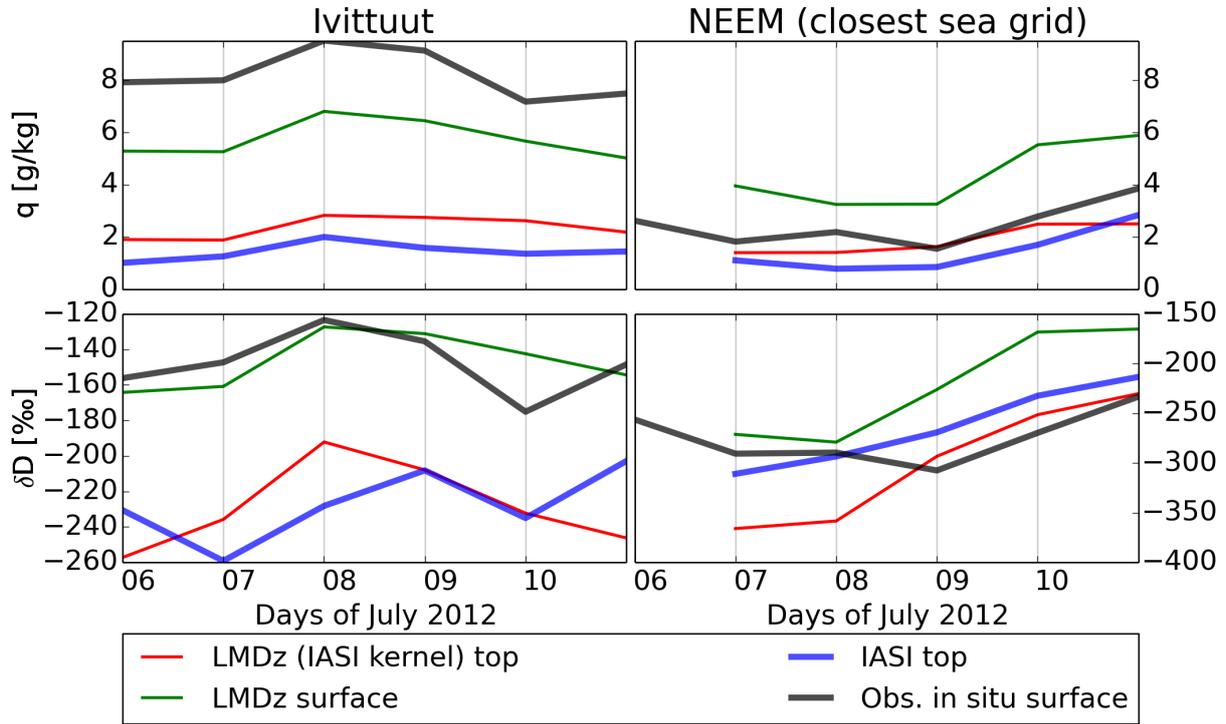


Figure 6.18: Specific humidity (top) and water vapour  $\delta D$  (bottom) evolution over Ivittuut (left) and NEEM closest oceanic grid cell (right), from July 06 to 10 2012, extracted from IASI and surface observations (blue and black thick lines), LMDz-iso with IASI averaging kernel data at 3.5 and 6.5 km and LMDz-iso data at the surface (green and red thin lines).

tively small (10 to 20%) during the melt event (see Supporting Information Section 6.3.8). This might explain the small impact of mixed cloud parametrization of surface water vapour isotopic composition, within the very simplified representation of micro-physical processes in LMDz-iso. This result suggests either that the water isotopes cannot be used to constrain the micro-physical processes occurring in the mixed clouds or that the model representation of cloud composition is not adapted to this type of evaluation using surface water vapour isotopic composition. Further sensitivity tests on atmospheric models using different micro-physics representations could thus be useful to distinguish the model gaps from the real processes.

Along the whole moisture path (Fig. 6.15), we can only compare LMDz-iso outputs with IASI data, because we need to account for the specific vertical sensitivity of IASI retrievals (see Section 6.3.2.2) and this implementation is not yet available for ECHAM5-wiso. The comparison shows that LMDz-iso correctly captures the timing of changes in mid-tropospheric  $q$  and  $\delta D$  at Ivittuut and NEEM. However, the mean values of both  $q$  and  $\delta D$  show large differences, only allowing for an investigation of variations rather than absolute values because of the lack of validation of IASI observations in this area.

Detailed investigation of the water vapour content and isotopic composition at the two

6.3 Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau

		Ivittuut			NEEM		
		R	N	p-value	R	N	p-value
LMDz-iso surface – LMDz-iso top	q	0.86	6	0.016	0.94	5	0.006
	$\delta D$	0.93	6	0.002	0.98	5	1e-4
IASI top – LMDz-iso surface	q	0.82	6	0.031	0.92	5	0.009
	$\delta D$	0.36	6	0.466	0.97	5	0.001
LMDz-iso top – Observations surface	q	0.54	6	0.249	0.83	5	0.047
	$\delta D$	0.69	6	0.102	0.69	5	0.157
LMDz-iso surface – Observations surface	q	0.86	6	0.014	0.88	5	0.022
	$\delta D$	0.51	6	0.286	0.71	5	0.141
IASI top – Observations surface	q	0.72	6	0.085	0.95	5	0.004
	$\delta D$	0.24	6	0.645	0.78	5	0.084

Table 6.2: Statistics of linear correlation analysis (correlation coefficients, R; number of data points, N; p-value) at Ivittuut and NEEM calculated from daily-averaged q and  $\delta D$  values between July 6 and July 10 2012: between LMDz-iso surface values and LMDz-iso values in the middle troposphere (3.5 to 6.5 km), between LMDz-iso surface values and IASI values in the middle troposphere (3.5 to 6.5 km) between LMDz-iso in the middle troposphere and surface in situ observations and between IASI in the middle troposphere and surface in situ observations.

stations from surface and upper level simulations and remote sensing observations as well as surface in situ observations (see Figure 6.18) shows that the magnitude of q and  $\delta D$  variations are in good agreement between LMDz-iso and IASI, but again with significant moist biases (about 1 g/kg) in LMDz-iso for both stations and a  $\delta D$  underestimation in Ivittuut (about 50 ‰). IASI outputs are only considered above the sea, which complicates the comparison with NEEM surface measurements. However, because of the elevation at NEEM, we observe small differences in absolute values of q and  $\delta D$  between NEEM surface data and IASI outputs at the closest sea grid point. At Ivittuut, the gap in absolute values is larger between surface and mid-tropospheric data. The evolution of q and  $\delta D$  at the end of the event (fast decrease between July 9 and 10 and new increase of July 11) seems in better agreement between IASI and surface observations than between both observations datasets and LMDz-iso modelled values. LMDz-iso produces variations which are generally smoother than in observations. The timing of the  $\delta D$  maximum is delayed of one day in IASI compared to surface observations and LMDz-iso, and does not correspond to the q maximum. As seen from the differences in  $\delta D$  evolution around Ivittuut between grid cells 18 and 19 on Fig.6.15, this is a very local pattern. It might be related with the alternating periods without and with cloud cover and precipitation around Ivittuut, which might affect the vertical profiles of water vapour isotopic composition (due to condensation or droplet re-evaporation). The magnitude of q variations is approximately twice larger at the surface than in the mid-troposphere, whereas similar  $\delta D$  amplitudes are recorded. Table 6.2 gives correlations between surface and mid-tropospheric q and  $\delta D$  estimated from LMDz-iso model and IASI and surface in situ observations. The comparison of LMDz-iso values at the two stations between surface and the upper altitude from 3.5 to 6.5 km shows that both

		LMDz-iso source region	LMDz-iso Bermuda Island	Observations Bermuda Island
Relative humidity (%)	Mean July 1-9, 2012	94.0	89.5	86.9
	Min July 1-9, 2012	92.2	82.9	80.2
	Max July 1-9, 2012	95.9	90.6	90.4
	Mean June-July	90.2	84.9	80.0
$\delta D$ (‰)	Mean July 1-9, 2012	-77.1	-85.3	-70.0
	Min July 1-9, 2012	-81.4	-92.6	-76.0
	Max July 1-9, 2012	-74.1	-78.0	-67.9
	Mean June-July	-81.3	-85.1	-77.0
d-excess (‰)	Mean July 1-9, 2012	5.8	11.6	4.1
	Min July 1-9, 2012	5.1	9.9	0.5
	Max July 1-9, 2012	6.9	12.7	8.4
	Mean June-July	7.4	11.6	7.8

Table 6.3: Averaged, minimum and maximum values of relative humidity (%),  $\delta D$  (‰) and d-excess (‰) values from 1 to 9 July 2012, from three datasets: LMDz-iso outputs on a band of 38.0 to 35.5°N in latitude, and 71.25 to 48.75°W in longitude, LMDz-iso outputs over the Bermuda Islands (31.69°N, 63.75°W), and observations from Bermuda station (32.26°N, 64.88°W).

surface and mid-tropospheric  $q$  and  $\delta D$  strongly co-vary ( $R > 0.85$ ) in the model. In LMDz-iso, surface water vapour is therefore isotopically representative of mid-tropospheric water vapour (at the vertical location of IASI maximum of sensitivity). This is also the case when comparing the IASI and surface observations for  $q$  in Ivittuut and NEEM, as well as for  $\delta D$  at NEEM.

At Ivittuut, the delay between  $q$  and  $\delta D$  maxima depicted in IASI is not observed in surface data, and not depicted by LMDz-iso. As a result, there is here no significant correlation between IASI and surface  $\delta D$  at Ivittuut. This may arise from the low signal to noise ratio in IASI data, from the small number of data points (short period of comparison), but it can not be ruled out that upper altitude processes linked with cloudiness are not well reproduced by LMDz-iso. This can be due to physical parametrization or to the low model resolution (the grid might be too large to treat these small scale cloud patterns).

### 6.3.3.6 Meteorological conditions and water vapour isotopic composition in the moisture source region

We now investigate the relation between water vapour isotopic composition in Greenland with that of the source region, at the time of moisture uptake, identified using our moisture source diagnostic.

Using the moisture source area identified by moisture source diagnostic based on backward trajectories, we extract the water vapour isotopic composition and meteorological data at the source.  $T$ ,  $RH$  and d-excess values from July 1 to 9 2012 are reported in Table 6.3, extracted from three datasets: from LMDz-iso outputs averaged over a band between 38.0 to 35.5°N, and

71.25 to 48.75°W ; from LMDz-iso outputs at one grid cell over the Bermuda Islands (31.69°N, 63.75°W), and from local observations at the same location (Steen-Larsen *et al.*, 2014b).

During the moisture uptake period, high T and RH are observed over the subtropical Atlantic. This high humidity results from intense evaporation occurring after the advection of hot air masses coming from the American continent, also highlighted by Neff *et al.* (2014). LMDZiso indeed simulates T and RH of respectively 29 °C and 90 % on July 1 for the grid cell at 36.75°N and 78.75°W.

Concerning  $\delta D$ , the values simulated by LMDz-iso over the moisture source region vary between -81 and -74 ‰ during the event, which is close to the mean summer 2012 background values (-80 ‰ from June to August). This is slightly lower than observed in Bermuda (Steen-Larsen *et al.*, 2014b). The data and model outputs depict 30 ‰ enriched  $\delta D$  values compared to those observed in South Greenland, clearly indicating distillation along northward transport.

Over Bermuda Islands, LMDz-iso depicts a wet bias compared to observations. As already well documented by the literature (Benetti *et al.*, 2014; Steen-Larsen *et al.*, 2014b; Pfahl & Sodemann, 2014), high RH at the source of evaporation causes low d-excess. From LMDz-iso in the moisture source region, the modelled d-excess of water vapour is lower during the moisture uptake period (5.8 ‰) than on average during summer 2012 (7.4 ‰ on June and July 2012). At the Bermuda Islands during the moisture uptake period, the model shows a higher d-excess (11.6 ‰) than the observations (4.1 ‰ on average). In general during summer 2012 at Bermuda, LMDz-iso model underestimates the variability of d-excess and does not represent neither the lowest nor the highest observed d-excess values (not shown). As depicted by the moisture source diagnostic simulation, the moisture uptake has an important spatial variability, with very localized high evaporation spots over the subtropical Atlantic. Such spatial variability can not be resolved by LMDz-iso at its low resolution. This may explain that the observed isotopic signal at Bermuda is closer to the LMDz-iso signal averaged over the complete moisture source region than to the LMDz-iso signal at the Bermuda grid cell.

The availability of water vapour isotopic measurements in Bermuda, close to the atmospheric river event moisture source, shows (i) distillation along transport, based on  $\delta D$  measurements, also consistent with IASI retrievals along the trajectory; (ii) particularly low d-excess values (4-6 ‰), associated with moist and warm surface conditions, close to the level recorded in South and Northwest Greenland. These findings provide the first observed case where d-excess is conserved during atmospheric transport.

#### 6.3.4 Conclusions and perspectives

In this paper, we aimed to document the water vapour isotopic fingerprint of an atmospheric river leading to pervasive melt conditions in Greenland around July 12 2012. We evaluate the potential of using observations of water vapour isotopic composition to determine the origins of humidity during this event, to study the physical processes affecting moisture during transport,

to evaluate the cloud microphysics, and to assess the ability of AGCMs to simulate this type of events.

The remote sensing and in situ observations of water vapour isotopic composition presented here reveal that the variations recorded at the surface are closely related to those occurring in the free troposphere, despite some variations in remote sensing  $\delta D$  values which can either be attributed to observational noise or may result from changes in local cloudiness. Ivittuut coastal site in South Greenland depicts short lived meteorological and  $\delta D$  variations, and unusual parallel changes in d-excess. Sharp meteorological,  $\delta D$  and d-excess changes occur a few days later in NEEM and those anomalies persist during several days. NEEM d-excess reaches the same value as in Ivittuut and half of  $\delta D$  difference between Ivittuut and NEEM can be explained by simple Rayleigh distillation occurring under positive temperatures, depicting common moisture sources. The d-excess signal in Greenland is also compatible with the isotopic composition of the water evaporated in the subtropical Atlantic from 30 to 40°N, following the eastward advection of an air mass from the American continent during an intense drought. The influence of this zone as an important moisture source was highlighted by atmospheric simulations: Lagrangian moisture source diagnostic showing an important evaporation along backward trajectories arriving to NEEM during the event; CHRM water tagging simulations confirming that this water vapour is conserved during transport and represent a dominant part of surface water vapour at both Ivittuut and NEEM (respectively 40 and 30 % of moisture originating from 30 to 50°N latitudinal band).

The evaluation of the representation of this particular event in atmospheric general circulation models (AGCMs) equipped with water isotopes has shown that those models do capture the evolution of T, q and water vapour isotopic composition for this event, reflecting the influence of large scale processes. However, difficulties to simulate high d-excess prior and after the event above the Greenland ice sheet indicate an incorrect representation of water vapour second order isotopic composition, probably associated with Arctic moisture. This mismatch was already observed over Greenland (Steen-Larsen *et al.*, 2013; Bonne *et al.*, 2014) and might be related to misrepresentation of processes (e.g. kinetic effects at evaporation near sea-ice margins) or the transport of the moisture originating from this region. New measurements of water vapour isotopic composition closer to the Arctic sources of evaporation (Svalbard, northern Siberia, onboard Polarstern) should provide new information on processes at play. Preliminary sensitivity tests were performed here with LMDz-iso in order to assess the impact of cloud liquid water on water vapour isotopic composition, as this was suggested by Bennartz *et al.* (2013) to play a role in central Greenland surface climate. However, no significant conclusion arises from these tests. Thus, further investigation is needed to understand the added value of Arctic moisture isotopic composition with respect to the representation of mixed cloud microphysics in atmospheric models and the importance of cloud feedbacks at NEEM. The regional model MAR was demonstrated to best reproduce the surface meteorological variations during the event. It

would therefore be most interesting to integrate water vapour isotopes in this type of regional model, opening further possibilities to investigate cloud radiative properties and the impacts of cloud parametrizations on Greenland surface climate and water isotopic composition during this event.

This heat wave event has contributed to the understanding of mechanisms controlling d-excess variations above the Greenland ice sheet. The data support the fact that a strong signal in d-excess is related to moisture origin (Jouzel *et al.*, 2013). We have demonstrated that d-excess in Greenland surface moisture decreases when moisture sources are predominantly of subtropical origin. This contradicts the interpretation of changes in ice core d-excess in terms of exclusive changes in sea surface temperature at the moisture source (Masson-Delmotte *et al.*, 2005b) and supports the argument of the strong sensitivity of d-excess to surface RH (Jouzel *et al.*, 1982; Pfahl & Sodemann, 2014; Steen-Larsen *et al.*, 2014b). This should motivate new investigation and interpretation of d-excess variations in ice cores, and the climatic interpretation of melt layers recorded in ice cores.

Measurements of snow pit impurities were conducted at NEEM before and after the melt event. Before the melt event, the deposited impurities were within the normal range found for interglacial (Holocene) climate. Significantly elevated levels of  $\text{Na}^+$  were recorded following the melt event, which is consistent with deposition of moisture from an air mass with a high content of marine salts. Such an air mass likely took up marine moisture by strong convective updraft and experienced limited distillation between source and sink. This scenario is consistent with the d-excess measurements and moisture transport calculations. These isotopic and chemical fingerprints provide an indicator of similar circumstances driving past melt events found in ice core records.

Finally, this study shows the importance of a coordinated monitoring network combining i) in situ data which provide high resolution and high accuracy information including d-excess and ii) remote sensing products which allow to investigate changes in atmospheric composition at the moisture source and along the air mass trajectory. Our findings stress the added value of such measurements in order to constrain the origin of Arctic moisture, evaluate atmospheric models, and motivate the construction of a coordinated Arctic monitoring network.

In this manuscript, we have only investigated measurements performed in South and North-west Greenland. Another laser instrument has been operated in central Greenland on top of the ice sheet at Summit station during the 2012 summer season [D. Noone, personal communication]. This opens the perspective to assess if the same atmospheric river fingerprint can be detected at Summit, and to quantify surface snow-water vapour interactions (Steen-Larsen *et al.*, 2014a) occurring above the ice sheet under such exceptionally warm conditions.

This water vapour isotopic composition approach of atmospheric rivers analyses could also be applied to other locations such as east Antarctica, where atmospheric rivers strongly influence the ice sheet surface mass balance (Gorodetskaya *et al.*, 2014).

## Acknowledgments

To access the data used in this publication, please refer to Jean-Louis Bonne ([jean-louis.bonne@lsce.ipsl.fr](mailto:jean-louis.bonne@lsce.ipsl.fr)).

Ivittuut station is funded by IPEV, ICOS, CARBOOCEAN project and ANR CEPS Green Greenland project (grant number ANR-10-CEPL-0008) and operated by LSCE, France. We greatly thank the people involved in the observations at Ivittuut: Grønland Kommando GLK, Sermersooq Kummuneqarfik. NEEM is directed and organized by the Centre for Ice and Climate at the Niels Bohr Institute and US NSF, Office of Polar Programs. It is supported by funding agencies and institutions in Belgium (FNRS-CFB and FWO), Canada (GSC), China (CAS), Denmark (FIST), France (IPEV, INSU/CNRS and ANR VMC NEEM), Germany (AWI), Iceland (RannIs), Japan (NIPR), Korea (KOPRI), the Netherlands (NWO/ALW), Sweden (VR), Switzerland (SNF), the UK (NERC) and the USA (US NSF, Office of Polar Programs). Bermuda observatory is supported by the Danish Council for Independent Research (Natural Sciences grant number 10-092850); the Carlsberg Foundation; the Icelandic Centre for Research (Equipment Fund grant number 1202340031); CIRES Visiting Fellowship program: and the AXA Research Fund.

LMDZ simulations were performed on the NEC supercomputer of the IDRIS computing centre. IASI is a joint mission of EUMETSAT and the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, France). We thank the ULB/LATMOS teams for the IASI data processing.

Article supporting information

6.3.5 Ivittuut moisture source diagnostic

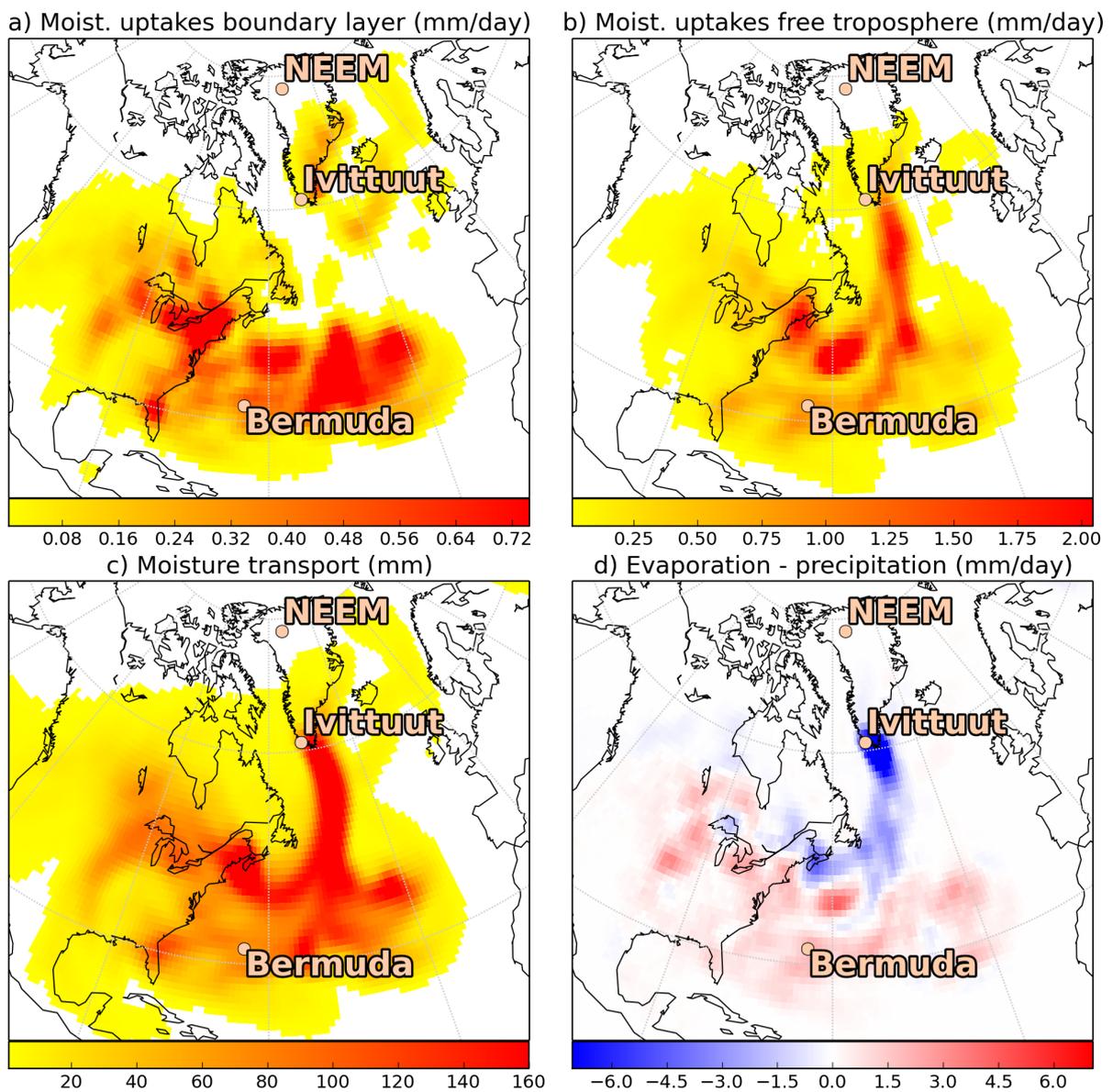


Figure 6.19: Idem as Figure 3, but for air masses arriving to Ivittuut on July 9, 2012.

### 6.3.6 NEEM water vapour isotopic composition and meteorological parameters relationships

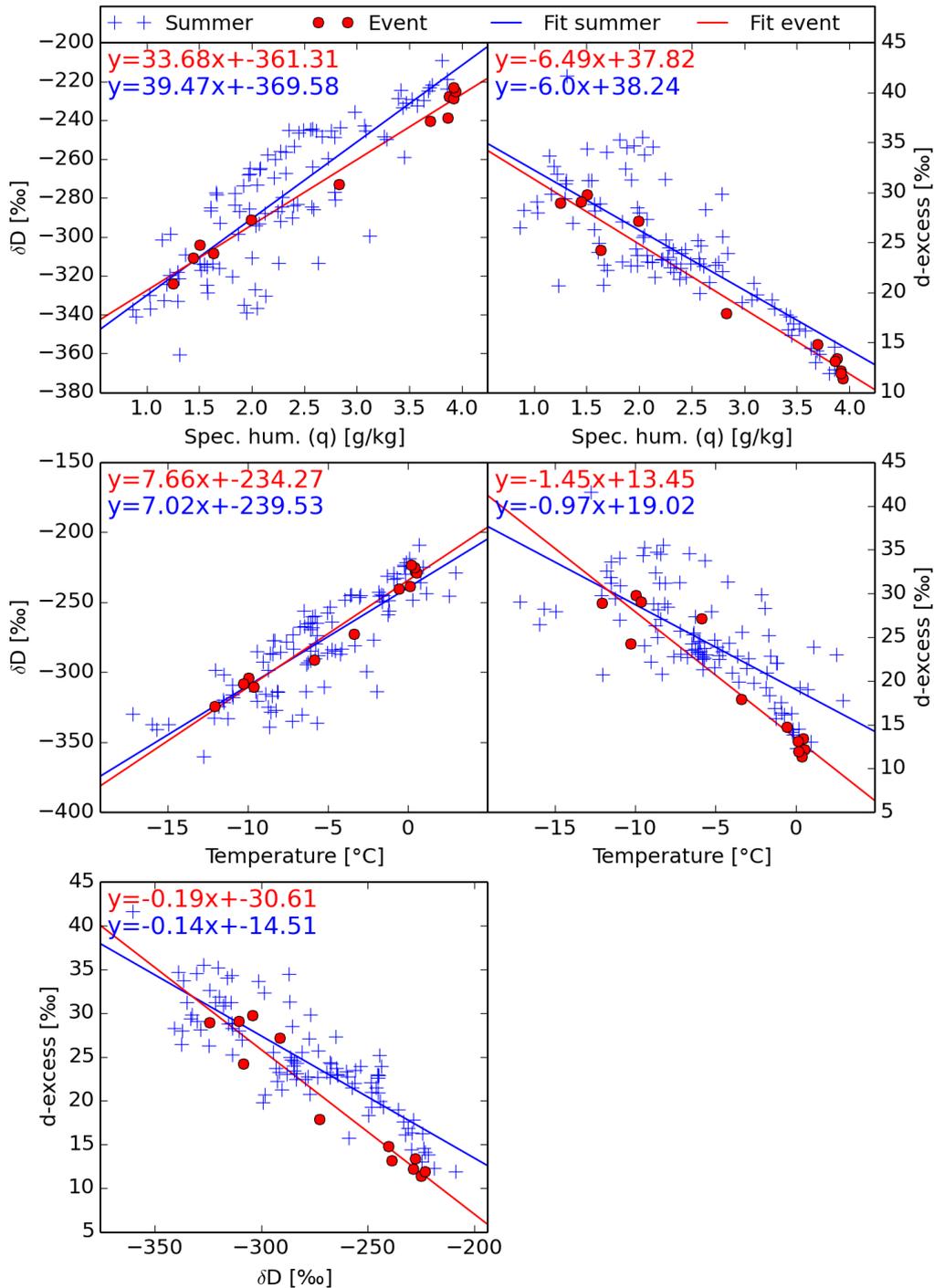


Figure 6.20: Analysis of linear relationships between  $\delta D$ , d-excess, temperature and specific humidity at NEEM during the melt event (red) and over the June-July 2012 period (blue).

### 6.3.7 Cloud fraction over Ivittuut and NEEM from CALIPSO observations and LMDz-iso

We extracted CALIPSO cloud fraction data from CALIPSO instrument and LMDz-iso model, over Ivittuut and NEEM sectors during all July 2012 month. For CALIPSO data, Ivittuut and NEEM are respectively represented by the horizontal averages on 58-64°N, 52-46°W and 74-80°N, 54-48°W. For LMDz-iso data, they are represented by 57.8-63.9°N, 52.5-45°W and 73.0-81.6°N, 52.5-45°W.

For comparison issues, LMDz-iso data are presented as they would be seen by CALIPSO instrument if it were analysing LMDz-iso data, using COSP data simulator. The vertical axis are the same for LMDz-iso and CALIPSO data. Figure 6.21 shows CALIPSO data and Fig 6.22 shows LMDz-iso simulation outputs.

High altitude clouds are observed over Ivittuut on July 8, with more than 50% cloud fraction between 8 and 10 km and more than 60% between 10 and 11 km. There are no observations on July 9, but the cloud fraction decreases to 30-40% at the same altitude on July 10. This high cloud cover might have an heating impact in the Ivittuut region. It is also well resolved by the model, also depicting important cloud fractions between 8 and 11 km from July 8 to July 10 (with a maximum up to 70% on July 9).

At NEEM, the cloud fraction also increases between July 11 and July 13. In CALIPSO observations, an important cloud fraction up to more than 70% is seen around 5-6 km altitude. The cloud fraction simulated by LMDz-iso depicts higher altitude clouds at this moment, and lower cloud fractions. In general, an important high altitude cloud fraction is simulated between 7 and 9 km high, which is not present in the observations. This difference in cloud altitude between the model and the observations might affect the representation of condensation processes over Greenland ice sheet, as the condensation temperature would be lower than simulated. CALIPSO observations and LMDz-iso simulations also show the presence of a small fraction of low altitude clouds during the melt event period over NEEM (July 11 to 13). This is compatible with Bennartz *et al.* (2013) conclusions depicting the radiative influence of low level liquid containing clouds over Greenland.

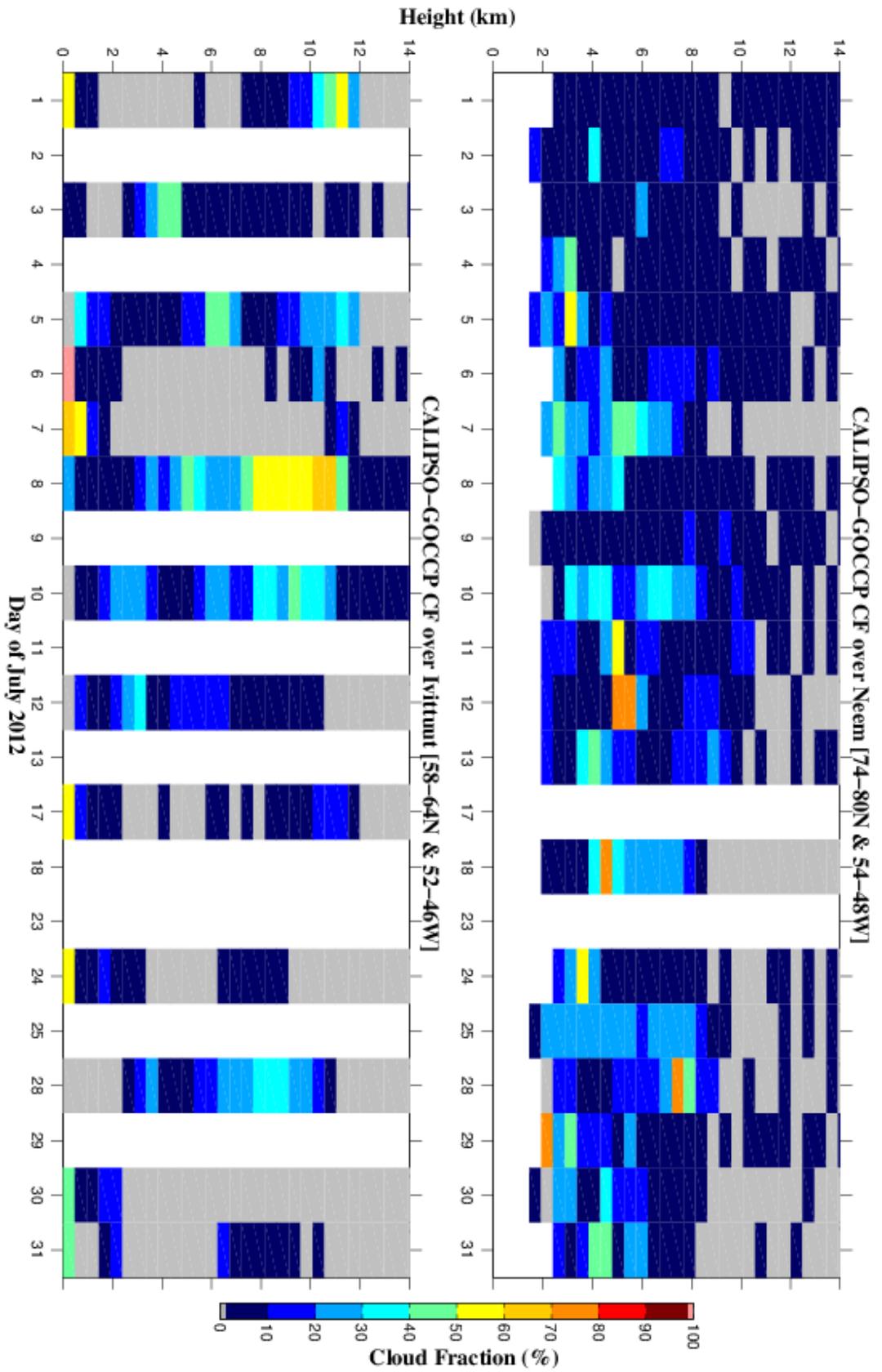


Figure 6.21: Daily averaged cloud fraction (%) over boxes around Ivritunt (58 to 64°N; 52 to 46°W) and NEEM (74 to 80°N; 54 to 48°W), for 500 m vertical resolution from 0 to 14km, extracted from CALIPSO observations, from July 1 to 31 2012.

6.3 Étude de la vague de chaleur de l'été 2012 au Groenland du point de vue de la composition isotopique de la vapeur d'eau

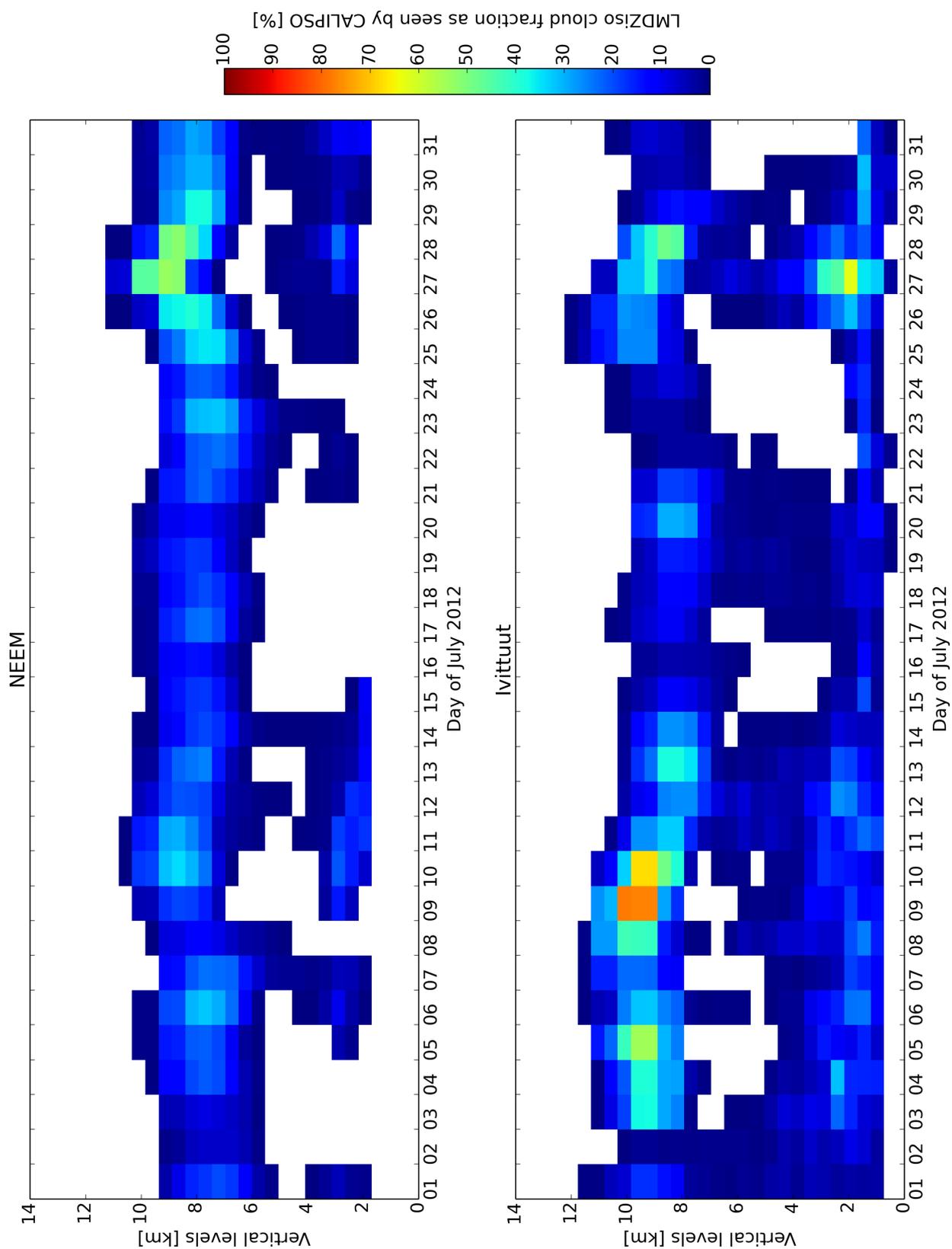


Figure 6.22: Same as Fig 6.21, but for LMDz-iso simulations; over boxes around Ivittuut (57.8-63.9°N, 52.5-45°W) and NEEM (73.0-81.6°N, 52.5-45°W).

### 6.3.8 Different parametrisations of mixed clouds representation in LMDz-iso model

The cloud fraction extracted from LMDz-iso control simulation and from CALIPSO observations, (see Supplementary Materials C), shows a non negligible fraction of low level clouds above the stations during the atmospheric river event (around 10 to 20%). Four different LMDz-iso simulations have been performed using different mixed cloud parametrisation, to evaluate the impact of liquid and solid droplets in clouds during the event. Those different simulations are compared with surface observations at Ivittuut and NEEM, as seen on Fig. 6.23. The magenta curve shows the control simulation, using a liquid-ice threshold at  $-15^{\circ}\text{C}$  in the large scale condensation scheme. The red curve represents a simulation with reference cloud liquid water content multiplied by 4. In this case, the liquid water falls less from the clouds. As a consequence, there are more clouds and the lower/mid troposphere is moister, especially during dry events. The blue curve shows a simulation where ice crystals fall speed was multiplied by 4.

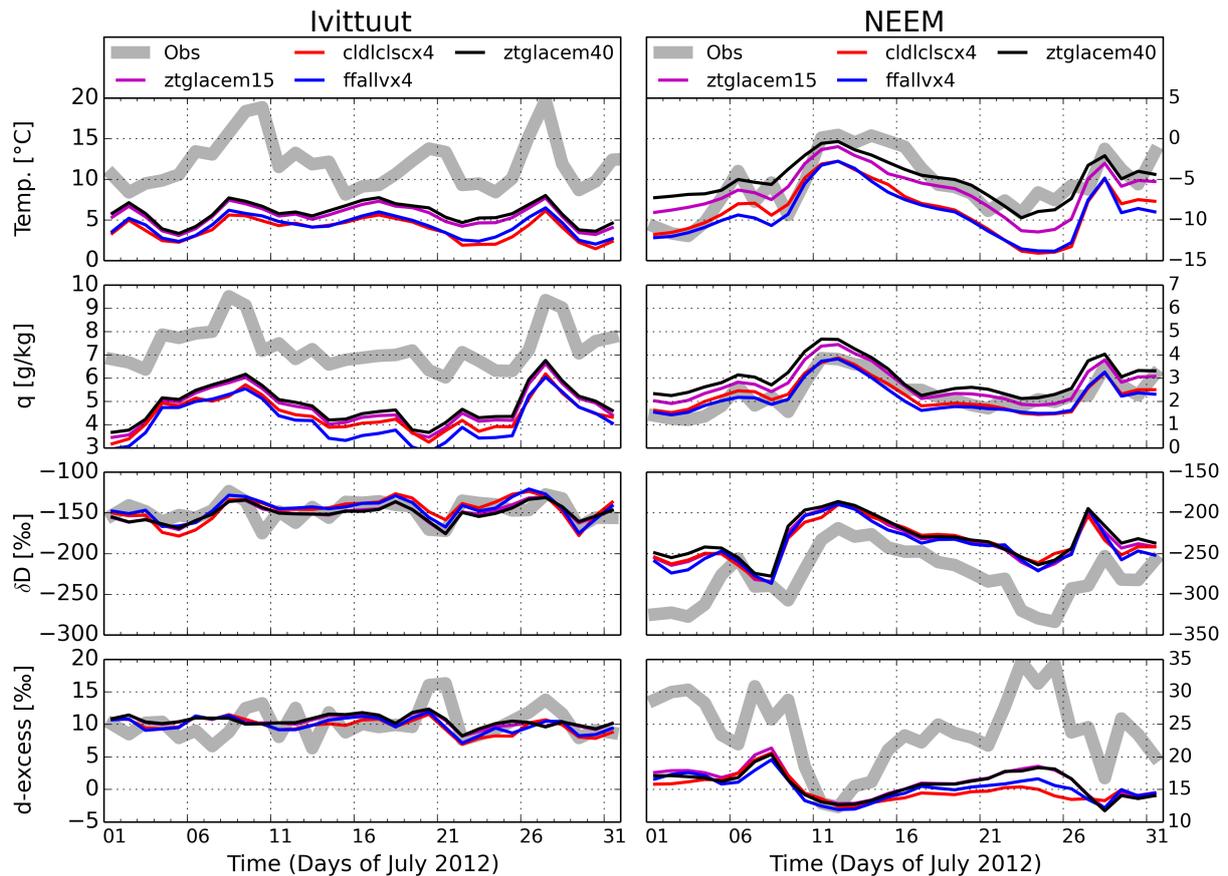


Figure 6.23: Idem as Fig. 6, but for surface observations (gray) and four LMDz-iso simulations: control simulation with liquid-ice threshold at  $-15^{\circ}\text{C}$  "ztglacem15" (magenta), reference cloud liquid water content multiplied by 4 "cldlclscx4" (red), ice crystals fall speed multiplied by 4 "ffallvx4" (blue), liquid-ice threshold at  $-40^{\circ}\text{C}$  "ztglacem40" (black).

As the ice crystals fall faster, there are less high clouds and the mid/upper troposphere is drier. The black curve finally shows a simulation with a liquid-ice threshold at  $-40^{\circ}\text{C}$ .

The surface water vapour isotopic content is weakly affected by those different parametrisations in both stations. The representation of cloud microphysics and the radiative effect of the different types of hydrometeors are very simplified in LMDz-iso, particularly for mixed clouds, which might be responsible of the lack of sensitivity of the model to those tests. Concerning meteorological parameters (temperature and humidity), the impact is quite large in the mid and upper troposphere, but limited near the surface. Near the surface, variations are larger at NEEM, over the ice sheet than at Ivittuut. Depending on the tests, the magnitude of warming associated with the heat wave at NEEM from the July 8 to 12 varies from  $+5^{\circ}\text{C}$  to  $+8^{\circ}\text{C}$ . Temperatures are globally higher when the liquid-ice threshold is at  $-40^{\circ}\text{C}$  instead of  $-15^{\circ}\text{C}$ , in better agreement with meteorological measurements during the heat wave at NEEM. The two other cases show smaller magnitude of warming compared to the control simulation. Thus, we see that the temperature increases with the presence of additional liquid clouds, which is compatible with studies based on observations and models in the Arctic (de Boer *et al.*, 2009; Shupe & Intrieri, 2004; Shupe, 2010; Morrison *et al.*, 2012; Cesana *et al.*, 2012; Bennartz *et al.*, 2013). The radiative effect might be attenuated by advection processes and horizontal diffusion in the LMDz-iso model, which would not have been the case in Bennartz *et al.* (2013) simulation of radiative processes due to mixed cloud during the same melt event.

At higher altitudes (around 6 km, not presented here), the simulation where ice crystals fall speed is multiplied by 4 shows significant persistent change compared to control simulation on temperature ( $\sim -4^{\circ}\text{C}$ ), specific humidity (around 50 % less compared to control simulation),  $\delta\text{D}$  ( $\sim -50\text{‰}$ ). At NEEM, d-excess is also increased by  $\sim 10\text{‰}$  before and after the event, but is close to control simulation during the event, while at Ivittuut, d-excess remains close to the control simulation during all July month.

Concerning precipitations, as presented in Fig. 6.24, during the event, the simulations show some significant variations on precipitation amount and d-excess (not much on  $\delta\text{D}$ ). However, the d-excess is not altered in the same way at both stations. The simulation where ice crystals fall speed is multiplied by 4 shows a d-excess increase at Ivittuut and decrease at NEEM compared to control simulation, and shows increased precipitation amount at NEEM only. The simulation with reference cloud liquid water content multiplied by 4 shows precipitations amount increase in both stations, but the d-excess is changed only at Ivittuut compared to control simulation (increase of  $\sim 2\text{‰}$ ). This comparison does not allow to determine the best performing parametrisation, but it confirms the impact of the cloud composition in terms of surface and humidity temperature, especially over the ice sheet. It also shows that in this case, the impact on surface water vapour isotopic composition is very small. Furthermore, it appears that the isotopic composition of water (vapour and precipitations) is particularly insensitive to these parametrisations at the moment of the atmospheric river. This reinforces the robustness of the

simulations during this type of events (this is also the case for the event at the end of July month), and shows that the mechanisms influencing the water isotopic composition during this event are different from the usual mechanisms, particularly above NEEM station.

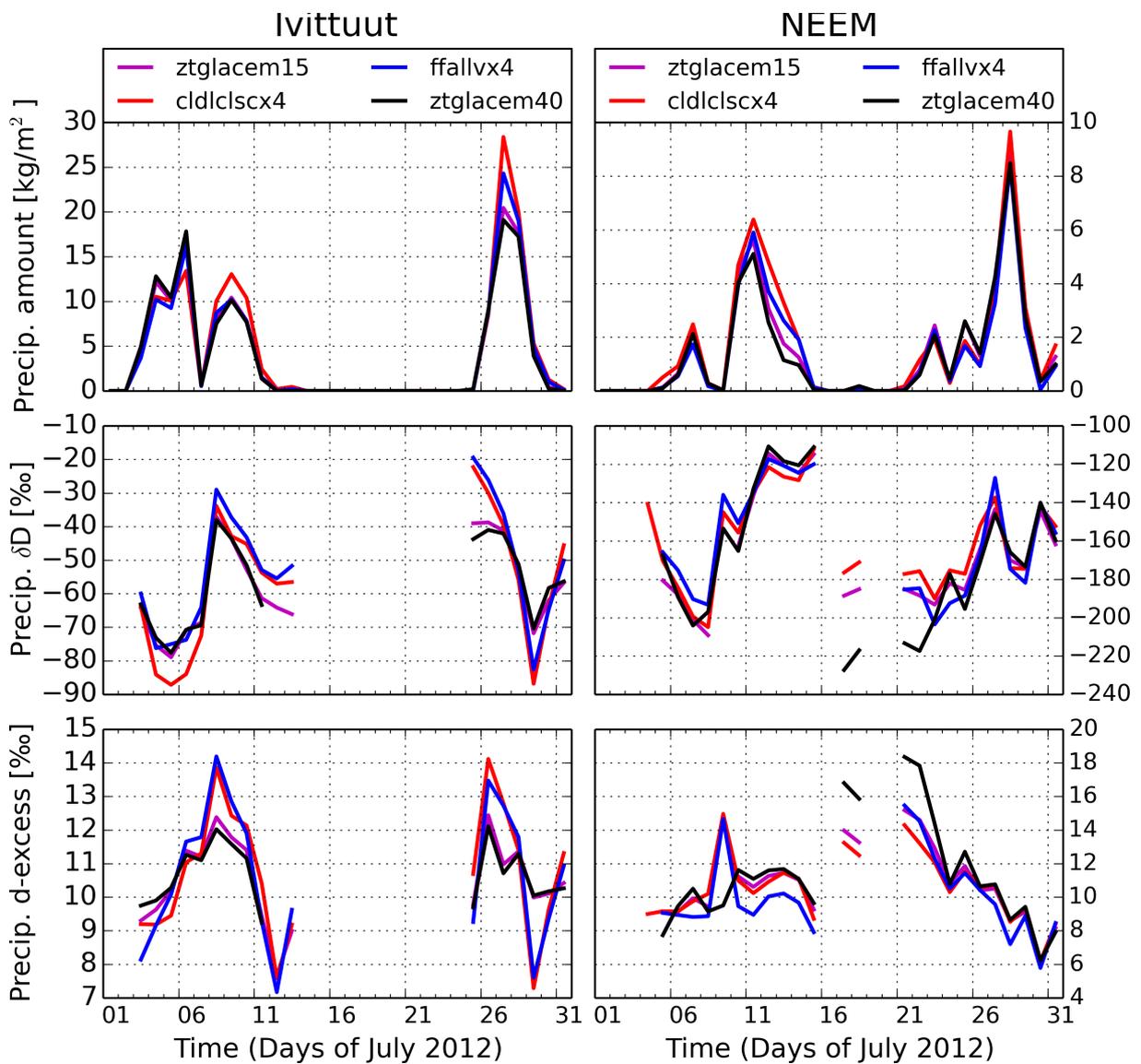


Figure 6.24: Idem as Fig. 6.23, but for precipitations amount (top), precipitations  $\delta D$  (middle) and precipitation d-excess (bottom).

### 6.3.9 Measurements of snow pit impurity at NEEM

Samples with a depth resolution of 5 cm were collected from a snow pit ( $\sim 1.5$  m depth) at NEEM before the melt event (July 2) and after the melt event (July 14). The snow pit samples were measured using a continuous flow analysis system (Bigler *et al.*, 2011; Kjær *et al.*, 2013) at the Centre for Ice and Climate with discrete injections for  $\text{PO}_4^{3-}$  (ppb),  $\text{Na}^+$  (ppb),  $\text{NH}_4^+$  (ppb), dust (#/ml), and conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). The snow pits were also characterized using visual stratigraphy and density and snow temperatures were also recorded.

The measured snow pit impurity profiles before and after the melt event are shown in Figure 6.25. The snow pit profiles cover more than two annual cycles (summer 2010-summer 2012). The impurity values observed in the profile before the melt event are all found to be within the norm at NEEM (see Table 6.4 and Figure 6.25 red solid line) (Kuramoto *et al.*, 2011). After the melt event the values for  $\text{NH}_4^+$  and dust remain unaffected while the values for  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ , and conductivity show significant increases in both the total column values and the profiles (see Table 6.4 and Figure 6.25 blue solid line). Of particular interest it can be noted that the maximum peak (excluding the surface value) in  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Na}^+$  are seen at a depth of 87-89 cm (a secondary peak in  $\text{Na}^+$  are observed at a depth of 67-69 cm). This is consistent with the visual stratigraphy observation showing clear indications of surface melt water percolation. Several pits were dug and visual stratigraphy showed that no surface melt water penetrated the

	Before Melting				
	$\text{NH}_4^+$ (ppb)	$\text{Na}^+$ (ppb)	Dust (#/ml)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ (ppb)
Mean	10.64	8.30	2046.4	2.49	0.25
Minimum	0.64	0.21	251.0	1.59	0.02
Max	125.04	33.59	9172.2	5.94	1.43
Stdev	22.66	8.23	2212.6	0.94	0.31
	After Melting				
	$\text{NH}_4^+$ (ppb)	$\text{Na}^+$ (ppb)	Dust (#/ml)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ (ppb)
Mean	11.54	56.53	3232.7	2.84	0.54
Minimum	1.33	7.31	318.5	1.56	0.03
Max	96.53	519.44	13496.0	7.41	5.47
Stdev	17.98	92.35	3502.8	1.15	0.77
	Ratios between After and Before Melting				
	$\text{NH}_4^+$ (ppb)	$\text{Na}^+$ (ppb)	Dust (#/ml)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ (ppb)
Mean	1.08	6.81	1.6	1.14	2.19
Minimum	2.09	34.13	1.3	0.98	1.41
Max	0.77	15.47	1.5	1.25	3.82
Stdev	0.79	11.21	1.6	1.23	2.44

Table 6.4: The mean, minimum and maximum values observed, and the standard deviation of the impurity observations of the two snow pit profiles collected respectively before and after the melt event. The profiles covers the same temporal period (Fall 2010-Summer 2012). The values from the top sample have not been included in the calculations.

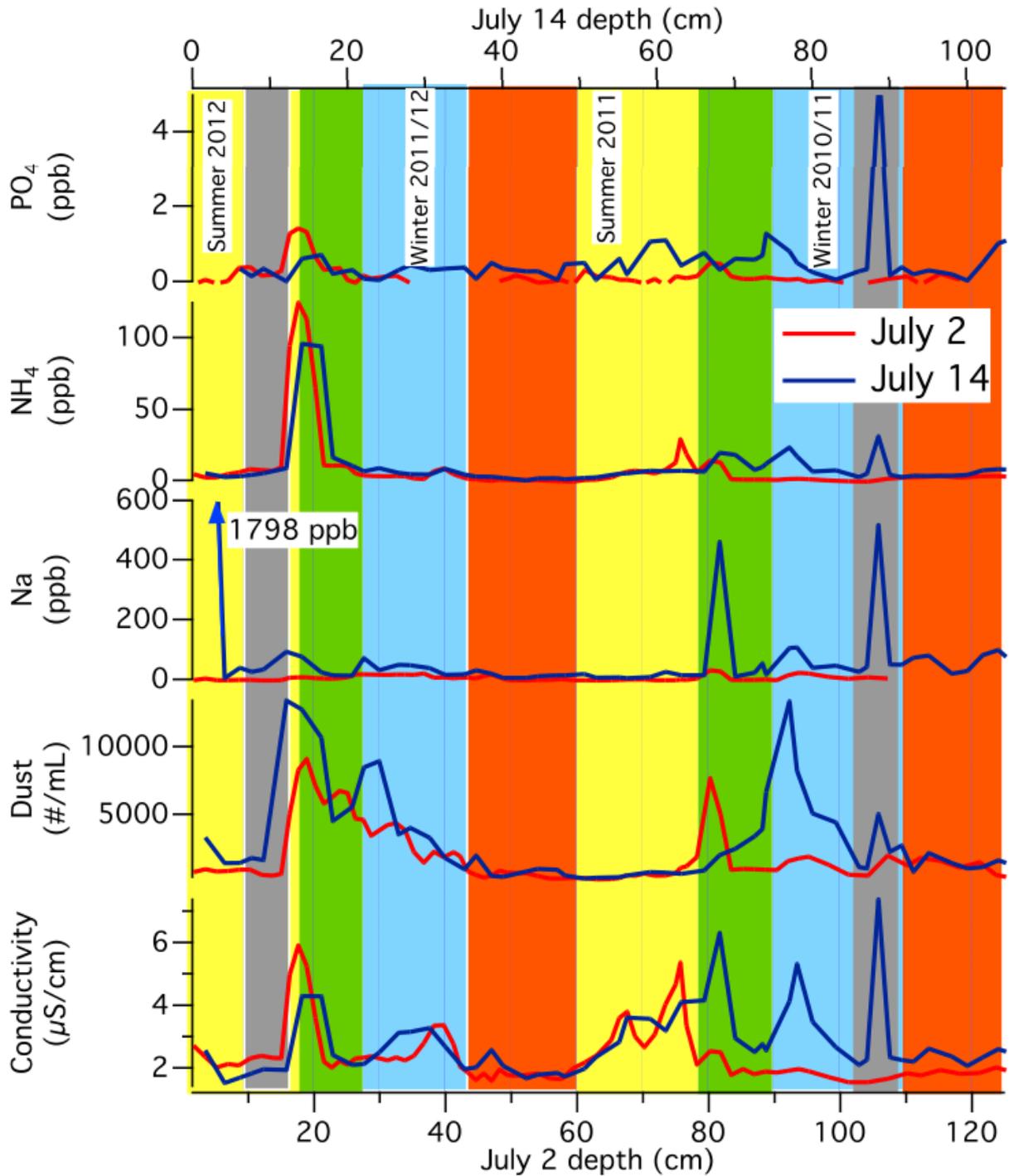


Figure 6.25: Snow pit profiles obtained before (July 2, red solid line) and after (July 14, blue solid line) of the melt event covering the period Fall 2010 to Summer 2012. From the top is shown  $\text{PO}_4^{3-}$  (ppb.),  $\text{NH}_4^+$  (ppb),  $\text{Na}^+$  (ppb), dust (#/ml), and conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Melt layers observed in the visual stratigraphy is shown with grey vertical bars. Spring, Summer, Fall, Winter is indicated respectively with green, yellow, red, and blue vertical columns.

winter 2010/2011 layer. Excluding the surface layer the maximum peak in  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Na}^+$  show an  $\sim 4$  and  $\sim 15$  fold increase compared to maximum values found in snow pit profile from before the melt event (Table 6.4). Comparing the absolute values between the two profiles in Table 6.4 show a  $\sim 7$ -fold increase of the column average (both profiles cover the same period, from Fall 2010 to Summer 2012)  $\text{Na}^+$  and a  $\sim 34$ -fold increase of the minimum value  $\text{Na}^+$ . Noticeable also is the factor  $\sim 2$  increase in  $\text{PO}_4^{3-}$ .

The magnitude and variations observed in the deposited impurities before the melt event are all within normal range found in the deep ice core record spanning the Holocene. However, the observations after the melt event show significantly elevated levels in  $\text{Na}^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  not found anywhere else in the deep ice core. The high  $\text{Na}^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  levels are consistent with moisture uptake by strong convective updraft and deposition from an air mass that has only experienced limited distillation between source and sink.

## 6.4 Conclusions

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'influence du transport atmosphérique sur la composition atmosphérique observée à Ivittuut. On a tout d'abord vu qu'à l'échelle synoptique, des variations de la composition atmosphérique pouvaient coïncider avec des variations du transport atmosphérique. De la même manière, à des échelles de temps plus grandes, saisonnières ou inter-annuelle, des variations de fréquences d'événements synoptiques particuliers impliquent des variations du transport atmosphérique moyen qui peuvent expliquer partiellement des changements de composition atmosphérique observés. D'autre part, les simulations issues de modèles de grande échelle sont capables de reproduire certaines variations des signaux atmosphériques observés. La concentration du  $\text{CH}_4$  à Ivittuut est ainsi fidèlement simulée par une inversion atmosphérique utilisant le modèle LMDz et des observations d'autres stations, de l'échelle synoptique à l'échelle multi-annuelle. Le modèle LMDz-iso effectue des simulations directes de la composition isotopique de l'eau, qui correspondent bien aux variations observées à Ivittuut pour le  $\delta\text{D}$  de la vapeur, malgré des difficultés liées à l'opposition forte entre les zones de la mer du Labrador et de la calotte groenlandaise. En revanche, les valeurs de d-excess montrent une possible perte d'information de ce traceur depuis les sources d'évaporation. On a également documenté le transport atmosphérique de l'humidité par la combinaison d'observations atmosphériques de différents sites et de modèles atmosphériques, pour un cas extrême de vague de chaleur au Groenland. Le suivi d'une même masse d'air par différents instruments nous a permis d'observer expérimentalement la conservation du d-excess durant le transport atmosphérique de la vapeur d'eau dans les conditions de cet événement. Cette conservation est correctement représentée dans les modèles atmosphériques pour cet événement, malgré les difficultés qu'ont ces modèles à reproduire le signal de d-excess à d'autres périodes.

Ces résultats mettent en évidence les possibilités de relier un signal de composition atmo-

sphérique à des modifications du transport atmosphérique des masses d'air à différentes échelles de temps. Il est donc possible d'extraire de l'information sur des changements de grande échelle à partir d'observations locales, dans le cas de la station d'Ivittuut. Par conséquent, il serait utile d'exploiter ces observations pour tenter d'en extraire des informations sur les échanges dans la région entre la surface et l'atmosphère des différents paramètres analysés. C'est ce qui sera abordé dans le chapitre suivant.

# Chapitre 7

## Documentation des échanges surface-atmosphère

### Sommaire

---

<b>7.1 Attribution de valeurs observées de composition atmosphérique à leurs sources potentielles . . . . .</b>	<b>227</b>
7.1.1 Attribution des anomalies de CH <sub>4</sub> aux zones d'influence . . . . .	227
7.1.2 Attribution des valeurs de d-excess aux sources d'évaporation . . . . .	230
<b>7.2 Modélisation de la sensibilité de la station aux sources de CH<sub>4</sub> de l'Amérique du Nord au Groenland . . . . .</b>	<b>233</b>
7.2.1 Restitution du signal par le modèle . . . . .	234
7.2.2 Analyse des contributions des différentes sources aux variations synoptiques . . . . .	234
<b>7.3 Origines atmosphériques et océaniques des variations saisonnières à inter-annuelles d'APO (article) . . . . .</b>	<b>237</b>
7.3.1 Introduction . . . . .	238
7.3.1.1 The APO tracer . . . . .	239
7.3.1.2 Overview of the key findings from existing APO records and simulations . . . . .	240
7.3.1.3 North Atlantic processes, and motivations for APO measurements in South Greenland . . . . .	241
7.3.1.4 This study . . . . .	243
7.3.2 Material and methods . . . . .	244
7.3.2.1 CO <sub>2</sub> , δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> in situ observations and APO calculation . . . . .	244
7.3.2.2 Air mass back-trajectories and footprint calculations . . . . .	246
7.3.2.3 APO simulations . . . . .	246
7.3.2.4 Identification of seasonal cycles and inter-annual variations . . . . .	249
7.3.3 Results . . . . .	250

7.3.3.1	Meteorological and oceanographic context of the study period	250
7.3.3.2	Observed and modelled APO time series . . . . .	250
7.3.3.3	Average APO seasonal cycle . . . . .	251
7.3.3.4	Inter-annual APO variability . . . . .	253
7.3.4	Discussion . . . . .	257
7.3.4.1	Atmospheric transport effects . . . . .	257
7.3.4.2	Influences of the oceanic processes . . . . .	260
7.3.5	Conclusions . . . . .	263
7.3.6	Acknowledgments . . . . .	265
7.3.7	Supplementary Materials . . . . .	266
<b>7.4</b>	<b>Conclusions du chapitre . . . . .</b>	<b>271</b>

---

LES ANALYSES PRÉCÉDENTES ont permis de déterminer les influences des processus locaux et distants pouvant influencer la composition atmosphérique au niveau de la station d'observations. L'objectif de ce chapitre est maintenant de tirer parti de ces analyses pour tenter d'utiliser les observations de la station d'Ivittuut, dans le but de documenter les échanges régionaux entre l'atmosphère et les surfaces océaniques ou continentales.

## 7.1 Attribution de valeurs observées de composition atmosphérique à leurs sources potentielles

Dans cette section, les observations atmosphériques sont reliées aux zones d'influence potentielles des masses d'air. Les mesures de gaz à effet de serre sont reliées aux empreintes déduites des rétro-trajectoires, et les valeurs isotopiques de la vapeur d'eau (ici on s'intéresse à l'excès en deutérium, qui comporte une marque des processus lors de l'évaporation) sont reliées aux zones d'évaporation identifiées par le diagnostic des sources d'humidité. Le principe général consiste à attribuer les anomalies du signal atmosphérique aux zones d'influence potentielles identifiées pour les différents paramètres.

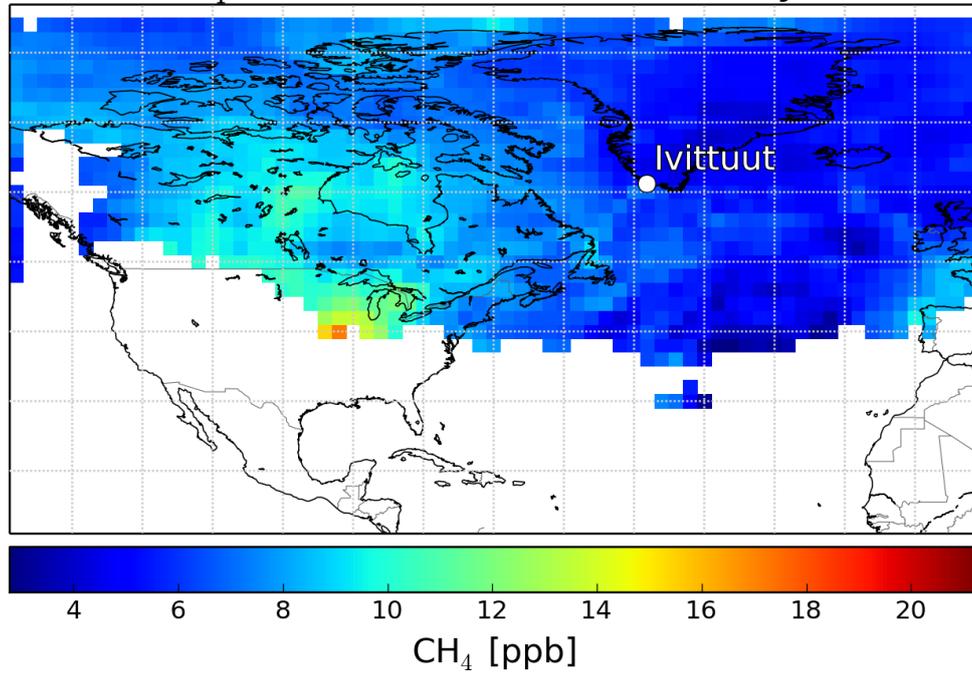
L'objectif est de déterminer des zones systématiquement à l'origine de compositions atmosphériques particulières, et donc potentiellement à l'origine de flux importants entre la surface et l'atmosphère. Cette méthode est un premier pas pour identifier des zones montrant des flux particuliers, et les relier à des variations atmosphériques observées. Elle ne permet cependant pas une réelle quantification de ces flux, contrairement à une méthode statistique comme l'inversion atmosphérique.

### 7.1.1 Attribution des anomalies de $\text{CH}_4$ aux zones d'influence

Cette méthode d'attribution a été employée pour attribuer les variations de  $\text{CH}_4$  observées à l'échelle synoptique, aux zones d'influence potentielles déterminées par l'empreinte des masses d'air. L'inconvénient de cette méthode vient de l'absence d'information sur la localisation exacte des sources. En effet, l'influence des masses d'air peut être importante sur une large zone, alors que sur cette large zone, les émissions de  $\text{CH}_4$  peuvent être très localisées. Pour chaque événement, les valeurs sources de  $\text{CH}_4$  seront alors attribuées à la trajectoire complète des masses d'air, alors que ces sources peuvent n'être réellement présentes que sur une portion de ces trajectoires. Cependant, il est possible que l'utilisation d'un grand nombre d'observations permette de compenser en partie ces erreurs. Cette méthode ne permet pas de quantifier directement les émissions des régions environnantes de la station, mais peut permettre de déterminer des secteurs qui semblent être émetteurs de  $\text{CH}_4$ .

Pour un point de grille  $(x_m, y_n)$ , la contribution moyenne en  $\text{CH}_4$  ( $\overline{\text{source}_{x_m, y_n}^{\text{CH}_4}}$ ) est donnée

a)

CH<sub>4</sub> attribution for all (708 days)

b)

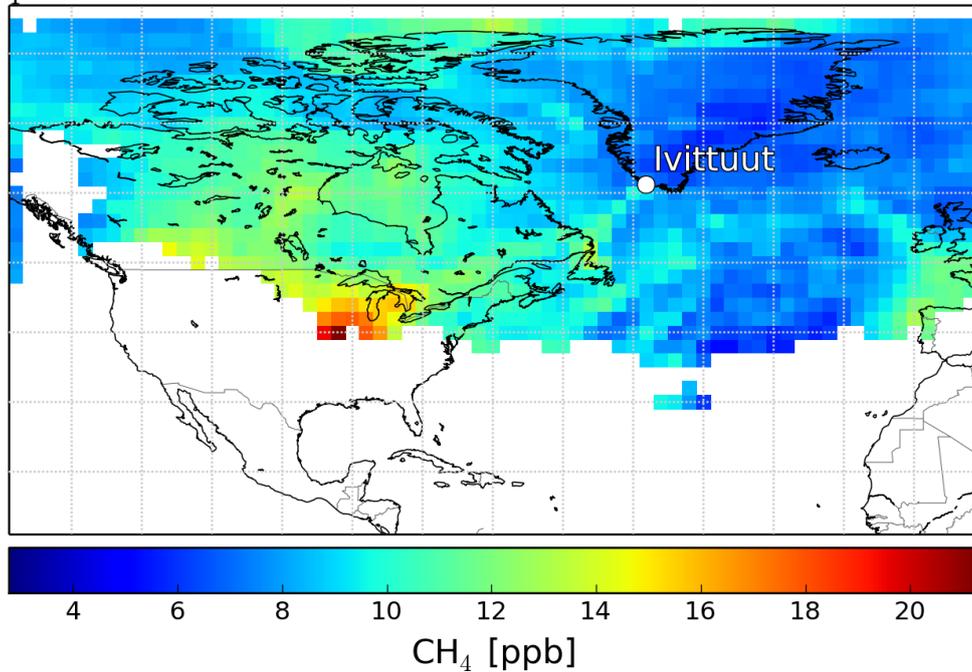
CH<sub>4</sub> attribution standard deviation for all (708 days)

FIG. 7.1 – Attribution des variations synoptiques de CH<sub>4</sub> observées à l’empreinte des masses d’air, sur la période septembre 2011 à décembre 2013 : a) valeur moyenne, b) écart-type.

*Observed CH<sub>4</sub> synoptic variations attribution to air masses footprint, from September 2011 to December 2013 : a) mean value, b) standard deviation.*

par :

$$\frac{\text{CH}_4}{\text{source}_{x_m, y_n}} = \frac{\sum_{j=1}^N \text{pic}_j^{\text{CH}_4} \cdot \text{empreinte}_{j, x_m, y_n}}{\sum_{j=1}^N \text{empreinte}_{j, x_m, y_n}}, \quad (7.1)$$

où  $N$  est le nombre de pas de temps,  $\text{pic}_j^{\text{CH}_4}$  l'amplitude du pic de  $\text{CH}_4$  observé pour chaque pas de temps  $j$ , et  $\text{empreinte}_{j, x_m, y_n}$  la valeur de l'empreinte au niveau du point de grille  $(x_m, y_n)$  pour les masses d'air arrivant au pas de temps  $j$ . Les pics de  $\text{CH}_4$  sont calculés ici à partir de la courbe de base, c'est-à-dire la courbe lissée passant par les valeurs de  $\text{CH}_4$  les plus basses. Pour calculer cette ligne de base, on sélectionne les minima de  $\text{CH}_4$  sur des périodes successives de 10 jours. Il s'agit donc d'une moyenne des variations de  $\text{CH}_4$  pondérée par l'empreinte locale de chaque point de grille.

Les figures 7.1.a et b présentent les valeurs moyennes et l'écart-type de cette attribution de  $\text{CH}_4$  pour toute la période de septembre 2011 à décembre 2013. On remarque des sources potentielles au niveau du Canada, des États-Unis et de l'Europe, ce qui est cohérent avec les sources biogéniques et anthropiques connues, et avec l'empreinte de la station (Section 6.1.1.1). Les valeurs les plus fortes correspondent au nord-est des États-Unis. Cependant, les écarts-types calculés montrent des valeurs généralement plus importantes que les moyennes elles-mêmes. L'écart-type est particulièrement grand pour la région du nord-est des États-Unis, au niveau de la région des Grands-Lacs. L'attribution pour cette région n'est donc probablement pas fiable. Ces variations importantes semblent provenir principalement de fortes variations sur les valeurs des empreintes. En effet, un test d'attribution (non présenté ici) a été effectué en calculant la moyenne des amplitudes de variation du  $\text{CH}_4$  sans pondération par les valeurs de l'empreinte. Dans ce cas, les écarts-types calculés sont généralement plus faibles que les variations spatiales, sauf pour le nord des États-Unis. De cette attribution, il ressort donc comme principale source potentielle le nord du Canada. D'autre part, des tests ont été effectués pour effectuer cette attribution saison par saison, mais les résultats sont peu concluants. Le nombre de points de mesures est alors probablement insuffisant pour avoir des résultats fiables.

Appliquée au secteur entourant la station d'Ivittuut, on voit donc ressortir des zones d'émission connues de  $\text{CH}_4$ . Cette méthode nécessite un grand nombre de points de mesures et de calculs pour éventuellement contrebalancer les erreurs d'attribution (attribution à toute l'empreinte au lieu d'une zone ponctuelle d'émission dans cette empreinte). Elle pourrait s'appliquer sur un réseau de mesures constitué de plusieurs stations, afin d'avoir un plus grand nombre d'observations, et des empreintes fortes sur une région plus vaste. Il pourrait être intéressant d'appliquer cette méthode dans une région où les zones d'émissions sont moins bien déterminées, comme l'Arctique, à partir des stations de mesures situées sur le pourtour de l'Océan Arctique.

### 7.1.2 Attribution des valeurs de d-excess aux sources d'évaporation

Le d-excess étant un indicateur des conditions d'évaporation, on s'attend à ce que différentes zones d'évaporation, ayant des situations météorologiques différentes, soient à l'origine de valeurs de d-excess différentes. Afin d'extraire des informations sur les sources d'évaporation à partir d'observations atmosphériques, les valeurs de d-excess mesurées ont été attribuées à leurs sources d'humidité identifiées par le biais d'un diagnostic de sources d'humidité. Cette méthode a été utilisée à partir des observations effectuées à la fois à Ivittuut, mais aussi en Islande par Steen-Larsen *et al.* (2015), dans le but de vérifier si des sources communes d'humidité peuvent donner lieu à des valeurs de d-excess comparables au niveau des deux stations.

La figure 7.2 présente les cartes d'attribution géographique des valeurs de d-excess de la vapeur d'eau calculées à partir des observations à Ivittuut et en Islande, et des diagnostics de source d'humidité pour ces deux stations, sur la période de septembre 2011 à septembre 2013. Pour ce calcul, on a utilisé une résolution temporelle de 6 heures, pour les observations comme pour les rétro-trajectoires. Les rétro-trajectoires utilisées ont été initialisées à partir de deux boîtes représentant les stations : 63,64°N-21,95°O à 64,04°N-21,05°O et de 0 à 500 m au dessus du niveau du sol pour l'Islande ; 61,00°N-48,90°O à 61,40°N-47,80°O et de 0 à 500 m au dessus du niveau du sol pour Ivittuut.

Pour l'ensemble des points d'une grille (ici de résolution 1°x1°), une valeur moyenne de d-excess originelle est calculée. À partir des diagnostics de sources d'humidité, on calcule pour chaque point de grille la moyenne du d-excess observé pondérée par l'apport d'humidité (au sein de la couche limite) du point de grille contribuant à la vapeur mesurée. Pour un point de grille  $(x_m, y_n)$ , la contribution moyenne en d-excess ( $\bar{d}_{x_m, y_n}$ ) est donnée par :

$$\bar{d}_{x_m, y_n} = \frac{\sum_{j=1}^N d_j \cdot E_{j, x_m, y_n} / E_{tot_j}}{\sum_{j=1}^N E_{j, x_m, y_n} / E_{tot_j}}, \quad (7.2)$$

où  $N$  est le nombre de pas de temps,  $d_j$  le d-excess moyen observé pour chaque pas de temps  $j$ , et  $E_{j, x_m, y_n}$  la quantité d'humidité injectée dans la couche limite au niveau du point de grille  $(x_m, y_n)$  contribuant à la vapeur observée au pas de temps  $j$  et  $E_{tot_j}$  la quantité totale d'humidité injectée sur toute la grille contribuant à la vapeur observée au pas de temps  $j$ . Le rapport  $E_{j, x_m, y_n} / E_{tot_j}$  représente donc la contribution du point de grille  $(x_m, y_n)$  par rapport aux autres points de grille, donnant lieu au signal de d-excess au pas de temps  $j$ . On limite ce calcul aux points de grilles contribuant suffisamment à l'humidité de la station. Pour cela, on ne représente que les points de grille dont la somme des contributions sur toute la période ( $\sum_{j=1}^N E_{j, x_m, y_n} / E_{tot_j}$ ) est supérieure à 1% du maximum de ces valeurs.

Contrairement à la méthode d'attribution du CH<sub>4</sub>, on utilise bien ici une information sur la zone réelle d'évaporation, et non une information diluée sur la zone d'influence potentielle complète. On s'attend donc à des résultats plus précis que pour la méthode précédente.

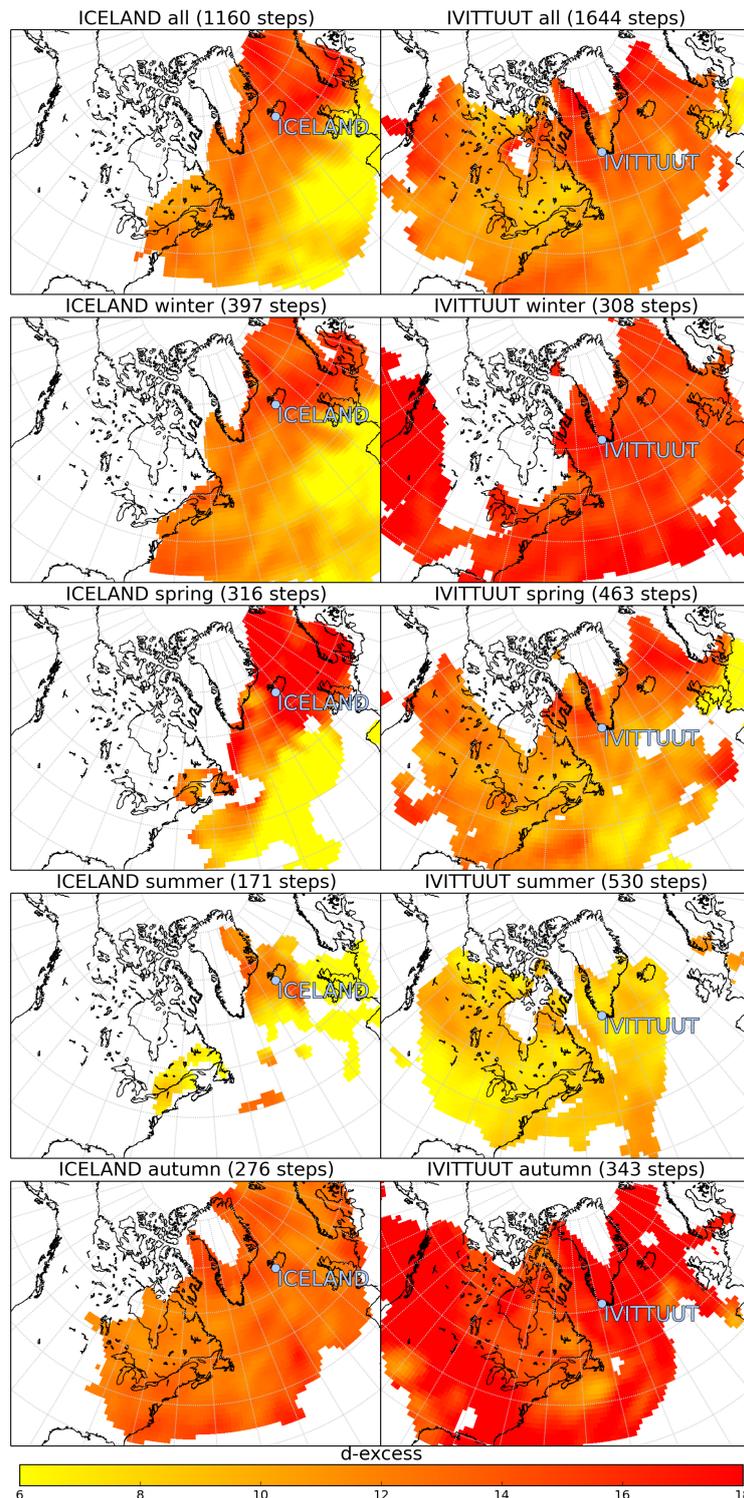


FIG. 7.2 – Attribution aux sources d’humidité du d-excess observé à Ivittuut (colonne de droite) et en Islande (colonne de gauche) pour la période complète de septembre 2011 à septembre 2013 calculée avec un pas de temps de 6 heures, pour la période complète (haut) et par saisons (de haut en bas : hiver, printemps, été, automne).

*Attribution of d-excess to moisture sources for Ivittuut (right) and Iceland (left) from September 2011 to September 2013 computed with a 6 hours time step, for the whole period (up) and for the different seasons (downward : winter, spring, summer, and autumn).*

La figure 7.2 présente les résultats de cette attribution pour la période de septembre 2011 à septembre 2013, pour les stations d’Ivittuut et d’Islande, en moyenne sur toute la période, ainsi que saison par saison. Les deux stations ne sont pas sensibles aux mêmes sources d’humidité au même instant, et les périodes de disponibilité des données sont différentes, ce qui mène à un échantillonnage indépendant entre les stations, à la fois au niveau spatial et au niveau temporel. Malgré ces différences d’échantillonnage, on note que des motifs similaires apparaissent entre les deux cartes issues des deux stations en moyenne sur la période complète. En moyenne les deux stations permettent de documenter une grande partie de l’Atlantique Nord, avec une plus grande couverture spatiale vers l’ouest ou l’est respectivement pour Ivittuut et pour l’Islande. Des variations saisonnières importantes de l’extension spatiale de ces calculs sont notables. Ceci est à relier avec l’empreinte plus étalée en hiver qu’en été pour les deux stations, d’après les diagnostics de sources d’humidité (voir Steen-Larsen *et al.* (2015) pour l’Islande, et Section 6.1.2.2 pour Ivittuut). Les calculs effectués à partir des deux stations concordent sur la présence d’un gradient latitudinal de d-excess dans l’Atlantique Nord, avec des valeurs plus élevées à proximité de l’Arctique. Ceci coïncide avec les conclusions issues des observations au nord du Groenland (NEEM Steen-Larsen *et al.*, 2013), ainsi qu’en Arctique (Kurita, 2011). Ceci est également en accord avec les variations synoptiques observées à Ivittuut, montrant une humidité avec des valeurs de d-excess plus basses pour les masses d’air provenant du sud du Groenland (Section 6.1.2.1 ou Bonne *et al.*, 2014), ainsi que lors de la vague de chaleur de l’été 2012 (Section 6.3 ou Bonne *et al.*, 2015). De plus, les valeurs de d-excess les plus élevées sont situées en mer du Groenland et en mer de Norvège d’après les deux jeux de données, ainsi que dans la Baie de Baffin d’après les données d’Ivittuut. Les données d’Islande permettent de distinguer un gradient est-ouest important en Atlantique Nord, avec des valeurs plus basses de l’ordre de 6 à 8 ‰ à l’est qu’à l’ouest. Ceci n’est pourtant pas observé d’après les données d’Ivittuut. Ceci peut être lié à la différence d’échantillonnage entre les deux stations, avec des contributions moins importantes de l’Atlantique est pour la station d’Ivittuut. Les deux cartes montrent que le d-excess observé autour des Bermudes se situe en moyenne entre 10 et 12 ‰, ce qui est comparable aux observations directes dans la région montrant une moyenne de 13,7 ‰ (Steen-Larsen *et al.*, 2014b). Les variations synoptiques importantes (allant de -5 à +30 ‰) observées aux Bermudes ainsi que l’échantillonnage temporelle de cette méthode d’attribution du d-excess permettent d’expliquer largement le biais entre ces valeurs moyennes. Enfin, on remarque que ces deux cartes présentent des valeurs de d-excess plus faibles pour l’évaporation ayant lieu au dessus des continents, par rapport à l’évaporation océanique. Il est en effet probable que le recyclage continental de l’humidité fasse diminuer progressivement le d-excess.

Ces attributions présentent également de fortes variations à l’échelle saisonnière. On remarque de très fortes similarités entre les cartes d’hiver et de printemps et la carte moyenne sur la période complète pour l’Islande. Pour Ivittuut, les similarités sont importantes entre la période complète et le printemps, mais plus faibles avec la carte d’hiver. Les cartes calculées à

partir des observations en Islande pour l'hiver correspondent fortement aux valeurs de d-excess de l'évaporation simulées par Pfahl & Sodemann (2014) pour les mois de décembre à février, avec des valeurs plus élevées au Nord et autour du Groenland, ainsi que le long de la côte est du continent nord américain. En automne, on remarque une distribution spatiale plus homogène des valeurs de d-excess, et des valeurs globalement plus élevées. Ceci est cohérent avec un signal de d-excess globalement plus élevé en automne. Pour Ivittuut, on note encore des valeurs plus basses de d-excess pour l'évaporation au dessus du continent nord américain en automne, en lien avec le recyclage continental. En été, le signal est plus localisé autour des stations, en lien avec une contribution plus importante de l'évaporation locale. En moyenne, les valeurs de d-excess en été sont plus faibles que durant les autres saisons, ce qui correspond également aux simulations de Pfahl & Sodemann (2014) pour les mois de juin à août, dont la distribution des valeurs de d-excess est similaire à notre attribution (6 à 9‰). Ces simulations montrent également un contraste spatial moins important, avec cependant un minimum de d-excess autour du Groenland, qui n'est pas observé dans notre attribution. Cependant, la précision de notre méthode ne permet probablement pas de voir ce contraste. Finalement, l'attribution pour la période complète présente des similarités importantes avec les périodes de l'hiver et du printemps, probablement en lien avec le contraste spatial plus important pour ces périodes comparé à l'été et à l'automne, et également en raison de l'extension spatiale plus importante qu'en été.

Les cartes de d-excess obtenues grâce à cette méthode sont très sensibles à l'échantillonnage temporel (en lien avec la disponibilité des observations) et spatial (en lien avec les variations de transport atmosphérique). Ainsi, d'importantes variations synoptiques du d-excess issu de l'évaporation sont attendues pour un même emplacement, dépendant des conditions météorologiques lors de l'évaporation. Cependant, ces résultats sont en moyenne cohérents avec les prédictions théoriques de la distribution spatiale et saisonnière du d-excess de la vapeur lors de l'évaporation au dessus de l'Atlantique Nord (Pfahl & Sodemann, 2014).

Dans cette première partie, on a exploité les observations atmosphériques pour déduire des informations sur les sources à partir de rétro-trajectoires. Dans la suite de ce chapitre, on utilisera l'approche opposée, qui consiste à utiliser des modèles pour transporter des sources connues par des inventaires ou modélisées dans le sens direct. Les valeurs simulées pourront alors être confrontées aux observations, afin de vérifier la signature de ces sources sur les observations.

## 7.2 Modélisation de la sensibilité de la station aux sources de CH<sub>4</sub> de l'Amérique du Nord au Groenland

On s'intéressera tout d'abord à l'influence sur la station d'Ivittuut de sources de CH<sub>4</sub> situées sur le continent nord américain, transportées dans l'atmosphère à l'aide du modèle régional CHIMERE, simulations réalisées par Antoine Berchet.

### 7.2.1 Restitution du signal par le modèle

La Figure 7.3 présente les séries temporelles de  $\text{CH}_4$  observées et modélisées, en moyennes journalières sur la période de février 2013 à janvier 2014. Les données d'observations ont été lissées de deux manières différentes. La première avec CCGvu, en appliquant des filtres court terme de 80 jours et long terme de 2 ans. La deuxième méthode a consisté à prendre les valeurs minimales sur des périodes de 10 jours. Les résidus sont donc présentés en figure 7.3.b en fonction de ces deux types de lissage.

La Figure 7.3.a montre les séries temporelles complètes. On remarque un biais très important du modèle provenant des conditions aux limites (issues de la simulation LMDz sur l'année 2010). De plus, ces conditions aux limites induisent une variabilité non négligeable dans les données simulées, mais qui ne semble pas correspondre à des variations observées. Ces variations sont fortes durant toutes les périodes de l'année. La représentation du signal par le modèle LMDz sur la période septembre 2011 à décembre 2012 étant proche des observations, la raison de cet écart est donc bien l'utilisation d'une période différente de simulations LMDz pour définir les conditions aux limites. L'utilisation de la bonne année de simulation LMDz pour les conditions aux limites semble donc rédibitoire pour obtenir un signal modélisé s'approchant des observations. Les bord du domaine du modèle CHIMERE étant assez proches de la zone étudiée, il est possible que cela renforce l'influence des conditions aux limites sur les variations de  $\text{CH}_4$  modélisée à Ivittuut. Cette étude pourrait donc être optimisée en modifiant le domaine du modèle utilisé.

D'autre part, on remarque une influence non négligeable sur le signal modélisé des contributions biogéniques durant l'été, ainsi que des influences anthropiques durant quelques événements sporadiques, mais une influence très minoritaire des feux de biomasse tout au long de l'année.

### 7.2.2 Analyse des contributions des différentes sources aux variations synoptiques

Afin de s'affranchir de l'influence des conditions aux limites, qui ne reproduisent pas la variabilité observée, on comparera seulement les contributions modélisées anthropiques, biogéniques et de feux de biomasse avec les résidus du signal observé par rapport au signal lissé. Cette comparaison est présentée en figure 7.3.b. En hiver, les contributions modélisées sont quasi nulles, alors que le signal observé montre d'importantes variabilités. Les variations peuvent être liées aux conditions aux limites, donc au transport à très longue distance de  $\text{CH}_4$ . L'importance de l'influence des conditions aux limites par rapport aux contributions locales (surtout durant l'hiver) montre que la station est une station de fond. Les observations de cette station peuvent donc être utiles par exemple pour effectuer des inversions atmosphériques globales de  $\text{CH}_4$ .

Seul un pic de  $\text{CH}_4$  observé semble être attribuable uniquement aux contributions anthropiques d'après la simulation. Il s'agit du pic d'amplitude  $\sim 30$  ppb, entre le 18 novembre à 0h et le 20 novembre à 12h. Ce pic de  $\text{CH}_4$  est alors associé à un pic de  $\text{CO}_2$ , dont l'amplitude est d'environ 4 ppm. Pour cet événement, le rapport  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , estimé à partir de la régression

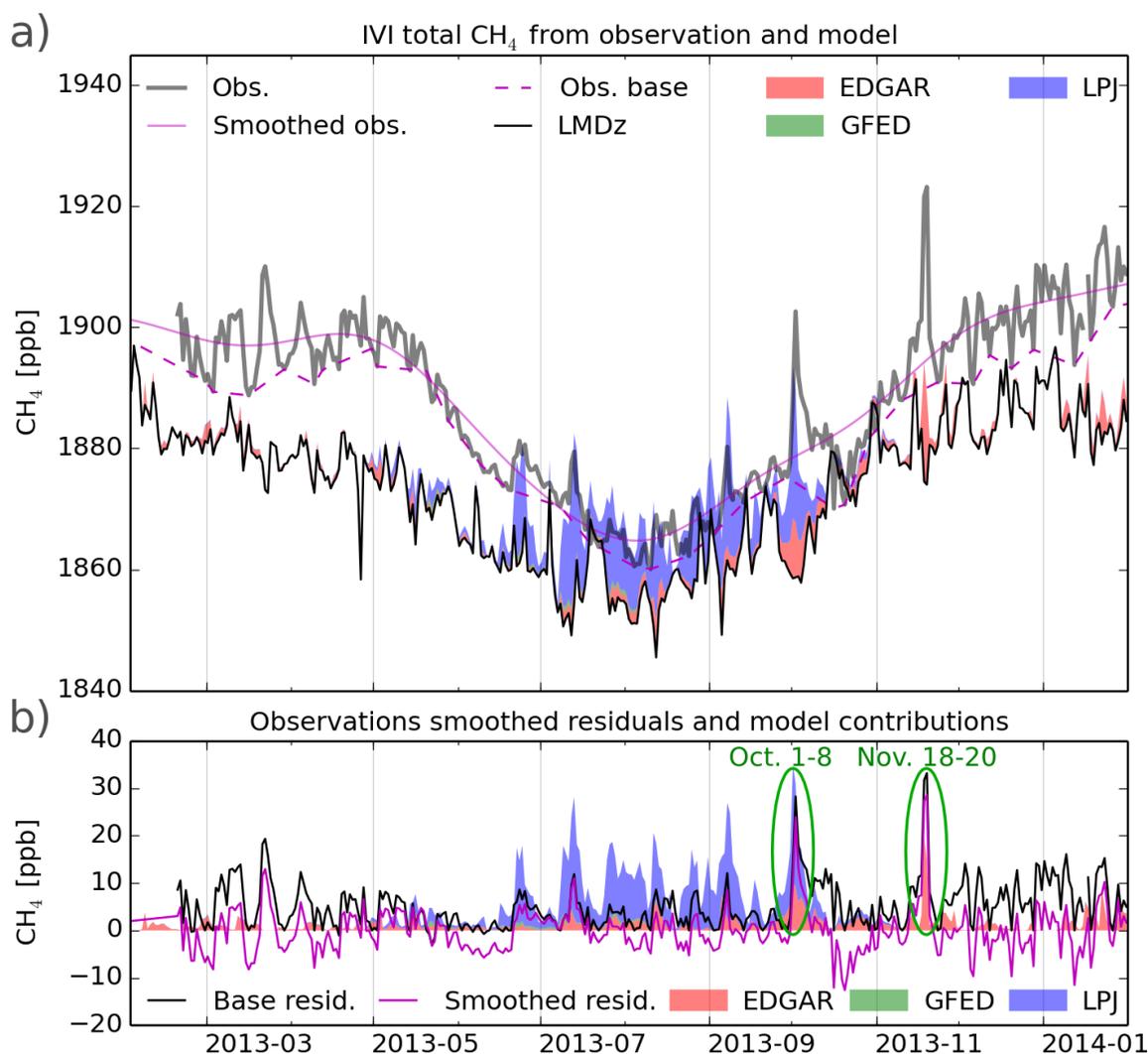


FIG. 7.3 – Séries temporelles de CH<sub>4</sub> observé et modélisé par CHIMERE à Ivittuut, en moyennes journalières, de février 2013 à janvier 2014. a) CH<sub>4</sub> observé (gris), CH<sub>4</sub> observé lissé avec CCGVU (magenta trait plein), minima de CH<sub>4</sub> par bandes de 10 jours (magenta, pointillés), contributions des conditions aux limites au CH<sub>4</sub> modélisé (trait noir), contributions anthropiques au CH<sub>4</sub> modélisé (surface rouge), contributions des feux de biomasse au CH<sub>4</sub> modélisé (surface verte), contributions biogéniques au CH<sub>4</sub> modélisé (surface bleue). b) Résidus du CH<sub>4</sub> observé par rapport à la courbe lissée (magenta), résidus du CH<sub>4</sub> observé par rapport aux minima par bandes de 10 jours (noir), contributions anthropiques au CH<sub>4</sub> modélisé (surface rouge), contributions des feux de biomasse au CH<sub>4</sub> modélisé (surface verte), contributions biogéniques au CH<sub>4</sub> modélisé (surface bleue).

*Observed and CHIMERE simulated CH<sub>4</sub> in Ivittuut, as daily averaged values, from February 2013 to Januar 2014. a) Observed CH<sub>4</sub> (gray), smoothed observed CH<sub>4</sub> using CCGVU (magenta, plain curve), CH<sub>4</sub> minima on 10 days bands (magenta, dotted), boundary conditions contributions to modelled CH<sub>4</sub> (black), anthropic contributions to modelled CH<sub>4</sub> (red), wildfire contributions to modelled CH<sub>4</sub> (green), biogenic contributions to modelled CH<sub>4</sub> (blue). b) Residual of smoothed curve of observed CH<sub>4</sub> (magenta), residual of minima on 10 days bands (black), anthropic contributions to modelled CH<sub>4</sub> (red), wildfire contributions to modelled CH<sub>4</sub> (green), biogenic contributions to modelled CH<sub>4</sub> (blue).*

linéaire des observations de ces deux gaz durant cette période est de 7,0 ppb/ppm (avec un coefficient de détermination  $R = 0,76$  pour 60 points). Il n'y a pas d'observations validées de  $\delta O_2/N_2$  pour ce jour. Les masses d'air arrivant à Ivittuut durant cet événement proviennent directement, d'après le calcul de l'empreinte (non présenté ici), d'Amérique du Nord en passant par la région des Grands Lacs et en longeant le fleuve Saint-Laurent, avant d'atteindre le Labrador et de traverser la mer du Labrador jusqu'à Ivittuut. Ces trajectoires sont donc très cohérentes avec les influences anthropiques modélisées.

D'après la simulation, les pics de  $CH_4$  observés durant l'été 2013 sont en revanche attribuables à des contributions biogéniques. Pour l'ensemble de ces événements, les variations de  $CH_4$  ne s'accompagnent directement pas de variations de  $CO_2$  : les corrélations entre ces deux gaz ne sont pas significatives. D'après les rétro-trajectoires (non présentées ici), tous ces événements sont associés à des masses d'air originaires de la région canadienne. D'après la simulation CHIMERE, seul le pic mesuré entre le 1<sup>er</sup> et le 8 octobre 2013 est attribuable à la fois à des contributions biogéniques et des contributions anthropiques (la première étant prédominante). Sur les observations d'Ivittuut (non présentées ici), on observe une augmentation de la concentration en  $CO_2$  à cette période, de l'ordre de 5 ppm. On note également une diminution du signal de  $\delta O_2/N_2$  de l'ordre de 40/meg, ainsi qu'une légère diminution de l'APO de l'ordre de 10 per meg (du même ordre de grandeur que le bruit de mesure) qui serait cohérente avec une proportion non-négligeable de sources anthropiques à l'origine de ce pic.

Le modèle montre aussi une variabilité spatiale significative des concentrations de  $CH_4$  modélisées autour de la station. Les variations synoptiques simulées dans les différents points de grille autour de la station (non présentées ici) varient en amplitude de l'ordre d'une dizaine de ppb. L'orographie complexe du site, et la frontière entre l'océan, le continent et la calotte entraînent d'importantes difficultés de modélisation, et il est difficile de comparer directement des observations locales à des valeurs modélisées.

De nombreux pics de  $CH_4$  observés à Ivittuut sont donc expliqués par les sources qui ont été prises en compte ici, notamment les sources biogéniques durant l'été ainsi que les sources anthropiques de manière plus sporadique. La sensibilité aux sources modélisée étant prédominante en été, il serait intéressant de mener cette expérience sur l'ensemble des étés de la période d'observations continues du  $CH_4$  à Ivittuut (2012 à 2014).

## **Influences significatives de la concentration de $CH_4$**

### **Influences biogéniques**

Pics réguliers allant jusqu'à ~30 ppb de juin à octobre

### **Influences anthropiques sporadiques**

Sur la période février 2013 à janvier 2014, un seul pic vraiment significatif pouvant être attribué aux sources anthropiques (de l'ordre de 30 ppb). Les bords du modèle coupent probablement une partie des influences anthropiques provenant du continent.

### 7.3 Étude des origines atmosphériques et océaniques des variations saisonnières à inter-annuelles d'APO (article : *Deconstructing oceanic and atmospheric processes driving seasonal to inter-annual variations of South Greenland Atmospheric Potential Oxygen*)

L'étude des variabilités du signal d'APO au sud Groenland, à partir des échanges air-océan de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et des variations du transport atmosphérique, présentée dans la suite de ce sous-chapitre, fait l'objet d'un article qui sera proposé pour publication au journal Biogeosciences. Les auteurs de cet article sont : Jean-Louis Bonne<sup>1</sup>, Laurent Bopp<sup>1</sup>, Laure Resplandy<sup>2</sup>, Marc Delmotte<sup>1</sup>, Jost V. Lavric<sup>3</sup>, Timothée Bourgeois<sup>1</sup>, Andrew C. Manning<sup>4</sup>, Gilles Reverdin<sup>5</sup>, et Valérie Masson-Delmotte<sup>1</sup>.

#### Résumé

Les observations de dioxyde de carbone et dioxygène effectuée au sud Groenland donnent accès au calcul de l'APO, un traceur des échanges air-océan d'O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, insensible aux variations liées aux processus biologiques. D'après les simulations de rétro-trajectoires lagrangiennes, cette station est avant tout influencée par les mers du Labrador et d'Irminger et la Baie de Baffin, avec des influences fréquentes de l'Atlantique Nord et du nord canadien. Les observations d'APO sont utilisées pour étudier les échanges air-océans d'O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> à l'échelle saisonnière et à l'échelle interannuelle. On utilise la simulation de ces flux produite par le modèle biogéochimique d'océan guidé par les réanalyses atmosphériques (NEMO-PISCES version ORCA05), que l'on transporte dans l'atmosphère à l'aide du modèle TM3 afin d'estimer les variations atmosphériques d'APO résultant de ces flux au niveau de notre station. Le cycle saisonnier moyen est correctement reproduit en amplitude, avec un délai allant de 1 à 2 mois. L'APO simulé montre des variations multiannuelles probablement associées à des variations d'échanges air-océan de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, qui correspondent aux observations. Des anomalies inter-annuelles de durées caractéristiques de quelques mois sont également observées, mais le modèle sous estime leur amplitude et ne parvient à reproduire que celles correspondant à d'importants changements de transport atmosphérique (anomalie positive durant l'été 2009). Le modèle permet d'estimer qu'environ 3/4 des variations inter-annuelles simulées de ce type sont attribuables aux variations de transport atmosphérique. La circulation atmosphérique joue donc un rôle prédominant dans les variations à cette échelle de temps et masquent les variations d'échanges air-océan. On s'attend à ce que la station d'Ivittuut

---

<sup>1</sup>LSCE Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-Sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup>Geosciences Research Division, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, USA

<sup>3</sup>Max Planck Institute for Biogeochemistry, Jena, Germany

<sup>4</sup>Centre for Ocean and Atmospheric Sciences, School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, United Kingdom

<sup>5</sup>UPMC Univ. Paris 06 ; Université Versailles St-Quentin, LOCEAN-IPSL, Paris, France

soit peu sensible aux échanges air-océan de l'Atlantique Nord durant les hivers de NAO positive, car l'empreinte de la station est majoritairement localisée sur des zones couvertes de glace de mer. En revanche, cette région devrait jouer un rôle important durant les hivers de NAO négative. Afin de déduire des informations sur les échanges air-océan de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à partir des observations atmosphériques d'APO, il est finalement primordial de prendre en compte à la fois les variations d'origines océaniques et les variations du transport atmosphérique qui peuvent masquer les premières.

### Abstract

From 2008 to 2014, atmospheric surface observations of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> were performed in Southern Greenland, in Ivittuut station (61.21° N, 48.17° W, ~30 m a s l), giving access to Atmospheric Potential Oxygen (APO), a tracer of air-sea O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> exchanges, insensitive to biological processes. As depicted by Lagrangian back-trajectory simulations, this station is prevalently influenced by the Labrador and Irminger Seas as well as Baffin Bay, with frequent influences from North Atlantic and Northern Canada. APO observations are used to investigate variations of the air-sea O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes at the seasonal and inter-annual time scales. An ocean biogeochemical model driven by atmospheric reanalyses (NEMO-PISCES model ORCA05 simulation) is used to simulate O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> air-sea fluxes which are then transported into the atmosphere with TM3 model to estimate the resulting variations of atmospheric APO, at the location of our monitoring site. The average APO seasonal amplitude is well correctly simulated, but with one to two months delay. The simulated APO depict multi-year variations, probably associated with variations of both CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> air-sea fluxes. Significant inter-annual monthly anomalies are observed. Our modelling framework underestimates their magnitude and only captures those driven by significant changes in atmospheric circulation. At Ivittuut, 3/4 of APO variability is attributed to atmospheric transport. As a result, atmospheric circulation variability can mask air-sea fluxes related to changes in ocean processes. This comparison challenges the ability of models to capture the processes driving the interannual variability of winter APO, and shows that they capture, albeit with an underestimated magnitude (i) one large summer anomaly in 2009 associated with late summer oceanic O<sub>2</sub> release in Baffin Bay and (ii) multi-year mean levels (2008-2009 versus 2010-2011). It is expected that Ivittuut should be weakly sensitive to air-sea exchanges in the North Atlantic during winters with positive NAO, due to a dominant footprint in sea ice covered areas. By contrast, this region should be dominant during winters with negative NAO.

### 7.3.1 Introduction

In this introduction, we summarize the motivations for monitoring the variability of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> atmospheric concentrations, and the interest of the Atmospheric Potential Oxygen (APO) tracer. We then review the key findings which have emerged from existing APO records. The

implementaion of an APO monitoring station in South Greenland is motivated by the processes at play in the North Atlantic. We finally introduce the structure of this manuscript.

### 7.3.1.1 The APO tracer

The CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> cycles are anticorrelated by several processes, involving exchanges of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> molecules. Fossil fuels burning and cement manufacturing have an O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> oxidative ratio of 1.39 moles of O<sub>2</sub> consumed per mole of CO<sub>2</sub> produced (Keeling, 1988b). This ratio is dependent on the type of energy consumed, with respective ratios of 1.17±0.03, 1.44±0.03 and 1.95±0.04 for coal, oil and natural gas (Keeling, 1988a). For biospheric processes occurring on land (photosynthesis and respiration), the average oxidative ratio, noted  $\alpha_B$  is equal to 1.1 (Severinghaus, 1995). Despite those coupling processes, the CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> cycles are however decoupled by air-sea CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> fluxes. The differences arise from different processes: (i) from the different solubilities of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in seawater and the net CO<sub>2</sub> oceanic absorption due to the increasing atmospheric CO<sub>2</sub> (Keeling, 1988b), (ii) from the CO<sub>2</sub> chemistry in seawater (Broecker & Peng, 1974; Keeling & Shertz, 1992; Keeling & Severinghaus, 2000) and (iii) from the opposite reinforcing or counteracting effects of thermally driven fluxes related to solubility on O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> exchanges driven by photosynthesis or ventilation (Keeling & Shertz, 1992; Keeling & Garcia, 2002). Joint monitoring of atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentrations therefore offers a potential to specifically quantify terrestrial versus oceanic CO<sub>2</sub> uptake. It can also provide a remote estimate of air-sea CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> exchanges, to control biogeochemical ocean models.

Since the early 1990s, O<sub>2</sub> measurements have been performed using flask sampling (Keeling *et al.*, 1996), following earlier dedicated analytical development (Keeling, 1988a). Continuous in situ monitoring techniques have been developped since the early 2000s (Manning, 2001), with a worldwide coverage of continuous observations remaining scattered. During the 1990s, colocated CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> measurements were obtained in three stations of Alert, Canada, La Jolla, California and Cape Grim, Australia by Manning & Keeling (2006). Keeling & Manning (2014) recently presented the actual monitoring network, which has considerably expanded since the 2000s. It includes three stations in the Arctic region (Alert in Canada, Point Barrow in Alaska and Ny-Ålesund in Svalbard; Keeling *et al.*, 1998; Hamme & Keeling, 2008; Ishidoya *et al.*, 2012a,b) and observations around the North Atlantic and European region (Mace Head, Ireland, Lutjewad, Netherlands, the North Sea F3 platform; van der Laan-Luijkx *et al.*, 2010).

Given the small magnitude of O<sub>2</sub> variations with respect to the high O<sub>2</sub> abundance in the atmosphere ( $X_{O_2} = 0.20946$ , Machta & Hughes, 1970), O<sub>2</sub> is reported as a deviation to its ratio with N<sub>2</sub>, expressed in per meg:

$$\delta O_2/N_2 = \frac{O_2/N_{2sample} - O_2/N_{2ref}}{O_2/N_{2ref}} \times 10^6 \quad (7.3)$$

where  $O_2/N_{2sample}$  and  $O_2/N_{2ref}$  are respective ratios of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> of the sampled air and

of an arbitrary standard.

To extract the oceanic component from the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements, we use the Atmospheric Potential Oxygen (APO) (Stephens *et al.*, 1998), defined as:

$$APO = \delta\text{O}_2/\text{N}_2 + \frac{\alpha_B}{X_{\text{O}_2}} \cdot (X_{\text{CO}_2} - 350), \quad (7.4)$$

where  $X_{\text{CO}_2}$  is the  $\text{CO}_2$  mole fraction of the air mass (in ppm), 350 ppm is a reference standard  $\text{CO}_2$  mole fraction and  $X_{\text{O}_2}$  is used to convert ppm into per meg unit. Measurements of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with a precision of a few per meg are required to analyse small atmospheric changes, while the WMO recommendations for intercomparisons of  $\text{CO}_2$  measurements exhort for precisions under 0.1 ppm (Brailsford, 2011).

Due to the use of the  $\alpha_B$  coefficient of biospheric exchange, the APO tracer is conservative for terrestrial biospheric activities. It is thus only sensitive to fossil fuel combustion and air-sea exchanges of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$ . Seasonal APO variations (typical amplitude from 40 to 70 per meg above  $30^\circ\text{N}$ , peaking during summer; Keeling *et al.*, 1998) are dominated by air-sea exchanges of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$ , which are predominant above seasonal fossil fuel related variations. By contrast, multi-annual APO trends (typical decrease estimated from observations at Alert, La Jolla and Cape Grim, Australia, around  $-9 \pm 1$  per meg/y over the period 1990-2000; Manning & Keeling, 2006) are primarily driven by fossil fuel emissions, but can also be modulated by the variability of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  air-sea fluxes. APO measurements therefore provide a critical dataset for the validation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  air-sea fluxes calculation, after accounting for atmospheric transport to the monitoring sites.

### 7.3.1.2 Overview of the key findings from existing APO records and simulations

Using a climatology of ocean  $\text{O}_2$  monthly saturation anomalies based on observations (Najjar & Keeling, 1997) and atmospheric transport calculations, Keeling *et al.* (1998) estimated the worldwide seasonal amplitude of APO. This approach successfully captured the average seasonal cycles of APO observed in nine sites in the northern and southern hemispheres. More recently, Ishidoya *et al.* (2012b) simulated the atmospheric transport of climatological air-sea  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  fluxes reported by Garcia & Keeling (2001). In this case, the magnitude of inter-annual APO variations calculated from atmospheric transport was underestimated when compared to observations from Svalbard and Antarctica. They concluded that inter-annual variations of APO at these sites were dominated by the variability of air-sea  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  fluxes rather than by atmospheric transport variability. Indeed, net oceanic  $\text{O}_2$  outgassing is modulated by i) changes in the stratification of the ocean water and ii) the decrease of  $\text{O}_2$  solubility in seawater driven by the upper ocean heat content (Bopp, 2002). When taking into account the variations of upper ocean heat content for  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  air-sea flux calculations, Ishidoya *et al.* (2012b) were able to

reproduce the observed inter-annual variations of the polar APO increase rate.

Alternatively, air-sea climatological fluxes of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> can be obtained from ocean general circulation models (OGCMs), including biological parameterizations or coupled to biological models. Stephens *et al.* (1998) used such outputs from three OGCMs (POBM, HAMOCC3.1 and LLOBM) together with the atmospheric transport using the TM2 model forced by one year ECMWF reanalyses. They compared their simulations with APO observations from 10 sites along a latitudinal transect around the Pacific Ocean. Seasonal variations were well reproduced, confirming the skill of ocean simulations for planktonic productivity. While the inter-hemispheric gradient was not correctly modelled in this case, better results were obtained by Battle *et al.* (2006) with a similar method following improvements on both the observations spatial coverage and atmospheric transport model. APO calculations have been shown to be sensitive to the choice of the atmospheric transport model (Stephens *et al.*, 1998; Gruber *et al.*, 2001; Battle *et al.*, 2006).

The causes of APO inter-annual variations were investigated based on atmospheric inversion (Rödenbeck *et al.*, 2008) and against global oceanic data (Hamme & Keeling, 2008). In the tropics, air-sea O<sub>2</sub> fluxes variations are significantly correlated with El Niño Southern Oscillation (ENSO), suggesting a dominant contribution of ENSO induced variations of the ventilation in the O<sub>2</sub> minimum zone in equatorial upwelling (Rödenbeck *et al.*, 2008). The inter-hemispheric APO gradient is however only weakly correlated with ENSO and inter-annual variations of O<sub>2</sub> fluxes in the northern hemispheres extratropics on the time scale 2 to 5 years may be related to the variability of the North Atlantic deep convection (Hamme & Keeling, 2008). Because the modelling approaches underestimate the magnitude of these variations, the mechanisms at play remain uncertain (Nevison *et al.*, 2015).

Altogether, while colocated CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> measurements provide in principle the possibility to estimate the global oceanic and terrestrial carbon sinks (Manning & Keeling, 2006), the large inter-annual variability of air-sea fluxes modulated by the variability of upper ocean heat content calls for long term (>10 years) observations to provide reliable estimates of the global oceanic and terrestrial carbon sinks (Nevison *et al.*, 2008, 2015).

### 7.3.1.3 North Atlantic processes, and motivations for APO measurements in South Greenland

In this study, we report new continuous in situ atmospheric observations of APO performed between 2008 and 2014 in Ivittuut, Southern Greenland (61.21° N, 48.17° W, approximately 30 m a s l, localized on Figure 7.8). This station was selected due to its proximity with the North Atlantic subpolar gyre. It was also used for the monitoring of the isotopic composition of surface water vapour, with the goal of improving the interpretation of water stable isotope records from Greenland ice cores (Bonne *et al.*, 2014, 2015). A climatology of air masses origins was established using Lagrangian back-trajectories calculations, showing a dominant atmospheric

transport of air masses from the subpolar gyre through synoptic systems. This was also confirmed by the close statistical relationship identified between deuterium excess of surface water vapour at Ivittuut (a tracer of evaporative conditions) and relative humidity at the surface of the North Atlantic in an area located between the south of Iceland and the south of Greenland (Bonne *et al.*, 2014). A contribution of air masses from the subtropical North Atlantic was also identified, especially during one extreme event (Bonne *et al.*, 2015).

We now briefly describe the North Atlantic processes which have the potential to drive the temporal variability of air-sea fluxes. The western North Atlantic plays a key role in the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). It is characterized by intense ocean-atmosphere heat exchanges, modulated by the North Atlantic Oscillation (NAO), and the occurrence of winter deep convection, with the formation of subpolar mode water in the Labrador basin and the Irminger Sea, south of Greenland (Talley *et al.*, 2003; Talley & McCartney, 1982; Rhein *et al.*, 2002; Pickart *et al.*, 2003). O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes are sensitive to variations of the deep convection, through solubility changes for O<sub>2</sub>, and through the supply of nutrients for CO<sub>2</sub>. This deep convection is very sensitive to the interaction of winter low pressure systems along the North Atlantic storm track with Greenland, resulting in forward tip jets and reverse tip jets, which are small scale atmospheric patterns (~10 km) of intense winds, poorly resolved in low-resolution atmospheric models and reanalyses (Pickart *et al.*, 2008).

Forward tip jets correspond to westerly winds around South Greenland, developing when the center of a low pressure system passes north east of Cape Farewell (Doyle & Shapiro, 1999). Because forward tip jets advect cold air over the warm ocean, they have a strong impact on the heat fluxes, the overturning and air-sea exchanges in the southwest Irminger Sea (Pickart *et al.*, 2003; Doyle & Shapiro, 1999). They are more frequent during positive NAO winters (Pickart *et al.*, 2003), and their frequency also depends on the location of the NAO center of action (Bakalian *et al.*, 2007), thus is it likely possible that these weather patterns may enhance deep convection during highly positive NAO winters (Våge *et al.*, 2008).

Reverse tip jets are a common wintertime phenomenon (Moore, 2003; Moore & Renfrew, 2005), corresponding to northeasterly winds in South Greenland. They are encountered when the center of a low pressure is located south of Greenland. It has been suggested that they could also enhance ocean surface heat loss and deep convection on the eastern Labrador Sea, at least during strong positive NAO winters (Pickart *et al.*, 2008).

We now summarize the variability of convection in the Irminger and Labrador Seas during the last decades. A period of intense convection was observed in the late 1980s and early 1990s, characterized by a strong positive winter NAO. With the exception of the winter 1999-2000, the convection in the Labrador and Irminger Seas was subsequently reduced until 2007 (Yashayaev, 2007; Avsic *et al.*, 2006; Lazier *et al.*, 2002). It was then enhanced during the winter 2007-2008 mainly in the Irminger Sea (Våge *et al.*, 2009), followed by a strong mixing during the winter 2008-2009 (de Jong *et al.*, 2012). While the average winter mixed layer depth is of 400 m

in the Irminger Sea, it reached 1000 and 800 m during the winters 2007-2008 and 2008-2009 (de Jong *et al.*, 2012). The correspondence between convection and NAO is not straightforward, because (i) NAO does not represent the complete atmospheric variability (Hurrell *et al.*, 2006; Cassou *et al.*, 2004) and (ii) convection depth mainly depends on the preconditioning of ocean parameters such as reduced stratification and elevated fluxes of sensible and latent heat from the ocean to the atmosphere (Group, 1998; Marshall & Schott, 1999; Yashayaev, 2007). The 2007-2008 winter convection event was attributed to an enhanced air-sea heat flux, originating from (i) unusually cold North Atlantic winter surface temperatures, and (ii) the presence of low salinity, cold water surface layer over the Labrador Sea, resulting from the strong summer 2007 sea-ice melt, and a (iii) large winter sea ice extent, allowing dry and cold air from the North American continent to reach the convection sites without being heated by the open ocean (Våge *et al.*, 2009). During the winter 2008-2009, the intense convection was attributed to a strong preconditioning of the Irminger Gyre (de Jong *et al.*, 2012).

Six fully coupled atmosphere ocean climate models including additional carbon cycle modules were also used to explore the response of the North Atlantic ocean carbon sink to NAO (Keller *et al.*, 2012). This study highlighted an instantaneous seesaw pattern between the subtropical gyre and the subpolar North Atlantic, resulting from wind-driven dynamics and predominantly governed by vertical exchanges between the surface and the thermocline. The response to positive versus negative NAO is however not symmetric. Altogether, small changes in basin-wide CO<sub>2</sub> air-sea fluxes hide significant variations at the sub-basin scales.

The western North Atlantic subtropical gyre is also an important area for the inter-annual variations in air-sea O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes. A net oceanic sink for CO<sub>2</sub> has been estimated for the region around Bermuda, due to a local winter sink dominating over the local summer source (Bates, 2007). While the first studies had suggested a relationship between the winter CO<sub>2</sub> sink and NAO (Gruber & Sarmiento, 2002; McKinley *et al.*, 2004), longer time series (1983-2005) show that winter NAO is a poor predictor of the winter CO<sub>2</sub> sink.

We therefore expect the APO record from Ivittuut to be potentially affected by air-sea exchanges in the subpolar and western North Atlantic subtropical gyres, themselves partly related to large scale modes of variability.

#### 7.3.1.4 This study

Here, we report and describe the Ivittuut APO records and its accuracy, and compare it with earlier APO datasets. Atmospheric back-trajectory calculations are used to calculate the station footprint, and identify the key air-sea source areas. We then investigate the ocean processes controlling the Ivittuut APO. For this purpose, we use air-sea gas exchanges predicted by the ocean physical and biogeochemical IPSL model NEMO-PISCES nudged to atmospheric reanalyses, coupled with the ocean biogeochemical model PISCES (Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies). Our estimated fluxes are then transported into the atmosphere using

the atmospheric Eulerian transport model TM3 (as for earlier APO simulations from air-sea fluxes, Battle *et al.*, 2006) to compute an estimate of the APO variations around Southern Greenland, comparable to our observations.

Nevison *et al.* (2015) has evaluated the representation of the average APO seasonal cycle in thirteen worldwide distributed stations for six different Earth System Models participating in the fifth phase of the Coupled Model Intercomparison Project phase 5 (CMIP5). Only half of these models were able to reproduce the APO cycles at most sites, and most of them underestimated the Net Primary Production (NPP), the deep ventilation, or both. The IPSL model version IPSL-CM5A-LR used with PISCES underestimates the amplitude of APO seasonal variations in most sites (e.g. by a factor of 2 for Alert). However, the behavior of the model may be different in our case as it is nudged to atmospheric reanalyses. The ocean biogeochemical module PISCES has been used at the global scale to investigate inter-annual changes in marine productivity (Aumont *et al.*, 2008) and the air-sea carbon fluxes (Moulin *et al.*, 2008), their response to past climate changes (Bopp *et al.*, 2003), future climate change and ocean acidification (Bopp *et al.*, 2001; Orr *et al.*, 2005), or to evaluate the impacts of geo-engineering for climate change mitigation (Aumont & Bopp, 2006; Dutreuil *et al.*, 2009).

Section 7.3.2 introduces the material and methods, and section 7.3.3 is focused on the description of our results, for the mean seasonal cycle as well as for inter-annual variations. Section 7.3.4 investigates the atmospheric and ocean processes responsible for inter-annual variations, and our key conclusions are summarized in section 7.3.5.

### 7.3.2 Material and methods

We first describe the sampling site, analytical protocols and accuracy for APO monitoring. We then report our method for calculating the Ivittuut footprint, and the APO simulation methodology. Finally, the statistical tools used to extract seasonal cycles, trends and inter-annual anomalies in both observations and simulations are introduced.

#### 7.3.2.1 CO<sub>2</sub>, δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in situ observations and APO calculation

From autumn 2007 to autumn 2014, a continuous in situ atmospheric monitoring station was installed on the south coast of Greenland, in Ivittuut (61.21° N, 48.17° W, approximately 30 m a s l) an abandoned cryolite mine located next to Arsuk fjord, approximately 5 km east from the open ocean. The station has been equipped since 2007 with a set of meteorological sensors and since 2011 with laser instruments for the continuous monitoring of atmospheric CH<sub>4</sub> and water vapour and precipitation isotopic composition continuous monitoring (Bonne *et al.*, 2014, 2015; Delmotte *et al.*, 2015).

Air is sampled in glass flasks approximately twice per month at the station. Samples are then shipped for laboratory air analyses using reference analyzers at LSCE, France for CO<sub>2</sub> and

Analyzer	Accuracy	Repeatability	Stability
NDIR CO <sub>2</sub> analyzer	≤0.1 ppm	0,12 ppm	±0,02 ppm/year
WS-CRDS CO <sub>2</sub> analyzer	0.2 ppm	0.03 ppm	No drift
δO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> analyzer	<10 per meg	<6 per meg	No drift

Table 7.1: Estimated accuracy, repeatability and stability for the continuous in situ surface CO<sub>2</sub> and δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> analyzers installed in Ivittuut station.

at MPI, Jena for δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> measurements. Estimated precision is under 0,1 ppm for CO<sub>2</sub> and under 2 per meg for δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Two continuous analyzers were deployed to record atmospheric CO<sub>2</sub> concentration: one NDIR analyzer (since September 2007) and one WS-CRDS analyzer (since September 2011). In parallel, a paramagnetic analyzer was installed in December 2007 to provide continuous and accurate measurements of O<sub>2</sub> concentration. Two δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> datasets are calculated from O<sub>2</sub> measurements, using CO<sub>2</sub> concentrations from each CO<sub>2</sub> analyzers.

All instruments are automatically calibrated through analyses of high pressure cylinders of known values, previously measured on reference instruments. Details on the instrumental set-up and data calibration and validation are given in Delmotte *et al.* (2015). The accuracies, repeatabilities and stabilities of the three analyzers have been evaluated through measurements of high pressure cylinders independant from the calibration scale. They are given in Table 7.1. All analyzers are within the extended compatibility goals from WMO (Brailsford, 2011). The CO<sub>2</sub> NDIR analyzer is within the compatibility goals for its accuracy, and very close for its repeatability. The CO<sub>2</sub> WS-CRDS analyzer shows very good repeatability compared to compatibility goals, but some small biases have been identified and are not within these goals. Concerning the δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> analyzer, we can not reach the compatibility goals, but these are aspirational goals with the current state of δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> measurements (Keeling & Manning, 2014).

Complementary validation of ambient air from these continuous analyzers measurements is provided by their comparison with discrete measurements from flasks samples. This allows to test the validity of ambient air, while the high pressure tanks measurements do not follow the exact same procedure that ambient air measurements for the continuous analyzers. On the other hand, the comparison shows lower precision due to different sampling periods, sampling systems and air pumping flows. This comparison allowed us to identify one suspicious period on δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and APO values, from 2010-10-08 to 2011-05-01, with a persistent ~30 per meg offset between flasks and continuous. We have decided to consider only the flask measurements during this period.

From δO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> continuous and flasks measurements, APO is computed using Equation 7.4. Two continuous datasets of APO are computed, depending on the CO<sub>2</sub> continuous analyzer used.

### 7.3.2.2 Air mass back-trajectories and footprint calculations

Changes in air mass origins will potentially affect the APO signal recorded at Ivittuut. We evaluate the variations of the areas potentially influencing the air masses observed at Ivittuut using the semi-Lagrangian atmospheric particles dispersion model Flexpart version 8.2.3. The model uses ERA-Interim meteorological reanalyses from ECMWF at an horizontal resolution of  $1^\circ \times 1^\circ$ , with 60 vertical levels and 3 hours temporal resolution. Air masses are released in a 3D box centered around Ivittuut (lower left corner at  $61.00^\circ\text{N}$ ,  $48.90^\circ\text{E}$  and upper right corner at  $61.40^\circ\text{N}$ ,  $47.80^\circ\text{E}$ , and between 0 and 500 m.a.s.l.) and the trajectories are calculated up to 10 days backwards in time. 250 particles are released every 15 minutes. This simulation was performed for particles arriving at the station from January 1993 to December 2013.

The footprints represent the areas potentially influencing the air advected to the station, as they are crossed by air masses sufficiently close to the surface to allow surface-air exchanges. They are computed on a  $1^\circ \times 1^\circ$  horizontal grid, following the method described by Lin *et al.* (2003), taking into account the planetary boundary layer height at each particle location. We consider that a particle is influenced by surface emissions from one grid cell when its elevation is below the PBL height, and its influence is inversely proportional to the PBL height. The influence of each grid cell is calculated as a relative influence compared to the maximum value (in percent).

### 7.3.2.3 APO simulations

In order to relate the variations of atmospheric APO observed in Ivittuut with remote air-sea exchanges,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  air-sea fluxes were simulated by an ocean model driven by atmospheric reanalyses. Secondly, an atmospheric transport model is used to calculate the transport of these fluxes and simulate APO variations, allowing comparisons with Ivittuut data.

### Coupled physical-biogeochemical model

The coupled physical-biogeochemical model configuration is fully described in Koné *et al.* (2009). It relies on the Nucleus for European Modelling of the Ocean (NEMO) ocean model version 3.2, which includes the primitive equation model Océan Parallélisé (OPA, Madec, 2008), the dynamic-thermodynamic Louvain-La-Neuve sea-ice model (LIM, Fichefet & Morales Maqueda, 1997), the passive tracer module Tracer in the Ocean Paradigm (TOP), and the marine biogeochemical model PISCES (Aumont *et al.*, 2003; Aumont & Bopp, 2006). The model grid is the ORCA05 version: a non-uniform grid with horizontal resolution ranging from about  $1/5^\circ$  to the poles to  $1/2^\circ$  to the equator and 46 vertical levels from 6 m at the surface to 250 m at 5750 m depth. The bathymetry originates from the National Geophysical Data Center (2' bathymetry file ETOPO2). Representation of the advective transport of geostrophic eddies is parametrized by the Gent & McWilliams (1990) scheme.

PISCES module simulates the ocean biogeochemical fluxes. It includes 24 compartments

with two phytoplankton size classes (nanophytoplankton and diatoms) and two zooplankton size classes (microzooplankton and mesozooplankton) for the living pools. Phytoplanktonic growth is limited by the nitrate, ammonium, phosphate iron and silicate availability (Monod, 1942). A fixed C/N/P Redfield ratio is assumed (Takahashi *et al.*, 1985). The phytoplankton Chl/C ratio varies with photoadaptation (Geider *et al.*, 1998). For the nonliving pools, the semilabile dissolved organic matter and two size classes of particulate organic matter are included in the model. Annual river discharge with constant Fe/P/N/Si/C ratio is obtained from the Global Erosion Model (GEM, Ludwig *et al.*, 1996) with no seasonal variation. The iron atmospheric deposition is obtained from the Tegen & Fung (1995) database.

Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes are computed using the following equations:

$$F_{\text{CO}_2} = \alpha \cdot k \cdot \Delta p\text{CO}_2 \quad (7.5)$$

with  $\alpha$  the CO<sub>2</sub> solubility (Weiss & Price, 1980),  $p\text{CO}_2$  the CO<sub>2</sub> partial pressure between atmosphere and ocean and  $k$  the piston velocity (Wanninkhof, 1992):

$$k = (0.3 \cdot u_w^2 + \chi) \sqrt{\frac{660}{Sc}} (1 - f_{ice}) \quad (7.6)$$

where  $u_w$  is the wind speed at 10 m,  $\chi$  is an amplification term depending of sea surface temperature (SST),  $Sc$  is the CO<sub>2</sub> Schmidt number and  $f_{ice}$  is the ice fraction.

The carbon cycle is simulated using the standard protocol of the Ocean Carbon Cycle Model Intercomparison Project (OCMIP, Najjar & Orr, 1999). Simulations were spun up during 50 years with initial conditions of nitrate, phosphate, oxygen and silicate from the World Ocean Atlas (Conkright & others, 2002), and of pre-industrial DIC and Total Alkalinity (TALK) from the GLODAP database (Key *et al.*, 2004). Oceanic iron and Dissolved Organic Carbon (DOC) were obtained from the 3000 years spin-up of the model ORCA2 configuration (Aumont & Bopp, 2006).

To (i) correct the model drift due to the biogeochemical part of the Ocean General Circulation and Biogeochemistry Model (OGCBM) and (ii) quantify the anthropogenic part of the total carbon fluxes, two simulations were launched during 143 years after the 50 years spin-up: (i) a control run forced with a constant uniform pre-industrial atmospheric CO<sub>2</sub> concentration at 287 ppm and (ii) an historical simulation forced with the observed mean global atmospheric CO<sub>2</sub> concentration from 1870 to 2012.

The model is forced by surface fluxes and river runoff using the DRAKKAR Forcing Set (DFS) 4.2 and 4.4 (Brodeau *et al.*, 2010). The atmospheric dataset is extracted from the ECMWF ERA 40 reanalyses before 2001 (DFS 4.2) and ERA-interim reanalyses after 2002 (DFS 4.4), using winds at 10 m, specific humidity, solar irradiance and precipitation. Between 1870 and 1958, DFS 4.2 from years the 1958 to 2008 is looped. From 1958 to 2001, the real DFS 4.2 corresponding year is used. The resolution of the atmospheric forcing is important

for the correct simulation of mesoscale cyclones and jets which play an important role in the strength of wind-driven gyres in the North Atlantic and in the strength of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (Jung *et al.*, 2014).

### Air-sea gas exchanges estimates from NEMO simulations

For the simulation of atmospheric APO, the CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> fluxes need to be transported into the atmosphere. The CO<sub>2</sub> and total O<sub>2</sub> fluxes are directly computed by the model, whereas the N<sub>2</sub> flux needs to be estimated from the heat flux. To diagnose specifically the role of heat fluxes on air-sea exchanges, we also calculated this thermal O<sub>2</sub> flux  $F_{O_2}^{\text{therm}}$ .

The total O<sub>2</sub> fluxes  $F_{O_2}^{\text{total}}$  (calculated by the PISCES model) is composed of this thermal flux  $F_{O_2}^{\text{therm}}$  and of a component driven by the biological processes,  $F_{O_2}^{\text{phybio}}$  (Gruber *et al.*, 2001):

$$F_{O_2}^{\text{total}} = F_{O_2}^{\text{phybio}} + F_{O_2}^{\text{therm}} \quad (7.7)$$

The thermal flux is calculated using the formulation of Gruber *et al.* (2001), considering that the thermal O<sub>2</sub> flux can be estimated from the net exchange of heat  $Q$  and the temperature dependence of the oxygen solubility  $\partial[\text{O}_2^{\text{sat}}]/\partial T$  (Keeling & Peng, 1995):

$$F_{O_2}^{\text{therm}} = \frac{Q}{c_p} \frac{\partial[\text{O}_2^{\text{sat}}]}{\partial T}, \quad (7.8)$$

where  $c_p$  is the heat capacity of the seawater (Millero *et al.*, 1973). The oxygen solubility temperature dependence is given by the oxygen solubility  $\text{O}_2^{\text{sat}}$  formulation from Weiss (1970).

The N<sub>2</sub> air-sea flux is calculated using the same formulation as for the thermal O<sub>2</sub> flux, and the N<sub>2</sub><sup>sat</sup> solubility from Hamme & Emerson (2002).

### Atmospheric transport of air-sea fluxes using TM3 model

The atmospheric transport model Tracer Model version 3 (TM3) (Heimann & Körner, 2003) is an Eulerian model driven by wind fields from atmospheric reanalyses. Monthly averaged air-sea fluxes are transported and the atmospheric transport model outputs are also used on a monthly average basis. The simulation was performed over the period 1990-2012, with three years spin up from 1990-1992 (driven by the meteorological reanalyses from 1993 to 1995), and a real simulation from 1993 to 2012 driven by meteorological fields corresponding to the time of the simulation. Results are available from 1993 to 2012. The model has a uniform horizontal resolution of 4° in latitude and 5° in longitude, and 19 vertical levels. APO data from the station are extracted at the location of the station.

In order to isolate their individual contributions on APO variations, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, thermal O<sub>2</sub>, or N<sub>2</sub> fluxes ( $F_{\text{CO}_2}$ ,  $F_{O_2}^{\text{total}}$ ,  $F_{O_2}^{\text{thermal}}$  and  $F_{N_2}$ ) were transported separately.

The model is driven by meteorological fields with 6 hours time steps. The choice of the target reanalyses is not expected to have major impacts on synoptic transport and storm tracks which

are similar in ERA40 and NCEP for the North Atlantic (Trigo, 2006; Hodges *et al.*, 2011), as differences in model resolutions mostly affect subsynoptic storms. These differences could have an effect on the restitution of e.g. South Greenland tip jets. In order to isolate the sensitivity of atmospheric APO to changes in atmospheric transport, three different atmospheric transport calculations were performed, using always the same input air-sea fluxes. TM3 was nudged to NCEP (Kalnay *et al.*, 1996) or ERA (Dee *et al.*, 2011) atmospheric reanalyses from 1992 to 2012. This allows to estimate the uncertainty associated with each dataset of reanalyses. A third simulation has been performed using time-varying air-sea fluxes but always the same year (1995) of atmospheric reanalyses for the atmospheric transport. These three simulations are hereafter respectively called APO-NCEP, APO-ERA and APO-NCEP1995 simulations.

#### 7.3.2.4 Identification of seasonal cycles and inter-annual variations

For APO observations, as several datasets are available (two continuous time series and one flask sampling time serie) and analyzers precisions and accuracies are comparable, these datasets are merged into a unique time serie. The different measurements acquired at the same time are averaged to produce a single estimate.

To compare the observed and simulated APO seasonal cycle, they are calculated on their overlap period: from September 2007 to December 2012. To eliminate the influence of multi-annual trend, the time series are first detrended from their linear interpolation. Then, from January to December, a stack of the distribution of monthly averaged data of each year is constituted. Then the average and standard deviation for each month is computed from this distribution, providing an estimate of the mean seasonal cycle and the inter-annual variations.

In parallel, we use a smoothing method to isolate the seasonal cycle from the inter-annual variations and the multi-annual trend on the atmospheric APO time series (Thoning *et al.*, 1989). The observed or simulated APO time series are first fitted to a polynomial and harmonic function:

$$F(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_4 \cdot \sin(2\pi t) + a_5 \cdot \cos(2\pi t) + a_6 \cdot \sin(4\pi t) + a_7 \cdot \cos(4\pi t) \quad (7.9)$$

The harmonic terms of  $F(t)$  are used to identify the mean seasonal cycle. A combination of long and short term filters are subsequently applied to the residual to the fitted function  $F(t)$ . The short-term filter cutoff is of 667 days, whereas several values have been used for the long term filter cutoff, depending on the length of the variations analyzed (80 or 120 days). The smoothed time series are thus composed of these filtered anomalies plus the fitted function (without the influence of synoptic scale anomalies). Inter-annual anomalies to the seasonal cycle can thus be estimated from the deviation of the smoothed curve (detrended from its linear interpolation) to the average seasonal cycle. We applied this methodology to the monthly averaged outputs of modelled APO, as well as to the hourly averaged APO observations in Ivittuut.

### 7.3.3 Results

#### 7.3.3.1 Meteorological and oceanographic context of the study period

We first investigate the North Atlantic Oscillation (NAO) and Arctic Oscillation (AO) indices averaged during winter (December 21 to March 21) and summer (June 21 to September 21) from daily NCEP data (<http://ftp.cpc.ncep.noaa.gov/cwlinks/>, see Supplementary Material Table 7.2). While the mean winter NAO was positive since the 1990s, our measurement period encompasses a very negative NAO in winter 2010 (also marked by a very negative AO) as well as very positive NAO in winter 2012 and 2014. The year 1995, used for the APO-NCEP1995 simulation test, is also marked by a particularly high winter NAO. During summer, our measurement period is characterized by unusually persistent negative NAO and AO (from 2007 to 2012) and a high positive NAO in summer 2013.

There is also evidence for large variations in the North Atlantic Ocean during our sampling period. From measurements at 26°N on a mooring array between Bahamas and the Canary Islands from 2004 to 2011, McCarthy *et al.* (2012) reported a 30% reduction of the AMOC during one year, from April 2009 to March 2010, followed by a quick recovery. It was probably driven by the exceptionnally low winter NAO (Cattiaux *et al.*, 2010; Ouzeau *et al.*, 2011).

The first mode of North Atlantic sea surface temperature is documented through the index of the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO, <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/AMO/>). The AMO index has been increasing since the mid-1970s, reaching high values since the mid-2000s. Our measurement period encompasses low AMO values from mid-2008 to mid-2009 and two maxima, one during 2010 and the second in summer 2012 (Figure 7.6.d). The simulated average SST evolution from the ORCA05 simulation in the AMO calculation zone (from 0 to 60°N and from 80 to 0°W) is in good accordance with the AMO signal on the period 1993-2012, thus depicting an adequate representation of the SST variability in the model for the North Atlantic region.

#### 7.3.3.2 Observed and modelled APO time series

The observed APO time serie, smoothed curve and trend are presented on Figure 7.4. The continuous and flasks measurements present coherent evolutions and no bias (the continuous measurements from the period 2010-10-08 to 2011-05-01 were removed). The overall APO variations are the result of processes occurring at different time scales: diurnal cycle, synoptic variability, seasonal variations, inter-annual variations and multi-annual trend.

As for other parameters observed in Ivittuut, including water vapour isotopic composition (Bonne *et al.*, 2014), the diurnal cycle (not presented here) is observed only during summer season. Its amplitude is of  $\sim 14$  per meg on average, with two plateaus of high and low values respectively from 2 to 7 h UTC (0 to 5 h local time) and from 10 to 19 h UTC (8 to 17 h local time). Synoptic time scale variations are observed year-round. Synoptic variations (not presented here)

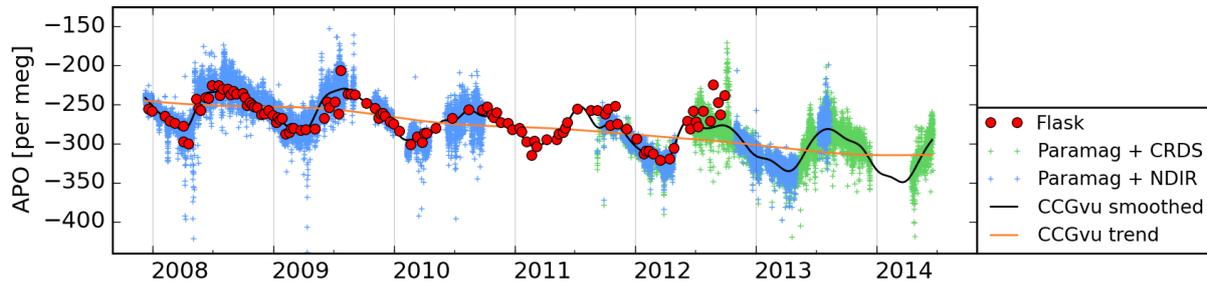


Figure 7.4: APO at Ivittuut from September 2007 to June 2014 from flasks measurements (red) and hourly averaged continuous measurements calculated with CO<sub>2</sub> NDIR measurements (blue) and WS-CRDS measurements (green); curve fitting outputs (based on hourly averaged data melted time series of all observations, short and long term filters cutoff at 80 and 667 days): smoothed curve (black) and trend (orange).

can be extracted from the smoothed curves residuals from the time series of the lower daily values (the first decile of the distribution of hourly averaged data). The short and long term filters cutoff used are of 80 and 667 days. The typical magnitude of variations, estimated from the standard deviation of the residuals, is of 11 per meg, with the strongest variations ranging from -116 to +61 per meg.

The curve fitting method based on the hourly averaged data also gives an estimate of the multi-annual trend of  $-11.9 \pm 0.1$  per meg/y on the period 2007-2014, slighter larger than the trend derived for 2000-2010 from observations in Alert, La Jolla and Cape Grim ( $-10.4 \pm 0.5$  perm meg/y, Keeling & Manning, 2014).

The simulated multi-annual trends are not comparable to observations, as the anthropogenic CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> fluxes are not taken into account. The time resolution of the APO outputs does not give access to the synoptic or diurnal variability. We therefore focus on the seasonal cycle and the inter-annual anomalies (deviations from the mean seasonal cycle).

### 7.3.3.3 Average APO seasonal cycle

Figure 7.5 presents the average seasonal cycle estimated from the stack of monthly averaged values (solid lines) and from the curve fitting method (dashed lines, with 80 days short term filter cutoff) for the observations and the model, on their overlap period (September 2007 to December 2012). The standard deviations (shaded areas) are computed from the dispersion of the stacked monthly averaged data.

Model results are reported for the three atmospheric transport tests (APO-NCEP, APO-ERA and APO-NCEP1995). This comparison shows very consistent results obtained from fitting method and from the monthly averaged values. The magnitude of the average seasonal cycle is estimated from the average of the amplitude of the signal calculated for each year from monthly data (not shown), and reaches  $58 \pm 4$  per meg for the observations. For the simulations, it depends on the atmospheric reanalyses used for transport:  $66 \pm 3$  per meg for APO-NCEP,  $59 \pm 4$  per meg

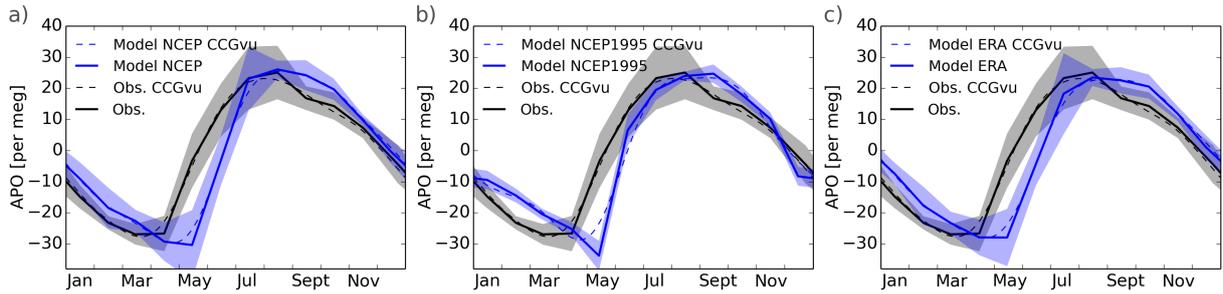


Figure 7.5: APO average seasonal cycle computed on the Septembre 2007 to December 2012 period, using monthly averaged data (plain curves) with inter-annual standard deviation (color) and using the curve fitting method (dotted curves), for observations (black) and for three atmospheric transport tests (blue): (a) APO-NCEP, (b) APO-NCEP1995, (c) APO-ERA.

for APO-NCEP1995 and  $62 \pm 5$  per meg for APO-ERA. From year to year, the exact timing of minima and maxima is variable. As a result, the mean seasonal amplitude estimated from the stack of monthly averaged data is smaller: 52 per meg in the observations, 56 per meg in APO-NCEP and 51 per meg in APO-ERA. The standard deviation calculated from the stack of monthly averaged data (usually around 5 per meg) is enhanced in July and August when it reaches 10 per meg. Comparable standard deviations (around 5 per meg) are displayed by around simulation during winter (from APO-NCEP and APO-ERA), but the period of high variability is simulated earlier than observed, between May and July. Simulated standard deviations are smaller in late summer and autumn. The observed amplitude in Ivittuut is very similar to the mean seasonal amplitude of  $52 \pm 3$  per meg recently observed in Ny-Ålesund (2001-2009) (Ishidoya *et al.*, 2012b) and in-between other northern latitude sites like Cold Bay, Alaska (August 1995 to July 1996) and Alert, Canada (April 1991 to May 1996), presented in Keeling *et al.* (1998). The differences in these amplitudes likely arise from (i) the proximity of the stations to the oceans (as the APO seasonal variations are linked to air-sea fluxes and are attenuated over continents) (ii) the different latitudes of the stations (as the APO seasonal cycle is dominated by air-sea fluxes occurring above  $30^\circ$  in latitude in both hemispheres, leading to increasing amplitude with latitude). From the comparison with the simulations, we conclude that APO-NCEP produces slightly larger seasonal amplitudes, when compared to APO-ERA, and that the APO-ERA amplitude is consistent with the observed range, especially when considering the estimated year-to-year standard deviation.

The phase of the simulated and observed seasonal cycles is investigated from monthly averaged data. The timing of observed APO maximum and minimum is similar to Ny-Ålesund and Alert and delayed of one month compared to Cold Bay (Ishidoya *et al.*, 2012b; Keeling *et al.*, 1998). The minimum, observed in March, is simulated in May, and the fast spring APO increase is therefore delayed by one month in the simulation. The seasonal minimum of APO is observed at the end of winter or the beginning of spring, before the increase of oceanic produc-

tivity, related to spring APO increase. Simulations correctly capture the timing of the summer maximum in August but produce a long-lasting summer plateau and autumnal APO decrease is delayed. Model results are not sensitive to the choice of atmospheric reanalyses for transport calculations (ERA or NCEP), suggesting that the lag may arise from air-sea fluxes.

The shape and amplitude of the APO-NCEP1995 simulation are similar to the APO-NCEP and APO-ERA simulations. The main difference between APO-NCEP1995 and the other simulations is the greatly reduced inter-annual variability ( $\sim 3$  per meg standard deviation throughout the year). This demonstrates that part of the inter-annual variability of the APO signal can be attributed to the atmospheric transport. The larger inter-annual variability simulated in spring for APO-NCEP and APO-ERA simulations is not present in the APO-NCEP1995 simulation. The timing of the spring APO increase could thus be strongly affected by atmospheric transport.

### 7.3.3.4 Inter-annual APO variability

#### Observations (2007-2014) and comparison with simulations

Figure 7.6.a presents the smoothed and detrended inter-annual APO observations from September 2007 to June 2014, as well as APO-NCEP and APO-ERA simulations available up to 2013. Again, the two APO simulations show very similar patterns, despite small differences in the summer maximal and winter minimal values, and they both underestimate the magnitude of inter-annual variations.

We now investigate the APO residuals, calculated as the difference between the smoothed time series and the average seasonal cycle (Figure 7.6.c). Significant inter-annual variations are identified when they are larger than one standard deviation.

The observations depict a positive APO anomaly during all the year 2009, with a maximum corresponding to an advanced APO spring increase, and significant values in summer. A short-lived anomaly is also identified in spring 2012 and possibly in spring 2014 (but these 2014 data have not yet been validated against flask measurements), reflecting an earlier spring APO increase compared to the average seasonal cycle. The data depict a strong APO negative anomaly during summer 2010, and a minor negative anomaly in summer 2012. These two negative summer anomalies coincide with remarkable AMO maxima (Figure 7.6.d). On the multi-annual scale, the observed anomaly is on average positive in 2008-2009 (+3.7 per meg on this period) and negative in 2010-2011 (-2.2 per meg).

We now compare these observations with the simulations (Figure 7.6.a,c and Supplementary Material Table 7.3). This is of course limited by the fact that all simulations underestimate inter-annual variations. The observed 2009 positive APO anomaly is captured by the APO-NCEP and APO-ERA simulations, but only during summer, whereas the early spring anomaly is not simulated; it is not seen in the APO-NCEP1995 simulation (Supplementary Material Table 7.3). This finding suggests that this 2009 anomaly is driven by atmospheric transport. None of the other large observed seasonal or annual anomalies are simulated. Simulations systematically

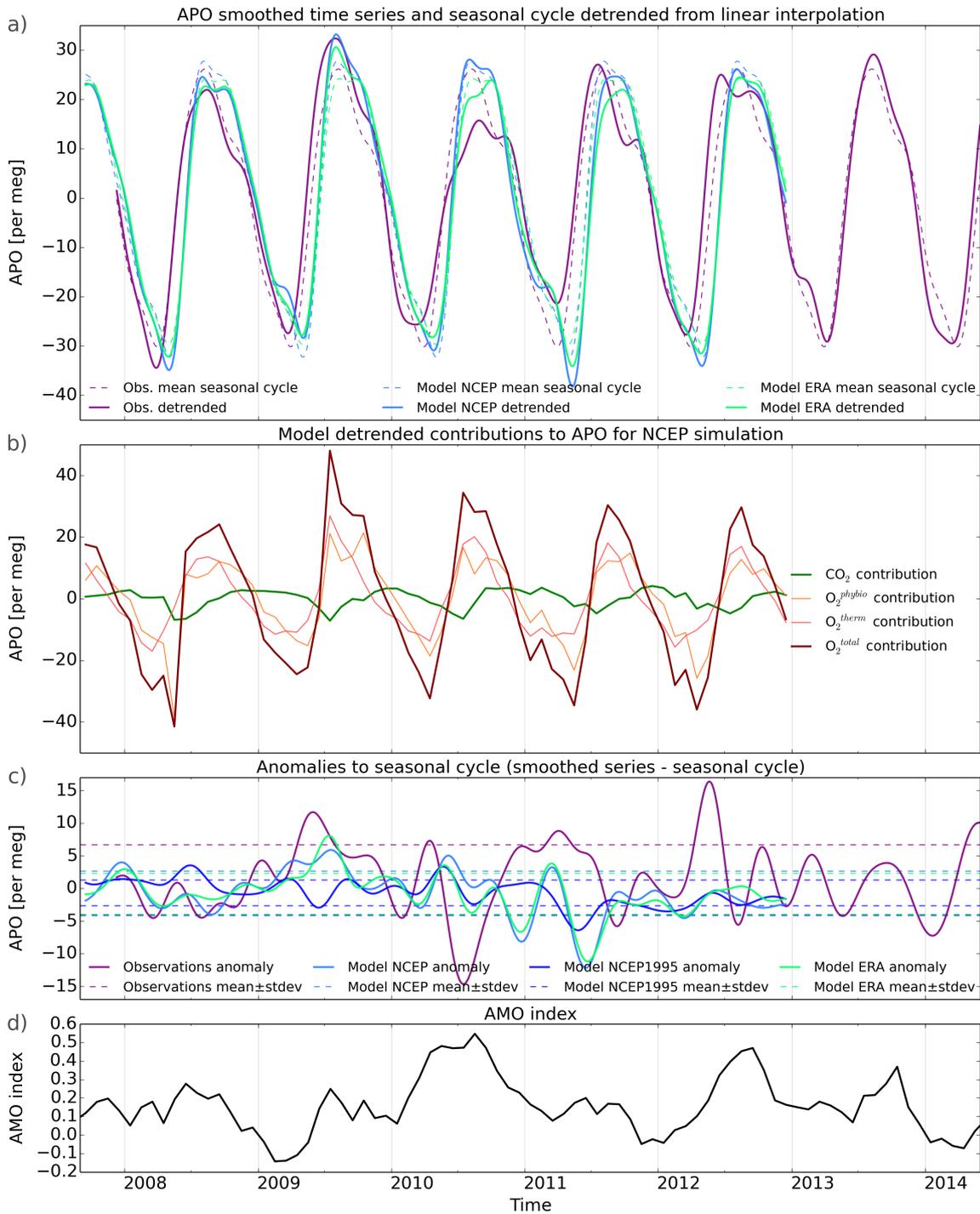


Figure 7.6: Time series from September 2007 to June 2014: a) Smoothed APO (plain curves) and APO seasonal cycles (dotted curves) detrended from a linear interpolation on the time serie, for observations (purple), APO-NCEP simulation (blue) and APO-ERA simulation (green). b) Detrended separated contributions on APO of air-sea fluxes of CO<sub>2</sub> (blue), thermal O<sub>2</sub> (red), physical-biological O<sub>2</sub> (orange), total O<sub>2</sub> (thermal+biological) (brown) and N<sub>2</sub> (black). c) APO anomalies (difference between smoothed curves and seasonal cycles) for observations (plain purple curve), APO-NCEP simulation (plain blue curve), APO-NCEP1995 (blue dotted curve) and APO-ERA simulation (plain green curve). d) Monthly AMO index.

underestimate the variability of winter minima; both APO-NCEP and APO-ERA produce a very low APO during winters 2008 and 2011, a feature which is not consistent with our observations. However, all the simulations produce average positive anomalies in 2008-2009, albeit with a too weak magnitude (0.7, 0.3 and 0.8 per meg for APO-NCEP, APO-NCEP1995 and APO-ERA simulations respectively, compared to +3.7 per meg for the observations) and average negative anomalies in 2010-2011, close to the observed signals (-1.8, -1.2 and -2.3 per meg for APO-NCEP, APO-NCEP1995 and APO-ERA simulations respectively, compared to -2.2 per meg for the observations).

This comparison challenges the ability of models to capture the processes driving the inter-annual variability of winter APO, and shows that they capture albeit with an underestimated magnitude one large summer anomaly (2009) and multi-year mean levels (2008-2009 versus 2010-2011).

### **Simulations on the period 1993-2012**

Here, we compare the variability of the different APO simulations during the recent years with earlier variations from 1993 to 2012 (Figure 7.7.a).

Over 20 years, all simulations (APO-NCEP, APO-ERA and APO-NCEP1995) depict multi-year evolutions of APO detrended anomalies from the seasonal cycle: the anomaly signals are stable from 1993 to 2001, followed by a  $\sim 5$  per meg increase between 2002 and 2004, and a gradual  $\sim 5$  per meg decrease between 2005 and 2012. This behaviour shows variations of the rate of the multi-annual APO decrease and is similar to the 2-5 years inter-annual variations observed by Hamme & Keeling (2008) on an hemispheric scale, associated with variability in ocean ventilation. Here, no simple similarity is seen between AMO trends and the simulated APO on this time scale. For instance, the AMO is increasing from 1993 to 2006, but there is no such long term trend in the simulated APO.

We can also compare the recent year-to-year anomalies with earlier simulated ones. For instance, the high APO anomaly simulated during summer 2010 is reached at numerous times and is therefore not unusual. The strongest anomalies are simulated in 1998 (strong positive APO anomaly, during a strong El Niño year marked by a high AMO index) and in 2000 (strong negative APO anomaly, during a La Niña year and an AMO weak minimum). Again, trends obtained from the APO-NCEP and APO-ERA simulations are very similar, but significant differences emerge for the magnitude of the year-to-year variations. The most robust feature between the three atmospheric transport tests for inter-annual anomalies on a few months time scale are negative anomalies in 1993, 2000 and 2011. The common signal for the different atmospheric simulations would charge the ocean for these variations. However, the realism of these anomalies can be challenged because the simulated 2011 negative anomaly is not seen in our observations. On the other hand, several anomalies appearing in the APO-NCEP and APO-ERA simulations are not present in the APO-NCEP1995 simulation (negative anomalies in 1996, 2003 or 2010 and positive anomalies in 1998 and 2009). This suggests that such events

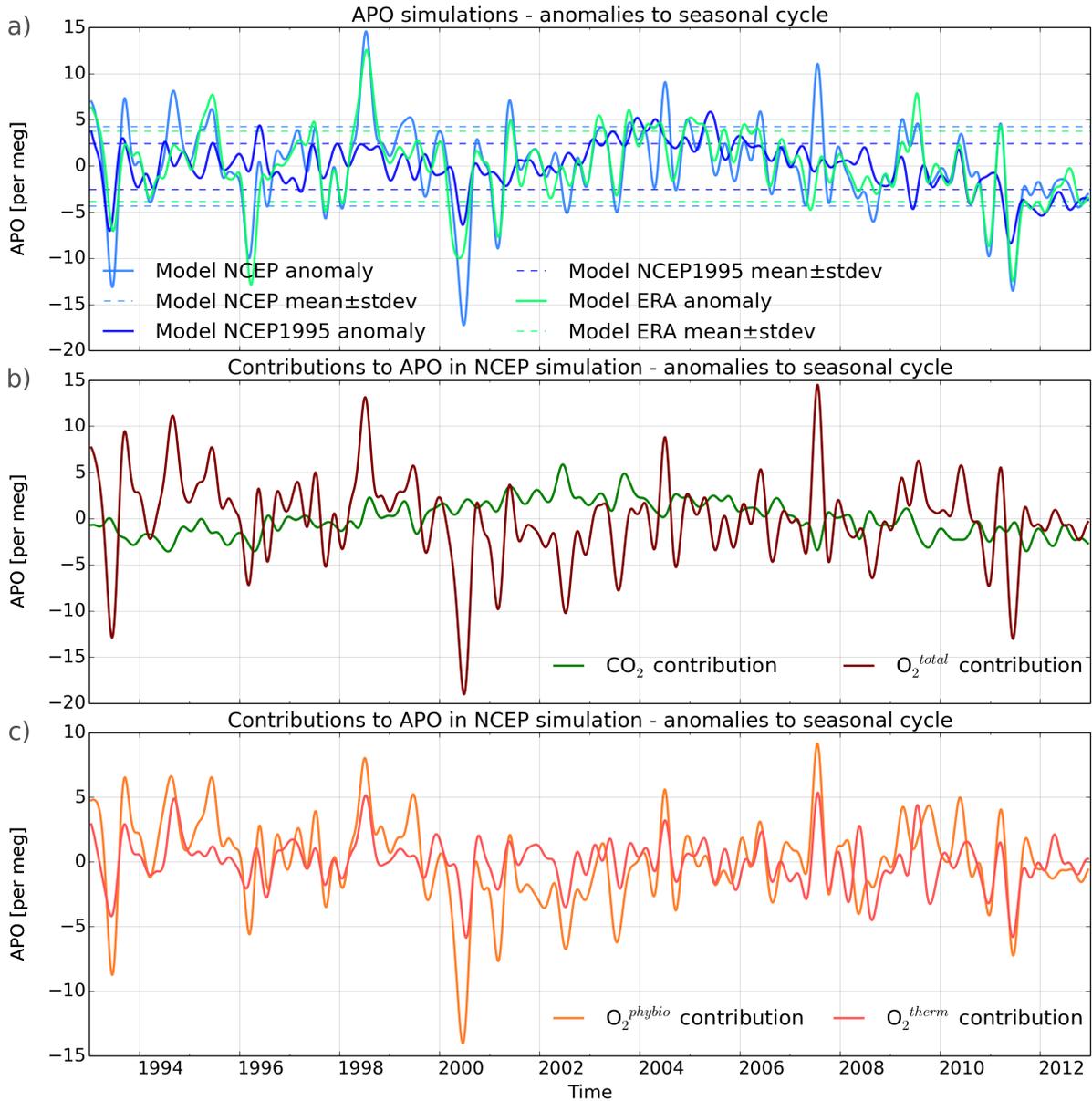


Figure 7.7: Time series from 1993 to 2012 of (a) APO anomalies to seasonal cycle for NCEP, NCEP1995 and ERA simulations, (b)  $F_{O_2}^{total}$  and  $F_{CO_2}$  contributions to APO anomalies to seasonal cycle in NCEP simulation, (c)  $F_{O_2}^{therm}$  and  $F_{phybio}$  contributions to APO anomalies to seasonal cycle in NCEP simulation.

arise from the variability of the atmospheric transport rather than from the variability of air-sea fluxes. Some events also show significant differences between APO-NCEP and APO-ERA simulations of 5 to 10 per meg (e.g. in 1994, 1996, 2004 or 2007), and could also rather be attributed to atmospheric transport changes.

### 7.3.4 Discussion

The comparison between the simulations and observations has evidenced a few features which are correctly simulated, such as the amplitude of the seasonal cycle, one high APO event (associated with atmospheric circulation effects), and multi-annual patterns. It has also identified several model-data mismatches. These results call for further investigations of the processes controlling the Ivittuut APO variations. Here, we use atmospheric back-trajectory calculations to diagnose atmospheric transport effects and the station footprint. We then use sensitivity tests and diagnoses performed with the ocean model and the atmospheric transport, in order to better understand the ocean processes driving APO calculations.

#### 7.3.4.1 Atmospheric transport effects

##### Impact of atmospheric transport on APO

The strongly reduced inter-annual variations in APO-NCEP1995 simulation compared with APO-NCEP and APO-ERA simulations demonstrate the importance of atmospheric transport, which can not be neglected compared to the oceanic influence on Ivittuut APO variations.

To evaluate the relative impact of atmosphere and ocean on APO in the model, we calculated the correlation coefficient of daily averaged APO anomaly signal from APO-NCEP and APO-NCEP1995, excluding year 1995:  $R^2 = 0.23$  (for 6904 values). Thus about 23% of APO variability can be attributed to oceanic variability, and 77% to atmospheric variability. However, the relative importance of atmospheric versus oceanic processes depends on the considered timescale of APO variations, with a larger weight of atmospheric processes at submonthly scales, and, vice versa, a larger weight of ocean processes for multi-year variations. This evaluation is also only valid for the oceanic model, which might underestimate oceanic variability compared to the real situation (as the observed APO variability is larger than simulated).

##### Air masses potential influence areas

The averaged climatological footprint is calculated from the 1993 to 2013 back-trajectories, for air masses arriving to Ivittuut (Figure 7.8). With such long term averaging, the climatological maximum footprint will be concentrated around the back-trajectories arrival site, where of all individual back-trajectories converge despite their different origins. This analysis depicts the predominant influence of western and eastern South Greenland areas, along with a strong influence from the Labrador Sea, Davis Strait, Baffin Bay and Irminger Sea regions. We know from the analysis of individual events associated with the variability of surface water vapour stable

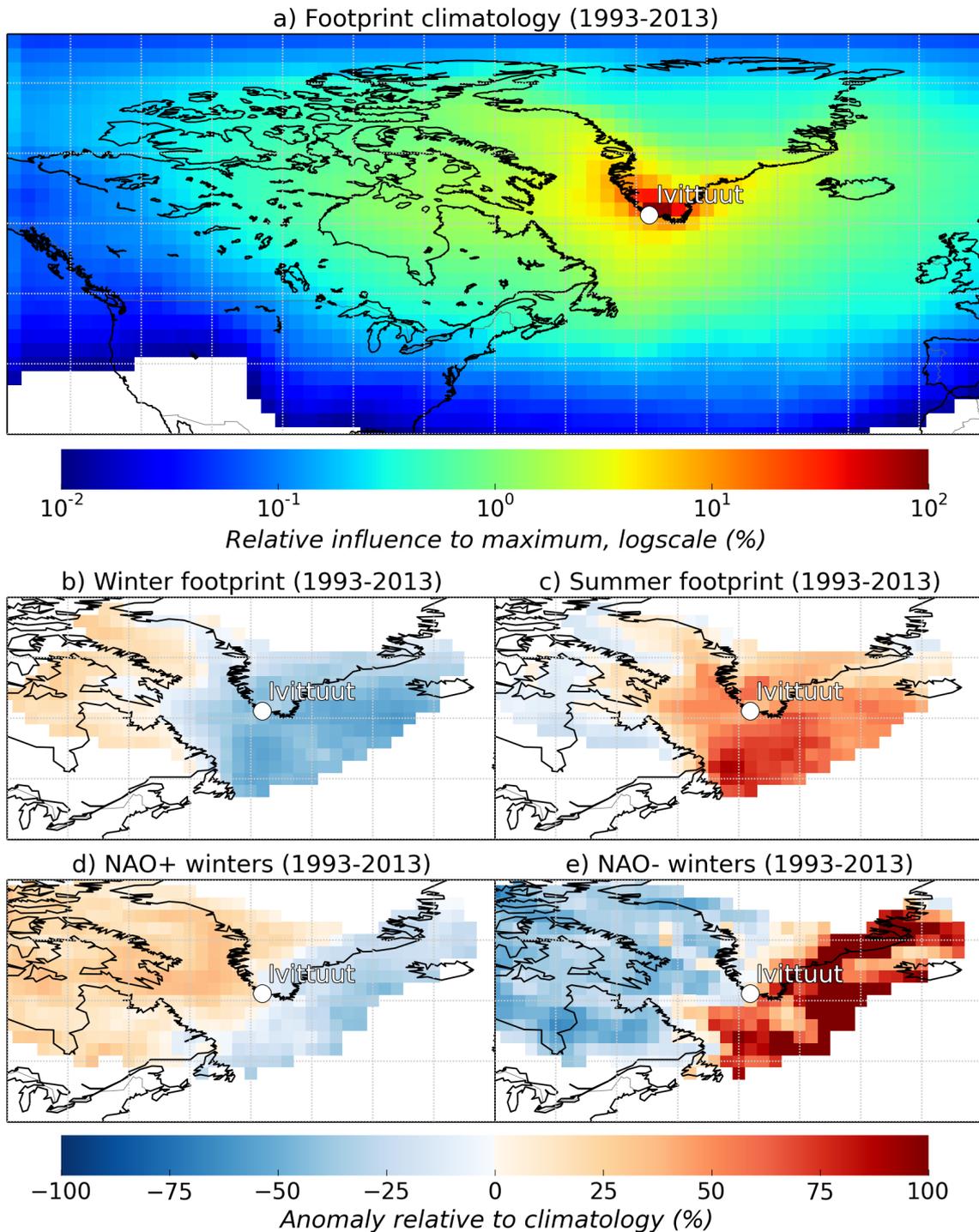


Figure 7.8: (a) Climatological footprint relative to maximum values over the grid, for air masses arriving in Ivittuut, between 1993 and 2013 (the color scale is logarithmic). Anomalies relative to climatology for (b) winter (from December 21 to March 21) and (c) summer (from June 21 to September 21). Average winter footprint anomalies compared to climatology for (d) strong NAO+ (NAO index above 0.4) and (e) strong NAO- (NAO index under -0.4), between 1993 and 2013.

isotopes that Ivittuut also receives air masses associated with storms formed in the Irminger Sea Bonne *et al.* (2014) and, exceptionally, air masses from the subtropics.

The footprint seasonality reflects seasonal contrasts in average wind patterns in this region. The summer footprint depicts enhanced local influences, with relatively larger contributions from South Greenland and the Labrador and Irminger Seas (Figure 7.8.c). Reduced summer wind speeds increase the particles residence time in each grid cell and therefore increase the nearby footprint. Over the summer footprint region, the O<sub>2</sub> air-sea fluxes are relatively homogeneous and characterized by an ocean outgasing. However, the ocean simulation predicts high O<sub>2</sub> outgasing in the Hudson Bay in June and July. Even if the average footprint is relatively low in this region, this might influence APO, in case of particular atmospheric transport situation. Summer CO<sub>2</sub> air-sea exchanges are characterized by an oceanic uptake in the region surrounding South Greenland coasts, up to 50°N. Air masses influenced by oceanic region further south might on the contrary be influenced by a low oceanic CO<sub>2</sub> release. The winter footprint depicts stronger influences from westerly originating air masses (Baffin Bay, Canadian Baffin Island and Hudson Bay, see Figure 7.8.b). However, the air-sea fluxes of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are low in this region during the summer due to the presence of sea-ice in Baffin Bay.

Anomalies were calculated for each 1°x1° grid cell with significant climatological footprint (where the grid cell value is at least 1% of the maximum footprint value of the climatology). We focus on year 1995 (used for one APO simulation atmospheric transport) and the period where APO observations and simulations are available. Winter and summer footprint anomalies can also be calculated for each year winter and summer, by comparison to the climatology (Supplementary Material Figure 7.10). This calculation emphasizes the large inter-annual footprint variations. We first investigate the situation for 1995, as this year is used for one APO transport simulation. A strong anomaly of potential influence zones occurs during winter 1995 (Supplementary Material Figure 7.10), with enhanced influence of the Davis Strait and Baffin Bay areas (up to ~+80%), and reduced influence of the North Atlantic, and particularly of the Labrador and Irminger Seas, with almost no influence from the areas south of Greenland. We therefore understand that the APO-NCEP1995 simulation will be poorly sensitive to oceanic variations occurring south of Greenland in winter. By contrast, no major footprint anomaly is identified for summer 1995.

From 2008 to 2013, the strongest footprint inter-annual variations occur in winter (Supplementary Material Figure 7.10). Enhanced contributions from westerly originating air masses are calculated in winters 2008 and 2012, while winter 2009 shows an enhanced inflow of air masses originating from the north, and winter 2010 shows a high influence of the Irminger Sea area. For summer, we note a stronger potential influence of the Baffin Bay in summer 2009, and a stronger potential influence of the Irminger Sea in summer 2010.

The main observed APO variation which is well resolved by the model is the summer 2009 APO increase. In this case, the atmospheric transport depicts an enhanced influence of the

Baffin Bay area, where  $O_2$  is released later in summer than over the rest of North Atlantic, after sea-ice melt (see next section).

The winter footprint variability is related to inter-annual variations of the NAO, which has a strong influence on regional circulation and Greenland climate (Ortega *et al.*, 2014). Indeed, winters with positive NAO (1995, 2008 2012) show a significant pattern of primarily westerly influence (David Strait, Baffin Bay and NE Canada), whereas winters with a negative NAO (e.g. 2009) show an enhanced easterly influence (Irminger and Labrador Seas). Winters with high or low NAO indexes show different footprints. The average anomaly of winter footprint for years with NOA indexes above 0.4 or under -0.4 are presented on Figure 7.8.d,e. A clear predominance of influences from north-western regions are seen for positive NAO winters, and oppositely from south-eastern regions for negative NAO winters. In both situations, APO should be strongly influenced by local  $CO_2$  and  $O_2$  absorption by the ocean during the winter in the Labrador and Irminger Seas, but the region of active fluxes should be more limited in the positive NAO cases, due to the presence of sea-ice over Baffin Bay. Strong  $CO_2$  absorption is also predicted by the ORCA05 simulation at the sea-ice margin, which might strongly influence APO at Ivittuut.

In conclusion, atmospheric transport effects appear limited during summer, where the footprint suggests a dominant impact of nearby air-sea exchanges. In contrast, the winter atmospheric transport effect strongly modulates the source areas. It is therefore expected that, during winters with positive NAO, Ivittuut should in fact be only weakly sensitive to air-sea exchanges in the North Atlantic due to a dominant footprint in sea ice covered areas. By contrast, this region should be dominant during winters with negative NAO. The NAO is expected to have multiple effects, through the atmospheric transport of APO to the station, but also through its impact on air-sea fluxes.

#### 7.3.4.2 Influences of the oceanic processes

The model framework can be used to investigate the individual contributions of  $F_{CO_2}$ ,  $F_{O_2}^{total}$ ,  $F_{O_2}^{therm}$ ,  $F_{O_2}^{phybio}$  and  $F_{N_2}$  to APO variations. For this purpose, we use the APO-NCEP simulation, from 1993 to 2012. Detrended contributions are presented for the period 2007-2012 on Figure 7.6.b, allowing to analyse the components of the mean seasonal cycle. Both  $F_{O_2}^{therm}$  and  $F_{O_2}^{phybio}$  are responsible of the simulated spring APO increase, while the late summer spikes are rather linked with both contributions of  $F_{O_2}^{phybio}$  and  $F_{CO_2}$ . Individual APO contributions inter-annual anomalies are presented on Figure 7.7b,c. The contribution of  $F_{N_2}$  is neglectible and not presented.

$F_{CO_2}$  inter-annual variability has a low contribution on inter-annual APO variations lasting for time scales of a few months compared to  $F_{O_2}^{total}$  contribution which are dominant at this time scale. The individual contributions of thermal and biological-physical  $O_2$  fluxes generally affect APO in the same direction at this time scale (Figure 7.7b,c), but the amplitude of thermally induced variations are slightly smaller. However, the variations of the contribution of  $F_{CO_2}$

are not neglectible on multi-year time scales. The main contributor to the APO inter-annual variations at multi-year time scale, produced by the three model versions (Figure 7.7a), is  $F_{\text{CO}_2}$ , modulated by variations of  $F_{\text{O}_2}^{\text{total}}$ . Based on the individual contributions of thermal and biological-physical  $\text{O}_2$  fluxes (see Figure 7.7b,c), these slow changes can not be attributed to changes of the thermal  $\text{O}_2$  fluxes, whereas the physical-biological  $\text{O}_2$  fluxes show significant changes at this time scale. This is probably related with the inter-annual variabilities at time scales of 2 to 5 years revealed by Hamme & Keeling (2008) on an hemispheric scale, and also attributed to changes of air-sea fluxes.

On the observations period (Figure 7.6.a), APO-NCEP and APO-ERA simulations depict a strong APO positive anomaly in summer 2009, in accordance with the observations. The simulation of individual contributions shows that this APO increase is due to the contribution of  $F_{\text{O}_2}^{\text{total}}$ : a short increase in  $F_{\text{O}_2}^{\text{therm}}$  contribution on which a long lasting increase of  $F_{\text{O}_2}^{\text{phybio}}$  contribution is superimposed (Figure 7.7b,c). This does not correspond to a particular AMO phase.

Between 1993 and 2012, three periods of important APO anomalies are simulated by all three versions of the atmospheric transport, in 1993, 2000 and 2011 (Figure 7.7a). The relative contributions attribute these variations to  $F_{\text{O}_2}^{\text{total}}$  contribution, with significant variations of both  $F_{\text{O}_2}^{\text{therm}}$  and  $F_{\text{O}_2}^{\text{phybio}}$  (Figure 7.7b,c). These three anomalies correspond to delays of the spring increase of APO, compared to climatology. The oceanic parameters (not presented here) depict negative anomalies of the  $\text{O}_2$  flux from ocean to atmosphere and deeper Mixed Layer Depth (MLD). It is thus possible that these observed APO anomalies, during time scales on the order of one month are associated with local changes of the ocean MLD. These oceanic variations occur either in March or April and either in the Labrador Sea alone (with local but intense anomalies for 1993 and 2000) or distributed over a large part of the North Atlantic ocean (with lower anomalies, for year 2011).

The ocean simulation is also used to evaluate the spatial and temporal distribution of air-sea exchanges and ocean MLD. During winter (November to February), North Atlantic Ocean acts as an  $\text{O}_2$  sink, and oppositely as an  $\text{O}_2$  source in summer (April to August). The location of the source or sink is very variable during the intermediate seasons. This shift from winter oceanic  $\text{O}_2$  sink to summer oceanic  $\text{O}_2$  source explains the hemispheric APO seasonal cycle. In winter, the strongest  $\text{O}_2$  sinks are located (i) in the Irminger and Labrador Seas, surrounding the South Greenland coasts and (ii) in the Gulf Stream/North Atlantic drift zone, extending from the eastern canadian coasts to Ireland and Iceland. This intense  $\text{O}_2$  sink in the Irminger and Labrador Seas is associated to very deep MLD during winter in the region. During winter, the zone of most active  $\text{O}_2$  sources progressively move northward from April to July. The location of the most active winter and summer sinks and sources of  $\text{O}_2$  explains that Keeling *et al.* (1998) simulates a maximum of APO seasonal cycle amplitude situated south of Iceland for the North Atlantic region.

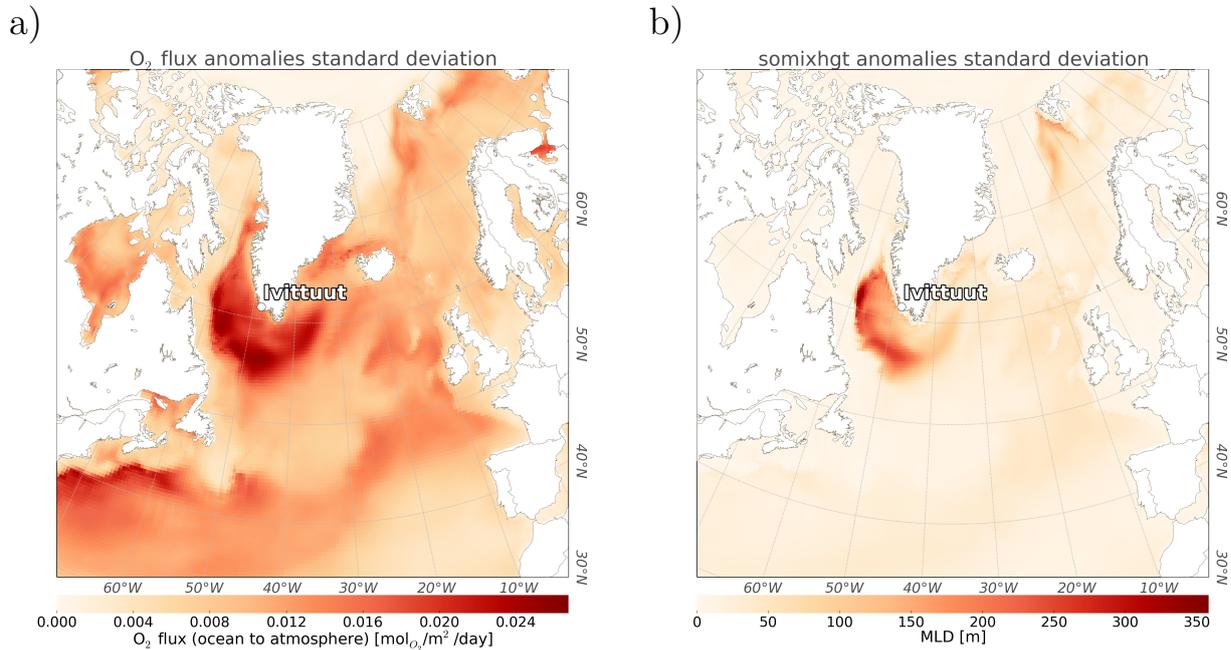


Figure 7.9: Map of standard deviation of monthly anomalies compared to monthly climatological values, of O<sub>2</sub> fluxes (a) and of ocean mixed layer depth (b), from NEMO-PISCES ORCA05 simulation.

From the model, we also map the spatial distribution of the inter-annual variability of air-sea O<sub>2</sub> flux and ocean MLD. This inter-annual variability is estimated from the standard deviation of their 1993-2012 monthly anomalies (the deviation between monthly values and the climatological average of the same months). The dominant zones of intense O<sub>2</sub> flux inter-annual variability are also the dominant winter sink zones (the Irminger and Labrador Seas and the Gulf Stream/North Atlantic drift zone, see Figure 7.9.a,b).

The strong O<sub>2</sub> flux inter-annual variability over the Irminger and Labrador Seas is associated with a high standard deviations of the ocean MLD (up to 350 m in the Labrador Sea, see Figure 7.9.b), which is sensitive to winter atmospheric circulation (Pickart *et al.*, 2008). Indeed, the maximum inter-annual variability of this O<sub>2</sub> flux occurs from December to April, peaking in February and March (up to 0.08 mol<sub>O<sub>2</sub></sub>/m<sup>2</sup>/day, see Figure 7.9.a). In the Gulf Stream/North Atlantic drift zone, the inter-annual O<sub>2</sub> flux variability increases from September to March, also reaching up to 0.08 mol<sub>O<sub>2</sub></sub>/m<sup>2</sup>/day, but the variability of the ocean MLD is very small.

In these two sectors, winter (when the ocean is absorbing O<sub>2</sub>) is the period of high inter-annual variability. Between April and May (when the ocean starts releasing O<sub>2</sub> due to the increase in biological production, during a period with usually low MLD values), the inter-annual variability is progressively lowered. These regions could thus have a strong impact on the APO inter-annual variability, especially on the winter minimum values and thus on the seasonal amplitude (e.g. atmospheric APO values should be lowered if winter O<sub>2</sub> oceanic absorption

increases), as well as on the timing of the spring APO increase.

During the 2007-2012 period, the simulated evolution of the winter MLD and SST in the region south of Greenland (from 60 to 40°W and 55 to 65°N) depicts deeper MLD during winters 2008, 2009 and 2012, and shallower MLD associated with higher SST during winters 2010 and 2011 (see winter MLD values in Supplementary Material Table 7.4). In 2008 winter, ocean convection in Labrador and Irminger Seas is known to have been very strong (Våge *et al.*, 2009), and convection remained significant during 2009. During 2010 and 2011 winters, convection was on the contrary very low. These variations of the winter deep convection are partly associated with atmospheric circulation (very positive winter NAO in 2008 and 2012 and very negative NAO in 2010) with a contribution of ocean preconditioning (see Section 7.3.1). Enhanced deep convection in winter should normally bring higher O<sub>2</sub> absorption in winter, followed by an enhanced production during spring and summer, due to the supply of nutrients. Thus, the APO amplitude should be higher when the convection is intense during winter. The model depicts in the same area south of Greenland, a significantly reduced winter O<sub>2</sub> ocean absorption in 2010 and 2011 (Supplementary Material Figure 7.11), in accordance with shallower conditions, but the following summer O<sub>2</sub> oceanic release is weakly affected by the winter conditions. The periods of deeper winter MLD (2008, 2009 and 2012) show stronger O<sub>2</sub> oceanic absorption. These winters are followed by a faster spring shift from O<sub>2</sub> absorbing to O<sub>2</sub> releasing phases. Thus, in the model, the winter and spring O<sub>2</sub> air sea fluxes are affected by the winter deep convection, this last being sensitive to atmospheric convection and ocean preconditioning.

In the APO observations, the observed changes in seasonal amplitudes are coherent with the changes in convection, with minimal seasonal amplitude in 2010 and 2011 (Supplementary Material Table 7.3), but there are no direct relation between the seasonal amplitude and the strength of the winter deep convection. The model does not reflect any link between the seasonal amplitude and the winter deep convection. The variations of O<sub>2</sub> air-sea fluxes from the region south of Greenland are thus not directly reflected in the simulated APO values at Ivittuut. No simple relation has been evidenced with O<sub>2</sub> air-sea fluxes from other regions: North Atlantic, Northern Hemisphere, Pacific Ocean between 30 and 60°N or between 0 and 30°N (not presented here). The variations of the atmospheric sampling strongly modulate the APO values and thus mask the oceanic signal. It is also possible that the oceanic variations are underestimated in the model.

### 7.3.5 Conclusions

In this paper, we compare atmospheric APO surface observations and APO simulations derived from air-sea exchanges of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> transported into the atmosphere, regarding the seasonal cycle and the inter-annual variations in Southern Greenland. The air-sea exchanges are extracted from an ocean biogeochemical model nudged to atmospheric reanalyses. The atmospheric transport has been performed using three versions of atmospheric datasets in order

to estimate the influence of atmospheric variations on APO variations.

Altogether, the simulations depict good reproduction of the average amplitude of the APO seasonal cycle, but with one to two months delay compared to the observations. The inter-annual variability is typically lower in the model than in the observations. Two types of inter-annual variabilities can be identified. First, slow APO changes are revealed at multi-year time scales. From the simulations, the contribution of CO<sub>2</sub> fluxes changes is predominant for the APO changes at this time scale, but the APO signal is also modulated by significant changes of the O<sub>2</sub> fluxes (mainly dominated by the physical-biological component of the O<sub>2</sub> fluxes, with low influence of the thermal O<sub>2</sub> fluxes). As revealed by observations from Hamme & Keeling (2008), inter-annual variabilities at this time scale occur on an hemispheric spatial scale and are attributed to changes in the air-sea fluxes. Second, faster inter-annual anomalies to the seasonal cycle are depicted with typical lengths of a few months. The simulations show a strong influence of O<sub>2</sub> fluxes (both attributed to thermal and physical-biological O<sub>2</sub> fluxes) for the APO variations at this time scale, and a very low influence of CO<sub>2</sub> fluxes variations.

When considering the multi-year variations of APO, we see similar patterns in the observations and the model on the overlap period, with an underestimated positive anomaly on the 2008-2009 period, but a similar negative anomaly on the 2010-2012 period. This period is too small for a real model validation. These APO variations are probably large scale signals dominated by ocean processes, as the different atmospheric simulations show similar results at this time scale. Long term observations would be useful to really investigate the capacity of models to reproduce the mechanisms linked to air-sea exchanges at this time scale.

Contrary to multi-year APO variations, the fast changes of APO are not necessarily reproduced by the models, which might indicate errors in the simulated oceanic changes. These variations are mostly due to atmospheric transport changes, as different patterns are obtained by the different atmospheric transport simulations. The low resolution of the atmospheric transport model may also be incriminated for the simulations mismatches of this time scale. This atmospheric sensitivity complicates the direct interpretation of APO variations in terms of variations of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> air-sea fluxes. From the model-data comparison, only the summer 2009 APO increase is correctly simulated by the models. For this event, the simulated variations are dependant of atmospheric transport but this mainly affects the O<sub>2</sub> air-sea fluxes contribution.

The ocean model suggests that inter-annual variations of the O<sub>2</sub> fluxes are important in the Labrador and Irminger Seas. Atmospheric observations in Southern Greenland are thus ideally situated to document these variations. In the model, these variations are associated with changes in the deep convection coherent with observed variations of regional deep convection (e.g. Våge *et al.*, 2009; de Jong *et al.*, 2012). However, the impact of the atmospheric transport variations overlaps this oceanic signal in the observed and simulated atmospheric APO in Southern Greenland. At this time scale, the changes in atmospheric transport could also affect APO through anthropic burning emissions, if regions of large emissions are sampled. These emissions were not

taken into account in our simulations.

The variability of atmospheric transport (representing  $\sim 77\%$  of APO interannual variability estimated from daily anomalies) should be taken into account for all studies evaluating the APO seasonal cycle and inter-annual variability. In order to gain information on the ocean processes from the APO observations, both oceanic and atmospheric variations must be considered simultaneously. Inverse modelling of atmospheric APO could be useful to evaluate the errors of the ocean model concerning the  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  fluxes. More information could probably be exploited with atmospheric transport simulations at higher time resolution, allowing interpretation of variations at synoptic time scale, without averaging the information over large regions.

### 7.3.6 Acknowledgments

Ivittuut station is funded by IPEV, ICOS, CARBOOCEAN project and ANR CEPS Green Greenland project (grant no. ANR-10-CEPL-0008) and operated by LSCE, France, with support from Grønland Kommando GLK and Sermersooq Kummuneqarfik. We greatly acknowledge LSCE RAMCES team members for the  $\text{CO}_2$  data processing tools, flask analyses and technical support, as well as MPI-Jena for furnishing  $\text{O}_2$  calibrated high pressure cylinders and the flask  $\text{O}_2$  analyses. Thanks also to Harald Sodemann for his help with the use of Flexpart model and to Bernard Legras and Isabelle Pison for furnishing compatible ECMWF data.

### 7.3.7 Supplementary Materials

Year	Winter NAO	Summer NAO	Winter AO	Summer AO
1990	0.62	0.37	2.17	-0.26
1991	0.56	0.33	-0.11	0.15
1992	0.55	-0.04	1.01	-0.11
1993	0.54	-0.59	1.66	-0.48
1994	0.49	0.21	-0.02	0.46
1995	0.73	0.09	0.42	-0.16
1996	-0.02	0.18	-0.90	-0.06
1997	0.33	0.21	0.46	-0.14
1998	0.21	-0.4	-0.79	-0.16
1999	0.27	0.12	-0.15	-0.22
2000	0.69	-0.35	0.83	-0.11
2001	-0.06	-0.05	-1.38	0.06
2002	0.29	0.15	0.95	0.23
2003	0.22	0.02	-0.29	0.08
2004	0.16	0.10	-0.81	-0.2
2005	0.25	0.15	-0.43	0.27
2006	0.06	-0.22	-0.68	0.23
2007	0.29	-0.15	0.78	-0.14
2008	0.45	-0.47	0.86	-0.27
2009	0.11	-0.28	0.16	-0.57
2010	-0.69	-0.48	-2.71	-0.13
2011	0.10	-0.53	-0.28	-0.46
2012	0.74	-0.52	0.63	0.24
2013	-0.02	0.49	-1.35	0.09
2014	0.54	-0.44	0.09	-0.44

Table 7.2: Winter and summer average NAO and AO indices, from 1990 to 2014. Summer is considered between June 21 and September 21 while winter is between December 21 and March 21.

		Observations	APO-NCEP	APO-NCEP1995	APO-ERA
Minimum	Average	-25.08	-24.80	-23.42	-24.06
	2008	-24.40	-27.25	-22.28	-26.38
	2009	-20.18	-20.25	-22.99	-21.59
	2010	-24.89	-24.93	-21.75	-24.31
	2011	-20.21	-28.28	-27.25	-26.26
	2012	-27.80	-27.30	-25.20	-26.89
Maximum	Average	22.07	23.00	22.18	21.26
	2008	22.08	19.23	21.56	19.45
	2009	30.19	26.60	23.03	24.42
	2010	11.61	23.43	20.69	20.47
	2011	18.50	23.05	20.07	19.84
	2012	13.88	20.96	20.01	21.47
Amplitude	Average	47.15	47.80	45.60	45.32
	2008	46.48	46.48	43.84	45.83
	2009	50.37	46.85	46.02	46.01
	2010	36.50	48.36	42.44	44.78
	2011	38.71	51.33	47.32	46.10
	2012	41.68	48.26	45.21	48.36

Table 7.3: Detrended APO minima and maxima (averaged over 3 months) and annual amplitudes, for the average seasonal cycle and for each year from 2008 to 2012, for the observations and the simulations using respectively NCEP, NCEP1995 and ERA atmospheric reanalyses.

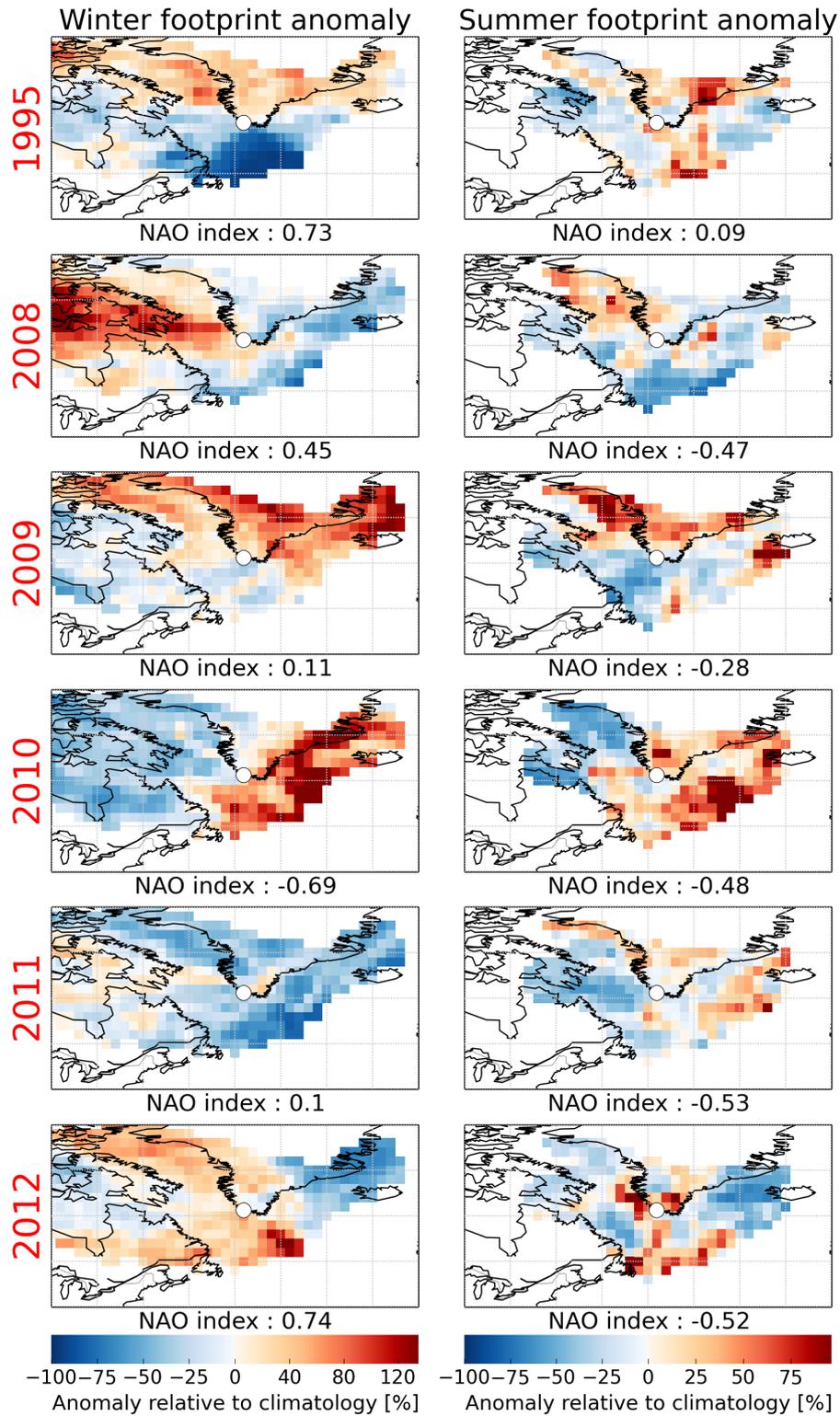


Figure 7.10: Winter and summer annual footprint anomalies relative to winter climatology (1993-2013), in %, for summer and winters 1995 and 2008 to 2012.

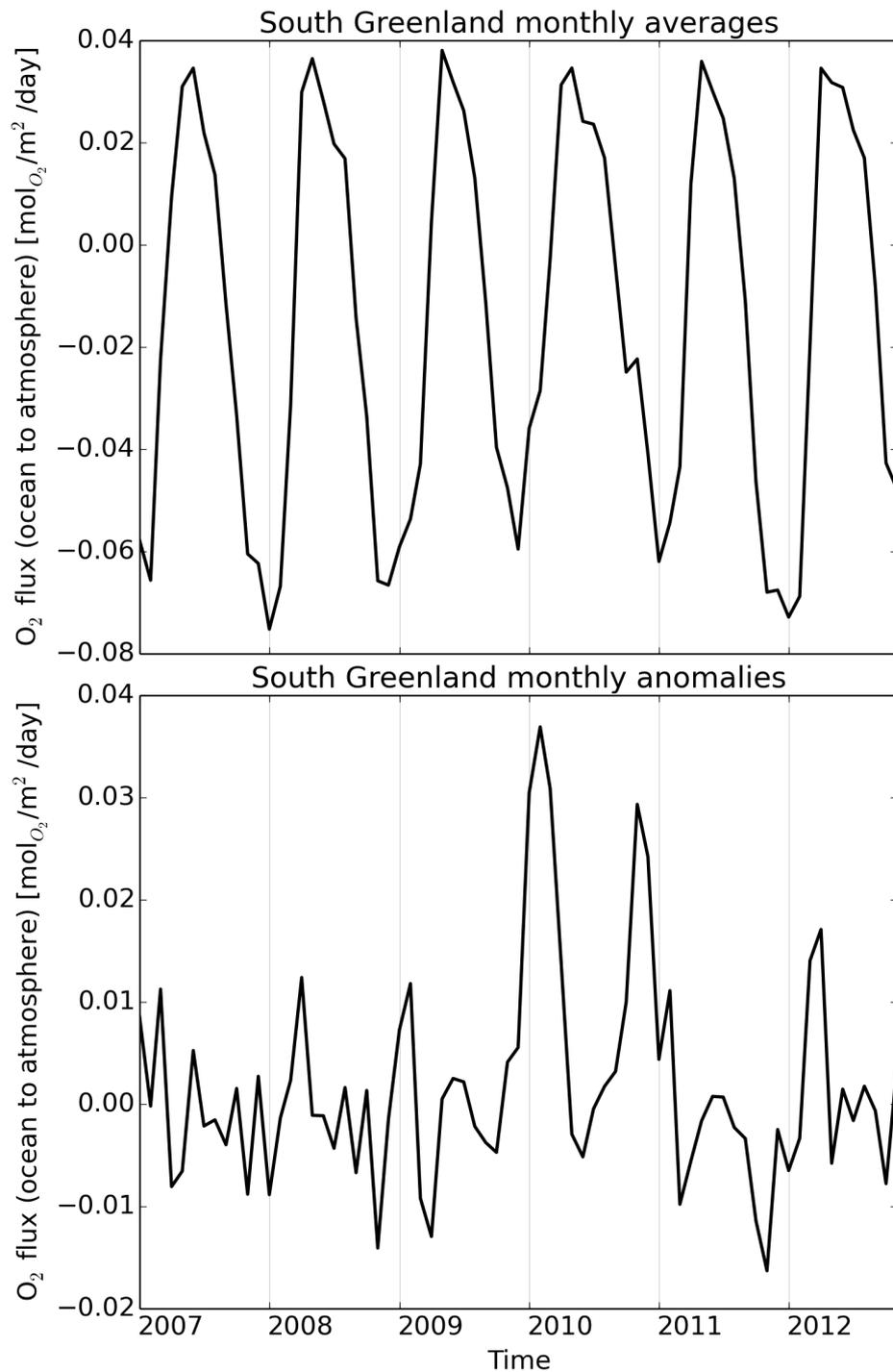


Figure 7.11: Simulated O<sub>2</sub> air-sea flux from 2007 to 2012 in the region south of Greenland (from 60 to 40°W and 55 to 65°N). Up: absolute flux. Down: anomaly compared to seasonal cycle (period 2007-2012).

	MLD (m)		SST (°C)	
	Absolute	Anomaly	Absolute	Anomaly
Average 1993-2012	410.01	-	2.29	-
2007	358.45	-51.44	2.78	0.49
2008	485.38	75.49	2.10	-0.19
2009	434.30	24.42	2.37	0.08
2010	252.71	-157.17	2.76	0.47
2011	312.68	-97.21	2.72	0.43
2012	453.72	43.84	2.23	-0.07

Table 7.4: Winter averages and anomalies compared to climatologie from 1993-2012 climatologie and for years 2007 to 2012, of MLD (m) and SST (°C) derived from ORCA05 oceanic simulation, for region south of Greenland (55 to 65°N; 40 to 60°W).

## 7.4 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, on a cherché à exploiter les observations de la composition atmosphérique afin d'en déduire des informations sur les échanges surface-atmosphère pouvant les affecter, en s'appuyant pour cela sur les simulations atmosphériques.

Pour le  $\text{CH}_4$ , on a pu localiser des sources potentiellement significatives pour notre station grâce à la combinaison statistique des observations à leurs empreintes associées déduites des simulations de transport lagrangien de masse d'air. On a également été capable de reproduire une partie de la variabilité synoptique des signaux en transportant des sources situées sur le continent nord américain dans un modèle régional de transport direct.

Concernant la composition isotopique de la vapeur d'eau, le diagnostic de sources d'humidité nous a permis de rendre compte d'un lien entre l'excès en deutérium observé et la zone d'évaporation de l'humidité mesurée. La distribution spatiale de l'excès en deutérium à la source obtenue de cette manière est cohérente entre les observations effectuées à Ivittuut et en Islande, ainsi qu'avec les estimations théoriques.

Enfin, en ce qui concerne l'APO, on a constaté que les simulations directes issues d'une chaîne de modélisation prenant en compte le cycle biogéochimique du carbone océanique et le transport atmosphérique, si elles reproduisent correctement le cycle saisonnier moyen, elles ne parviennent pas à simuler les variations interannuels de ce cycle saisonnier. La forte influence des variations du transport atmosphérique sur l'APO observé limite les possibilités d'interprétation de nos observations en terme de variabilité des échanges océan-atmosphère de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$ .

Pour en déduire une quantification des sources des différents paramètres analysés, il semble nécessaire d'utiliser des méthodes statistiques plus avancées (inversion atmosphérique), en se basant sur une ensemble de stations et des modèles reproduisant fidèlement le transport atmosphérique.

## Quatrième partie

# Conclusions et perspectives

## Chapitre 8

# Conclusions et perspectives

Dans ce dernier chapitre, je présente les principales conclusions issues de mon travail de thèse. Tout d'abord, je présenterai un bilan des observations conduites au sud du Groenland, et des apports des méthodes que j'ai mises en place pour leurs interprétations. À partir de ces conclusions, je présenterai un ensemble de pistes de recherches pouvant permettre d'approfondir ces résultats.

Malgré les difficultés inhérentes à la localisation du site d'étude, j'ai montré la possibilité d'obtenir des mesures atmosphériques continues et précises sur une période de plusieurs années, dans une station ne disposant pas d'un personnel dédié. J'ai mis en place des méthodes systématiques de traitement permettant de produire des jeux de données calibrés et validés au regard de standards internationaux de précision. Pour les analyses de gaz à effet de serre et de dioxygène, les prélèvements d'air par flacons analysés au laboratoire fournissent un jeu de données indépendant, permettant de vérifier la qualité des mesures in situ. Pour les périodes les plus récentes, les délais d'analyses de ces prélèvements ne m'ont pas encore permis de valider définitivement les observations continues. En ce qui concerne la composition isotopique de la vapeur d'eau, cette validation indépendante n'est pas possible pour notre site, et il reste délicat d'évaluer l'exactitude de nos mesures. Même si j'ai construit un protocole respectant les meilleures pratiques d'installation instrumentale et de traitement des données, je n'ai disposé ni d'une comparaison avec des prélèvements par point froid, ni d'une intercomparaison de deux analyseurs en parallèle, ni même de mesures d'un standard qui ne soit pas utilisé pour la calibration. Suite aux tests que j'ai conduits pour évaluer la sensibilité de l'instrument aux variations d'humidité, j'ai également identifié un minimum d'humidité au dessous duquel l'incertitude des mesures augmente fortement (au dessous de 2000 ppm).

J'ai ensuite analysé les mécanismes de variabilité de la composition atmosphérique à Ivit-tuut, des échelles de temps diurnes à multiannuelles. Le premier aspect concerne les processus locaux pouvant affecter ce signal. J'ai montré de faibles variations diurnes, présentes uniquement pendant certaines périodes estivales, et d'amplitudes modestes par rapport aux résultats observés dans d'autres régions, à proximité de sources locales (forêts, sources anthropiques, etc.).

Une campagne de mesures de la composition isotopique de la vapeur d'eau de surface sur la côte sud ouest du Groenland a révélé un effet dominant de processus de petite échelle, avec des alternances de vents katabatiques et de brise de mer (Kopeck *et al.*, 2014). Par chance, notre site d'observations n'est pas affecté par ce type de processus, ce qui rend possible l'exploitation de nos observations vis-à-vis du transport atmosphérique. L'absence d'observations approfondies de la structure atmosphérique locale ne permettait pas de présager de ce résultat. Les concentrations en gaz à effet de serre observées à Ivittuut sont caractéristiques d'une station de fond, à distance des sources anthropiques et naturelles.

Pour chaque paramètre, j'ai décomposé le signal en analysant la variabilité à l'échelle synoptique, et pour les séries de données suffisamment longues, les cycles saisonniers, les tendances multiannuelles ainsi que les anomalies remarquables aux cycles saisonniers moyens. Ces résultats ont été confrontés à des observations similaires conduites sur d'autres sites autour de l'Atlantique Nord pour identifier les spécificités de notre station et les variations de grande échelle.

J'ai ensuite cherché à caractériser le rôle du transport atmosphérique dans la variabilité des signaux synoptiques et interannuels observés à Ivittuut. Pour cela, j'ai fait appel à des analyses statistiques, à des calculs de rétrotrajectoires, et aux résultats d'un ensemble de modèles atmosphériques. J'ai montré que la variabilité de l'excès en deutérium de cette station est étroitement liée à l'humidité relative à la surface d'une zone de l'Atlantique Nord localisée au sud du Groenland et de l'Islande, ainsi qu'aux changements de zones d'origine de l'humidité avec typiquement des valeurs plus hautes pour la vapeur d'eau en provenance des régions arctiques que de l'Atlantique Nord. Alors que les échanges océan-atmosphère devraient également être à l'origine des variations de l'*Atmospheric Potential Oxygen* (APO), les anomalies interannuelles du cycle saisonnier sont en grande partie dirigées par la variabilité du transport atmosphérique. Le choix initial du site d'Ivittuut était motivé, dans le cadre du projet CARBOOCEAN, par la volonté de contrôler et quantifier les flux de carbone échangés entre l'atmosphère et l'Atlantique Nord. Mes analyses montrent qu'il faudra pour cela combiner des mesures effectuées sur plusieurs sites dans la région afin de s'affranchir des effets liés à la circulation atmosphérique et/ou utiliser des méthodes statistiques (inversion atmosphérique) prenant en compte ces effets. La concentration en méthane est principalement contrôlée par la variabilité des sources biogéniques du nord-est du continent américain et par un signal de grande échelle associé au transport à longue distance.

Mon travail a donc permis de localiser les sources spécifiques à l'origine de la variabilité de chacun des paramètres observés au sud du Groenland, mais je n'ai pas pu exploiter ces observations pour quantifier les flux associés à ces différentes sources. Cette étape ultérieure demande de combiner un ensemble d'observations issues de différentes stations avec des méthodes statistiques d'inversion. La confrontation aux observations m'a permis également de contribuer à l'évaluation des modèles : j'ai mis en évidence une sous-estimation de la variabilité de l'excès en deutérium pour LMDZiso, et de la variabilité de l'APO pour une chaîne de modélisation

incluant les cycles biogéochimiques de l'océan et le transport atmosphérique.

Parmi les questions à l'origine de ce travail de thèse, je vais donc conclure sur l'intérêt de maintenir des observations dans le secteur du sud du Groenland. Cette région ne représente pas un site pertinent d'observation continue des mécanismes contrôlant la composition atmosphérique arctique, du fait de la barrière orographique de la calotte groenlandaise. À l'inverse, la forte influence de masses d'air en provenance de l'Atlantique Nord, de l'Amérique du Nord et plus épisodiquement de l'Europe de l'Ouest, en fait un site complémentaire des stations d'observations continentales situées autour de l'Atlantique Nord pour le suivi du cycle du carbone. J'ai aussi montré l'intérêt de la mise en place d'un réseau d'observations de la composition isotopique de la vapeur d'eau de l'Atlantique Nord au Groenland permettant l'étude de l'évolution de l'humidité au cours du transport atmosphérique, tout particulièrement suite à l'échantillonnage d'un événement exceptionnel de vague de chaleur durant l'été 2012. Mes résultats sont également pertinents vis-à-vis de l'interprétation paléoclimatique des enregistrements isotopiques des carottes de glace du Groenland. J'ai montré (i) l'importance des changements d'origine des masses d'air sur la composition isotopique de la vapeur d'eau, (ii) la relation étroite entre l'humidité relative de surface à la source d'évaporation océanique et l'excès en deutérium de la vapeur, et (iii) la préservation du signal de source d'excès en deutérium au cours du transport atmosphérique.

Ce travail ouvre également des voies de recherche que je décrirai brièvement par la suite. La station d'observations d'Ivittuut a dû être fermée en septembre 2014. Mes analyses ont montré l'intérêt de mesures conduites dans la durée dans cette région. Pour les réseaux internationaux de suivi atmosphérique des gaz à effet de serre et la caractérisation des échanges océan-atmosphère, il serait pertinent d'identifier un autre site proche d'Ivittuut où pourraient être menées des analyses dans la continuité, disposant des conditions nécessaires pour des mesures de bonne qualité (local, électricité et accès internet, appui logistique local pour la maintenance hebdomadaire des instruments, etc.). Les données d'Ivittuut peuvent être utiles pour les travaux d'inversions atmosphériques globales ou régionales visant à identifier les sources et puits de gaz à effet de serre. En effet, j'ai montré la capacité de modèles de transport atmosphérique à reproduire correctement la variabilité des observations du sud du Groenland, notamment pour le  $\text{CH}_4$ , dominées par des processus de circulation à grande échelle qui sont correctement résolus par ces modèles. Des simulations directes ont aussi montré une bonne capacité de reproduction des variations atmosphériques du  $\text{CO}_2$  à Ivittuut (Agustí-Panareda *et al.*, 2014). En ce qui concerne la composition isotopique de la vapeur d'eau, il serait particulièrement intéressant de disposer d'un réseau de stations permettant de tracer l'évolution de la composition isotopique de surface au cours du transport vers l'Arctique, et d'élargir les observations vers des sites sous influence plus prononcée de vapeur d'eau en provenance de l'Arctique, par exemple à proximité de la glace de mer. Le diagnostic de source d'humidité appliqué à d'autres stations pourrait permettre d'optimiser le choix de sites d'observations de manière à assurer leur complémentarité par rapport à l'échantillonnage de différentes zones sources. Les données acquises à Ivittuut pourront être

également utiles pour valider le développement de modèles régionaux de circulation atmosphérique simulant les isotopes de la vapeur d'eau (intégration des isotopes dans le modèle MAR). Ces modèles pourront permettre de comprendre les variations à fine échelle de la composition isotopique de l'eau et d'évaluer l'influence des processus physiques locaux les affectant.

# Bibliographie

- F. Aemisegger, P. Sturm, P. Graf, H. Sodemann, S. Pfahl, A. Knohl, & H. Wernli. Measuring variations of delta18O and delta2H in atmospheric water vapour using two commercial laser-based spectrometers : an instrument characterisation study. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(7) :1491–1511, July 2012. ISSN 1867-8548. doi : 10.5194/amt-5-1491-2012.
- A. Agustí-Panareda, S. Massart, F. Chevallier, S. Boussetta, G. Balsamo, A. Beljaars, P. Ciais, N. M. Deutscher, R. Engelen, L. Jones, R. Kivi, J.-D. Paris, V.-H. Peuch, V. Sherlock, A. T. Vermeulen, P. O. Wennberg, & D. Wunch. Forecasting global atmospheric CO2. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(21) :11959–11983, Nov. 2014. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-14-11959-2014.
- R. B. Alley & S. Anandakrishnan. Variations in melt-layer frequency in the GISP2 ice core : implications for Holocene summer temperatures in central Greenland. *Annals of Glaciology*, 21 :64–70, 1995.
- O. Aumont & L. Bopp. Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(2) :GB2017, June 2006. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2005GB002591.
- O. Aumont, E. Maier-Reimer, S. Blain, & P. Monfray. An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2) :1060, June 2003. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2001GB001745.
- O. Aumont, L. Bopp, & M. Schulz. What does temporal variability in aeolian dust deposition contribute to sea-surface iron and chlorophyll distributions? *Geophysical Research Letters*, 35(7) :L07607, Apr. 2008. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2007GL031131.
- T. Avsic, J. Karstensen, U. Send, & J. Fischer. Interannual variability of newly formed Labrador Sea Water from 1994 to 2005. *Geophysical Research Letters*, 33(21) :L21S02, Nov. 2006. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2006GL026913.
- F. Bakalian, S. Hameed, & R. Pickart. Influence of the Icelandic Low latitude on the frequency of Greenland tip jet events : Implications for Irminger Sea convection. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 112(C4) :C04020, Apr. 2007. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2006JC003807.

- E. Barkan & B. Luz. High precision measurements of  $17\text{O}/16\text{O}$  and  $18\text{O}/16\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$ . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(24) :3737–3742, 2005. ISSN 1097-0231. doi : 10.1002/rcm.2250.
- V. Bastrikov, H. C. Steen-Larsen, V. Masson-Delmotte, K. Gribanov, O. Cattani, J. Jouzel, & V. Zakharov. Continuous measurements of atmospheric water vapour isotopes in Western Siberia (Kourovka). *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 7(1) :475–507, Jan. 2014. ISSN 1867-8610. doi : 10.5194/amtd-7-475-2014.
- N. R. Bates. Interannual variability of the oceanic  $\text{CO}_2$  sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 112(C9) : C09013, Sept. 2007. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2006JC003759.
- M. Battle, S. M. Fletcher, M. L. Bender, R. F. Keeling, A. C. Manning, N. Gruber, P. P. Tans, M. B. Hendricks, D. T. Ho, C. Simonds, R. Mika, & B. Paplawsky. Atmospheric potential oxygen : New observations and their implications for some atmospheric and oceanic models. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1) :GB1010, Mar. 2006. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2005GB002534.
- M. Benetti, G. Reverdin, C. Pierre, L. Merlivat, C. Risi, H. C. Steen-Larsen, & F. Vimeux. Deuterium excess in marine water vapor : dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119 :584–593, 2014. ISSN 2169-8996. doi : 10.1002/2013JD020535.
- R. Bennartz, M. D. Shupe, D. D. Turner, V. P. Walden, K. Steffen, C. J. Cox, M. S. Kulie, N. B. Miller, & C. Pettersen. July 2012 Greenland melt extent enhanced by low-level liquid clouds. *Nature*, 496(7443) :83–86, Apr. 2013. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature12002.
- A. Berchet, I. Pison, F. Chevallier, P. Bousquet, J.-L. Bonne, & J.-D. Paris. Objectified quantification of uncertainties in Bayesian atmospheric inversions. *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 7(4) :4777–4827, July 2014. ISSN 1991-962X. doi : 10.5194/gmdd-7-4777-2014.
- U. S. Bhatt, D. A. Walker, M. K. Raynolds, J. C. Comiso, H. E. Epstein, G. Jia, R. Gens, J. E. Pinzon, C. J. Tucker, C. E. Tweedie, & P. J. Webber. Circumpolar Arctic tundra vegetation change is linked to sea ice decline. *Earth Interactions*, 14(8) :1–20, Aug. 2010. doi : 10.1175/2010EI315.1.
- M. Bigler, A. Svensson, E. Kettner, P. Vallelonga, M. E. Nielsen, & J. P. Steffensen. Optimization of High-Resolution Continuous Flow Analysis for Transient Climate Signals in Ice Cores. *Environmental Science & Technology*, 45(10) :4483–4489, May 2011. ISSN 0013-936X. doi : 10.1021/es200118j.

- R. Bintanja & F. M. Selten. Future increases in Arctic precipitation linked to local evaporation and sea-ice retreat. *Nature*, 509(7501) :479–482, May 2014. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature13259.
- D. R. Blake, E. W. Mayer, S. C. Tyler, Y. Makide, D. C. Montague, & F. S. Rowland. Global increase in atmospheric methane concentrations between 1978 and 1980. *Geophysical Research Letters*, 9(4) :477–480, Apr. 1982. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/GL009i004p00477.
- J.-L. Bonne, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, M. Delmotte, C. Risi, H. Sodemann, & H. C. Steen-Larsen. The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(9) :4419–4439, May 2014. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-14-4419-2014.
- J.-L. Bonne, H. C. Steen-Larsen, C. Risi, M. Werner, H. Sodemann, J.-L. Lacour, X. Fettweis, G. Cesana, M. Delmotte, O. Cattani, P. Vallelonga, H. A. Kjær, C. Clerbaux, A. E. Sveinbjörnsdóttir, & V. Masson-Delmotte. The summer 2012 Greenland heat wave : in situ and remote sensing observations of water vapour isotopic composition during an atmospheric river event. *under review for Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 2015.
- L. Bopp. Climate-induced oceanic oxygen fluxes : Implications for the contemporary carbon budget. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(2), 2002. ISSN 0886-6236. doi : 10.1029/2001GB001445.
- L. Bopp, P. Monfray, O. Aumont, J.-L. Dufresne, H. Le Treut, G. Madec, L. Terray, & J. C. Orr. Potential impact of climate change on marine export production. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1) :81–99, 2001. ISSN 0886-6236.
- L. Bopp, K. E. Kohfeld, C. Le Quéré, & O. Aumont. Dust impact on marine biota and atmospheric CO<sub>2</sub> during glacial periods. *Paleoceanography*, 18(2) :1046, June 2003. ISSN 1944-9186. doi : 10.1029/2002PA000810.
- P. Bousquet, P. Ciais, J. B. Miller, E. J. Dlugokencky, D. A. Hauglustaine, C. Prigent, G. R. Van der Werf, P. Peylin, E.-G. Brunke, C. Carouge, R. L. Langenfelds, J. Lathière, F. Papa, M. Ramonet, M. Schmidt, L. P. Steele, S. C. Tyler, & J. White. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443(7110) :439–443, Sept. 2006. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature05132.
- G. Brailsford. 16th WMO/IAEA meeting on carbon dioxide, other greenhouse gases, and related measurement techniques. *GAW Report*, 206, 2011.
- L. Brodeau, B. Barnier, A.-M. Treguier, T. Penduff, & S. Gulev. An ERA40-based atmospheric forcing for global ocean circulation models. *Ocean Modelling*, 31(3–4) :88–104, 2010. ISSN 1463-5003. doi : 10.1016/j.ocemod.2009.10.005.

- W. S. Broecker & T.-H. Peng. Gas exchange rates between air and sea1. *Tellus*, 26(1-2) :21–35, Feb. 1974. ISSN 2153-3490. doi : 10.1111/j.2153-3490.1974.tb01948.x.
- M. v. d. Broeke, J. Bamber, J. Ettema, E. Rignot, E. Schrama, W. J. v. d. Berg, E. v. Meijgaard, I. Velicogna, & B. Wouters. Partitioning recent Greenland mass loss. *Science*, 326(5955) : 984–986, Nov. 2009. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1178176.
- J. Butler & S. A. Montzka. The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI), [www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html), 2014.
- M. Casado, P. Ortega, V. Masson-Delmotte, C. Risi, D. Swingedouw, V. Daux, D. Genty, F. Maignan, O. Solomina, B. Vinther, N. Viovy, & P. Yiou. Impact of precipitation intermittency on NAO-temperature signals in proxy records. *Clim. Past*, 9(2) :871–886, Mar. 2013. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-9-871-2013.
- C. Cassou, L. Terray, J. W. Hurrell, & C. Deser. North Atlantic winter climate regimes : Spatial asymmetry, stationarity with time, and oceanic forcing. *Journal of Climate*, 17(5) :1055–1068, Mar. 2004. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/1520-0442(2004)017<1055:NAWCRS>2.0.CO;2.
- J. Cattiaux, R. Vautard, C. Cassou, P. Yiou, V. Masson-Delmotte, & F. Codron. Winter 2010 in Europe : A cold extreme in a warming climate. *Geophysical Research Letters*, 37(20) :L20704, Oct. 2010. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2010GL044613.
- G. Cesana & H. Chepfer. How well do climate models simulate cloud vertical structure ? A comparison between CALIPSO-GOCCP satellite observations and CMIP5 models. *Geophysical Research Letters*, 39(20) :L20803, Oct. 2012. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2012GL053153.
- G. Cesana, J. E. Kay, H. Chepfer, J. M. English, & G. de Boer. Ubiquitous low-level liquid-containing Arctic clouds : New observations and climate model constraints from CALIPSO-GOCCP. *Geophysical Research Letters*, 39(20) :L20804, Oct. 2012. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2012GL053385.
- H. Chen, J. Winderlich, C. Gerbig, A. Hofer, C. W. Rella, E. R. Crosson, A. D. Van Pelt, J. Steinbach, O. Kolle, V. Beck, B. C. Daube, E. W. Gottlieb, V. Y. Chow, G. W. Santoni, & S. C. Wofsy. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. *Atmos. Meas. Tech.*, 3(2) :375–386, Mar. 2010. ISSN 1867-8548. doi : 10.5194/amt-3-375-2010.
- F. Chevallier, M. Fisher, P. Peylin, S. Serrar, P. Bousquet, F.-M. Bréon, A. Chédin, & P. Ciais. Inferring CO<sub>2</sub> sources and sinks from satellite observations : Method and application to TOVS data. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D24) :D24309, Dec. 2005. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2005JD006390.

- P. Ciais & J. Jouzel. Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Isotopic model, including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 99(D8) :16793–16803, 1994. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/94JD00412.
- P. Ciais, C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, & others. Carbon and other biogeochemical cycles. In *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pages 465–570. Cambridge University Press, 2013.
- M. Collins, R. Knutti, J. M. Arblaster, J.-L. Dufresne, T. Fichefet, P. Friedlingstein, X. Gao, W. J. Gutowski, T. Johns, G. Krinner, & others. Long-term climate change : projections, commitments and irreversibility. In *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2013.
- M. E. Conkright & others. World ocean database 2001, vol. 1, introduction, NOAA Atlas NESDIS 42, edited by S. Levitus, 167 pp. *US Gov. Print. Off., Washington, DC*, 2002.
- T. B. Coplen. Reporting of stable carbon, hydrogen, and oxygen isotopic abundances. *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements*, 825 :31–34, 1995.
- T. B. Coplen, A. L. Herczeg, & C. Barnes. Isotope Engineering—Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. In P. G. Cook & A. L. Herczeg, editors, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, pages 79–110. Springer US, 2000. ISBN 978-1-4613-7057-4, 978-1-4615-4557-6.
- T. B. Coplen, P. J. Neiman, A. B. White, J. M. Landwehr, F. M. Ralph, & M. D. Dettinger. Extreme changes in stable hydrogen isotopes and precipitation characteristics in a landfalling Pacific storm. *Geophysical Research Letters*, 35(21) :L21808, 2008. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2008GL035481.
- H. Craig. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465) :1702–1703, May 1961. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.133.3465.1702.
- H. Craig & L. I. Gordon. *Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere*. Consiglio nazionale delle ricerche, Laboratorio de geologia nucleare, 1965.
- R. E. Criss. *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press, New York, June 1999. ISBN 9780195117752.
- K. M. Cuffey, R. B. Alley, P. M. Grootes, & S. Anandakrishnan. Toward using borehole temperatures to calibrate an isotopic paleothermometer in central Greenland. *Global and Planetary Change*, 6(2–4) :265–268, Dec. 1992. ISSN 0921-8181. doi : 10.1016/0921-8181(92)90042-9.

- R. Curry & C. Mauritzen. Dilution of the northern North Atlantic Ocean in recent decades. *Science*, 308(5729) :1772–1774, June 2005. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1109477.
- D. Dahl-Jensen, K. Mosegaard, N. Gundestrup, G. D. Clow, S. J. Johnsen, A. W. Hansen, & N. Balling. Past temperatures directly from the Greenland ice sheet. *Science*, 282(5387) : 268–271, Sept. 1998. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.282.5387.268.
- W. Dansgaard. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4) :436–468, 1964. ISSN 2153-3490. doi : 10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x.
- G. de Boer, E. W. Eloranta, & M. D. Shupe. Arctic mixed-phase stratiform cloud properties from multiple years of surface-based measurements at two high-latitude locations. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 66(9) :2874–2887, Sept. 2009. ISSN 0022-4928. doi : 10.1175/2009JAS3029.1.
- M. F. de Jong, H. M. van Aken, K. Våge, & R. S. Pickart. Convective mixing in the central Irminger Sea : 2002–2010. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 63 : 36–51, May 2012. ISSN 0967-0637. doi : 10.1016/j.dsr.2012.01.003.
- K. De Ridder & H. Gallée. Land surface-induced regional climate change in southern Israel. *Journal of Applied Meteorology*, 37(11) :1470–1485, Nov. 1998. ISSN 0894-8763. doi : 10.1175/1520-0450(1998)037<1470:LSIRCC>2.0.CO;2.
- D. P. Dee, S. M. Uppala, A. J. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M. A. Balsameda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A. C. M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol, R. Dragani, M. Fuentes, A. J. Geer, L. Haimberger, S. B. Healy, H. Hersbach, E. V. Hólm, L. Isaksen, P. Kållberg, M. Köhler, M. Matricardi, A. P. McNally, B. M. Monge-Sanz, J.-J. Morcrette, B.-K. Park, C. Peubey, P. de Rosnay, C. Tavolato, J.-N. Thépaut, & F. Vitart. The ERA-Interim reanalysis : configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(656) : 553–597, Apr. 2011. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.828.
- M. Delmotte, J.-L. Bonne, J. V. Lavric, A. C. Manning, W. Brand, O. Cloué, M. Schmidt, C. Vuillemin, B. Wastine, L. Hazan, & M. Ramonet. A continuous in-situ atmospheric monitoring station in Ivittuut, Southern Greenland. *in prep. for Atmospheric Measurement Techniques*, 2015.
- F. Dentener, W. Peters, M. Krol, M. van Weele, P. Bergamaschi, & J. Lelieveld. Interannual variability and trend of CH<sub>4</sub> lifetime as a measure for OH changes in the 1979–1993 time period. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D15) :4442, Aug. 2003. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2002JD002916.

- E. J. Dlugokencky, L. P. Steele, P. M. Lang, & K. A. Masarie. The growth rate and distribution of atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 99(D8) :17021–17043, Aug. 1994. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/94JD01245.
- E. J. Dlugokencky, E. G. Nisbet, R. Fisher, & D. Lowry. Global atmospheric methane : budget, changes and dangers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1943) :2058–2072, May 2011. ISSN 1364-503X, 1471-2962. doi : 10.1098/rsta.2010.0341.
- J. D. Doyle & M. A. Shapiro. Flow response to large-scale topography :the Greenland tip jet. *Tellus A*, 51(5) :728–748, Oct. 1999. ISSN 1600-0870. doi : 10.1034/j.1600-0870.1996.00014.x.
- S. Dutreuil, L. Bopp, & A. Tagliabue. Impact of enhanced vertical mixing on marine biogeochemistry : lessons for geo-engineering and natural variability. *Biogeosciences*, 6(5) :901–912, May 2009. ISSN 1726-4189. doi : 10.5194/bg-6-901-2009.
- J. R. Ehleringer & C. B. Osmond. Stable isotopes. In *Plant physiological ecology : field methods and instrumentation*, pages 281–299. Chapman and Hall Ltd, 1989.
- B. Elberling, H. H. Christiansen, & B. U. Hansen. High nitrous oxide production from thawing permafrost. *Nature Geoscience*, 3(5) :332–335, May 2010. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo803.
- K. A. Emanuel & M. Živković Rothman. Development and evaluation of a convection scheme for use in climate models. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56(11) :1766–1782, June 1999. ISSN 0022-4928. doi : 10.1175/1520-0469(1999)056<1766:DAEOAC>2.0.CO;2.
- D. B. Enfield, A. M. Mestas-Nuñez, & P. J. Trimble. The Atlantic Multidecadal Oscillation and its relation to rainfall and river flows in the continental U.S. *Geophysical Research Letters*, 28(10) :2077–2080, May 2001. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2000GL012745.
- I. G. Enting, C. M. Trudinger, & R. J. Francey. A synthesis inversion of the concentration and delta13C of atmospheric CO2. *Tellus B*, 47(1-2) :35–52, Feb. 1995. ISSN 1600-0889. doi : 10.1034/j.1600-0889.47.issue1.5.x.
- D. M. Etheridge, G. I. Pearman, & P. J. Fraser. Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core. *Tellus B*, 44(4) :282–294, Sept. 1992. ISSN 1600-0889. doi : 10.1034/j.1600-0889.1992.t01-3-00006.x.
- X. Fettweis, M. Tedesco, M. van den Broeke, & J. Ettema. Melting trends over the Greenland ice sheet (1958–2009) from spaceborne microwave data and regional climate models. *The Cryosphere*, 5(2) :359–375, May 2011. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-5-359-2011.

- X. Fettweis, E. Hanna, C. Lang, A. Belleflamme, M. Erpicum, & H. Gallée. Brief communication : "Important role of the mid-tropospheric atmospheric circulation in the recent surface melt increase over the Greenland ice sheet". *The Cryosphere*, 7(1) :241–248, Feb. 2013. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-7-241-2013.
- T. Fichet & M. A. Morales Maqueda. Sensitivity of a global sea ice model to the treatment of ice thermodynamics and dynamics. *Journal of geophysical research*, 102(C6) :12609–12646, 1997. ISSN 0148-0227.
- C. Frankenberg, K. Yoshimura, T. Warneke, I. Aben, A. Butz, N. Deutscher, D. Griffith, F. Hase, J. Notholt, M. Schneider, H. Schrijver, & T. Röckmann. Dynamic processes governing lower-tropospheric HDO/H<sub>2</sub>O ratios as observed from space and ground. *Science*, 325(5946) : 1374–1377, Nov. 2009. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1173791.
- H. Gallée & G. Schayes. Development of a Three-Dimensional Meso-gamma Primitive Equation Model : Katabatic Winds Simulation in the Area of Terra Nova Bay, Antarctica. *Monthly Weather Review*, 122(4) :671–685, Apr. 1994. ISSN 0027-0644. doi : 10.1175/1520-0493(1994)122<0671:DOATDM>2.0.CO;2.
- H. E. Garcia & R. F. Keeling. On the global oxygen anomaly and air-sea flux. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 106(C12) :31155–31166, Dec. 2001. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/1999JC000200.
- R. J. Geider, H. L. Macintyre, & T. M. Kana. A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnology and oceanography*, 43(4) :679–694, 1998. ISSN 0024-3590.
- P. R. Gent & J. C. McWilliams. Isopycnal mixing in ocean circulation models. *Journal of Physical Oceanography*, 20(1) :150–155, Jan. 1990. ISSN 0022-3670. doi : 10.1175/1520-0485(1990)020<0150:IMIOCM>2.0.CO;2.
- L. Giglio, T. Loboda, D. P. Roy, B. Quayle, & C. O. Justice. An active-fire based burned area mapping algorithm for the MODIS sensor. *Remote Sensing of Environment*, 113(2) :408–420, Feb. 2009. ISSN 0034-4257. doi : 10.1016/j.rse.2008.10.006.
- I. V. Gorodetskaya, M. Tsukernik, K. Claes, M. F. Ralph, W. D. Neff, & N. P. M. Van Lipzig. The role of atmospheric rivers in anomalous snow accumulation in East Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 41(17) :6199–6206, Sept. 2014. ISSN 1944-8007. doi : 10.1002/2014GL060881.
- K. Gribanov, J. Jouzel, V. Bastrikov, J.-L. Bonne, F.-M. Breon, M. Butzin, O. Cattani, V. Masson-Delmotte, N. Rokotyan, M. Werner, & V. Zakharov. Developing a western Siberia reference site for tropospheric water vapour isotopologue observations obtained by different

- techniques (in situ and remote sensing). *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12) :5943–5957, June 2014. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-14-5943-2014.
- I. Grossmann & P. J. Klotzbach. A review of North Atlantic modes of natural variability and their driving mechanisms. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 114(D24) :D24107, 2009. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2009JD012728.
- T. L. S. Group. The Labrador Sea deep convection experiment. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79(10) :2033–2058, Oct. 1998. ISSN 0003-0007, 1520-0477. doi : 10.1175/1520-0477(1998)079<2033:TLSDCE>2.0.CO;2.
- N. Gruber & C. D. Keeling. An improved estimate of the isotopic air-sea disequilibrium of CO<sub>2</sub> : Implications for the oceanic uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Geophysical Research Letters*, 28(3) :555–558, Feb. 2001. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2000GL011853.
- N. Gruber & J. L. Sarmiento. Biogeochemical/physical interactions in elemental cycles. In *Biological-Physical Interactions in the Sea*, volume 12, pages 337–399. A. R. Robinson, J. J. McCarthy, and B. J. Rothschild, Hoboken, N. J., John Wiley edition, 2002. ISBN 9780674017429.
- N. Gruber, M. Gloor, S.-M. Fan, & J. L. Sarmiento. Air-sea flux of oxygen estimated from bulk data : Implications For the marine and atmospheric oxygen cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 :783–803, Dec. 2001. ISSN 0886-6236. doi : 10.1029/2000GB001302.
- V. Gryazin, C. Risi, J. Jouzel, N. Kurita, J. Worden, C. Frankenberg, V. Bastrikov, K. Griбанov, & O. Stukova. The added value of water isotopic measurements for understanding model biases in simulating the water cycle over Western Siberia. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14(4) :4457–4503, Feb. 2014. ISSN 1680-7375. doi : 10.5194/acpd-14-4457-2014.
- M. Guillevic, L. Bazin, A. Landais, P. Kindler, A. Orsi, V. Masson-Delmotte, T. Blunier, S. L. Buchardt, E. Capron, M. Leuenberger, P. Martinerie, F. Prié, & B. M. Vinther. Spatial gradients of temperature, accumulation and delta18O-ice in Greenland over a series of Dansgaard-Oeschger events. *Climate of the Past Discussions*, 8(5) :5209–5261, Oct. 2012. ISSN 1814-9359. doi : 10.5194/cpd-8-5209-2012.
- R. C. Hamme & S. R. Emerson. Mechanisms controlling the global oceanic distribution of the inert gases argon, nitrogen and neon. *Geophysical Research Letters*, 29(23) :2120, Dec. 2002. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2002GL015273.
- R. C. Hamme & R. F. Keeling. Ocean ventilation as a driver of interannual variability in atmospheric potential oxygen. *Tellus B*, 60(5) :706–717, Nov. 2008. ISSN 1600-0889. doi : 10.1111/j.1600-0889.2008.00376.x.

- E. Hanna, J. Cappelen, X. Fettweis, P. Huybrechts, A. Luckman, & M. H. Ribergaard. Hydrologic response of the Greenland ice sheet : the role of oceanographic warming. *Hydrological Processes*, 23(1) :7–30, 2009. ISSN 1099-1085. doi : 10.1002/hyp.7090.
- M. Heimann & S. Körner. The global atmospheric tracer model TM3 : Model description and user’s Manual. *Technical Reports, Max-Planck-Institut für Biogeochemie 5*, pages 1–131, 2003.
- M. Heimann & E. Maier-Reimer. On the relations between the oceanic uptake of CO<sub>2</sub> and its carbon isotopes. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1) :89–110, Mar. 1996. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/95GB03191.
- R. W. Higgins, A. Leetmaa, Y. Xue, & A. Barnston. Dominant factors influencing the seasonal predictability of U.S. precipitation and surface air temperature. *Journal of Climate*, 13(22) : 3994–4017, Nov. 2000. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/1520-0442(2000)013<3994:DFITSP>2.0.CO;2.
- K. I. Hodges, R. W. Lee, & L. Bengtsson. A comparison of extratropical cyclones in recent reanalyses ERA-interim, NASA MERRA, NCEP CFSR, and JRA-25. *Journal of Climate*, 24 (18) :4888–4906, Apr. 2011. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/2011JCLI4097.1.
- J. Hoefs. *Stable isotope geochemistry*. Springer US, 2004.
- G. Hoffmann, M. Werner, & M. Heimann. Water isotope module of the ECHAM atmospheric general circulation model : A study on timescales from days to several years. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D14) :16871–16896, 1998. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/98JD00423.
- D. M. Holland, R. H. Thomas, B. de Young, M. H. Ribergaard, & B. Lyberth. Acceleration of Jakobshavn Isbrae triggered by warm subsurface ocean waters. *Nature Geoscience*, 1(10) : 659–664, Oct. 2008. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo316.
- J. Hollesen, B. Elberling, & P. E. Jansson. Future active layer dynamics and carbon dioxide production from thawing permafrost layers in Northeast Greenland. *Global Change Biology*, 17(2) :911–926, 2011. ISSN 1365-2486. doi : 10.1111/j.1365-2486.2010.02256.x.
- F. Hourdin, I. Musat, S. Bony, P. Braconnot, F. Codron, J.-L. Dufresne, L. Fairhead, M.-A. Filiberti, P. Friedlingstein, J.-Y. Grandpeix, G. Krinner, P. LeVan, Z.-X. Li, & F. Lott. The LMDZ4 general circulation model : climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection. *Climate Dynamics*, 27(7-8) :787–813, Dec. 2006. ISSN 0930-7575, 1432-0894. doi : 10.1007/s00382-006-0158-0.
- J. W. Hurrell. Decadal trends in the North Atlantic Oscillation : Regional temperatures and precipitation. *Science*, 269(5224) :676–679, Apr. 1995. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.269.5224.676.

- J. W. Hurrell, Y. Kushnir, G. Ottersen, & M. Visbeck. An Overview of the North Atlantic Oscillation. In J. W. Hurrell, Y. Kushnir, G. Ottersen, & r. Visbeck, editors, *The North Atlantic Oscillation : Climatic Significance and Environmental Impact*, pages 1–35. American Geophysical Union, 2003. ISBN 9781118669037.
- J. W. Hurrell, M. Visbeck, A. Busalacchi, R. A. Clarke, T. L. Delworth, R. R. Dickson, W. E. Johns, K. P. Koltermann, Y. Kushnir, D. Marshall, C. Mauritzen, M. S. McCartney, A. Piola, C. Reason, G. Reverdin, F. Schott, R. Sutton, I. Wainer, & D. Wright. Atlantic climate variability and predictability : A CLIVAR perspective. *Journal of Climate*, 19(20) :5100–5121, Oct. 2006. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/JCLI3902.1.
- S. Ishidoya, S. Aoki, D. Goto, T. Nakazawa, S. Taguchi, & P. K. Patra. Time and space variations of the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio in the troposphere over Japan and estimation of the global CO<sub>2</sub> budget for the period 2000–2010. *Tellus B*, 64(0), July 2012a. ISSN 1600-0889, 0280-6509. doi : 10.3402/tellusb.v64i0.18964.
- S. Ishidoya, S. Morimoto, S. Aoki, S. Taguchi, D. Goto, S. Murayama, & T. Nakazawa. Oceanic and terrestrial biospheric CO<sub>2</sub> uptake estimated from atmospheric potential oxygen observed at Ny-Ålesund, Svalbard, and Syowa, Antarctica. *Tellus B*, 64(0), Oct. 2012b. ISSN 1600-0889, 0280-6509. doi : 10.3402/tellusb.v64i0.18924.
- H. Jacob & C. Sonntag. An 8-year record of the seasonal variation of 2H and 18O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus B*, 43(3) :291–300, 1991. ISSN 1600-0889. doi : 10.1034/j.1600-0889.1991.t01-2-00003.x.
- S. J. Johnsen, H. B. Clausen, W. Dansgaard, K. Fuhrer, N. Gundestrup, C. U. Hammer, P. Iversen, J. Jouzel, B. Stauffer, & J. P. Steffensen. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature*, 359(6393) :311–313, Sept. 1992. ISSN JournalISSN. doi : 10.1038/359311a0.
- S. J. Johnsen, H. B. Clausen, K. M. Cuffey, G. Hoffmann, J. Schwander, & T. Creyts. Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice : The isotope effect in firn diffusion. *Physics of ice core records*, 159 :121–140, 2000.
- P. D. Jones, T. Jonsson, & D. Wheeler. Extension to the North Atlantic oscillation using early instrumental pressure observations from Gibraltar and south-west Iceland. *International Journal of Climatology*, 17(13) :1433–1450, 1997. ISSN 1097-0088. doi : 10.1002/(SICI)1097-0088(19971115)17:13<1433::AID-JOC203>3.0.CO;2-P.
- F. Joos & R. Spahni. Rates of change in natural and anthropogenic radiative forcing over the past 20,000 years. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(5) :1425–1430, May 2008. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.0707386105.

- J. Jouzel. Water stable isotopes : atmospheric composition and applications in polar ice core studies. *Treatise on Geochemistry*, 4 :213–243, Dec. 2003. doi : 10.1016/B0-08-043751-6/04040-8.
- J. Jouzel, L. Merlivat, & C. Lorius. Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. *Nature*, 299 (5885) :688–691, Oct. 1982. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/299688a0.
- J. Jouzel, M. Stiévenard, S. Johnsen, A. Landais, V. Masson-Delmotte, A. Sveinbjornsdottir, F. Vimeux, U. von Grafenstein, & J. White. The GRIP deuterium-excess record. *Quaternary Science Reviews*, 26(1–2) :1–17, Jan. 2007. ISSN 0277-3791. doi : 10.1016/j.quascirev.2006.07.015.
- J. Jouzel, G. Delaygue, A. Landais, V. Masson-Delmotte, C. Risi, & F. Vimeux. Water isotopes as tools to document oceanic sources of precipitation. *Water Resources Research*, 49(11) : 7469–7486, 2013. ISSN 1944-7973. doi : 10.1002/2013WR013508.
- T. Jung, S. Serrar, & Q. Wang. The oceanic response to mesoscale atmospheric forcing. *Geophysical Research Letters*, 41(4) :1255–1260, Feb. 2014. ISSN 1944-8007. doi : 10.1002/2013GL059040.
- E. Kalnay, M. Kanamitsu, R. Kistler, W. Collins, D. Deaven, L. Gandin, M. Iredell, S. Saha, G. White, J. Woollen, Y. Zhu, A. Leetmaa, R. Reynolds, M. Chelliah, W. Ebisuzaki, W. Higgins, J. Janowiak, K. C. Mo, C. Ropelewski, J. Wang, R. Jenne, & D. Joseph. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77(3) :437–471, Mar. 1996. ISSN 0003-0007. doi : 10.1175/1520-0477(1996)077<0437: TNYRP>2.0.CO;2.
- C. D. Keeling. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus*, 12(2) :200–203, May 1960. ISSN 2153-3490. doi : 10.1111/j.2153-3490.1960.tb01300.x.
- C. D. Keeling, S. C. Piper, & M. Heimann. A three-dimensional model of atmospheric CO<sub>2</sub> transport based on observed winds : 4. Mean annual gradients and interannual variations. In D. H. Peterson, editor, *Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas*, pages 305–363. American Geophysical Union, 1989. ISBN 9781118664285.
- R. F. Keeling. *Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O<sub>2</sub> mole fraction*. PhD thesis, Harvard University, 1988a.
- R. F. Keeling. Measuring correlations between atmospheric oxygen and carbon dioxide mole fractions : A preliminary study in urban air. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 7(2) :153–176, Aug. 1988b. ISSN 0167-7764, 1573-0662. doi : 10.1007/BF00048044.

- R. F. Keeling & H. E. Garcia. The change in oceanic O<sub>2</sub> inventory associated with recent global warming. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(12) :7848–7853, Nov. 2002. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.122154899.
- R. F. Keeling & A. C. Manning. 5.15 - Studies of recent changes in atmospheric O<sub>2</sub> content. In H. D. H. K. Turekian, editor, *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, volume 5, pages 385–404. Elsevier, Oxford, 2014. ISBN 978-0-08-098300-4.
- R. F. Keeling & T.-H. Peng. Transport of heat, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by the Atlantic’s thermohaline circulation. *Royal Society of London Philosophical Transactions Series B*, 348 :133–142, May 1995. ISSN 1364-503X.
- R. F. Keeling & J. P. Severinghaus. Atmospheric oxygen and the carbon cycle. In *The Carbon Cycle*. Cambridge University Press, 2000. ISBN 9780521018623.
- R. F. Keeling & S. R. Shertz. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature*, 358 :723–727, Aug. 1992. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/358723a0.
- R. F. Keeling, S. C. Piper, & M. Heimann. Global and hemispheric CO<sub>2</sub> sinks deduced from changes in atmospheric O<sub>2</sub> concentration. *Nature*, 381(6579) :218–221, May 1996. doi : 10.1038/381218a0.
- R. F. Keeling, B. B. Stephens, R. G. Najjar, S. C. Doney, D. Archer, & M. Heimann. Seasonal variations in the atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio in relation to the kinetics of air-sea gas exchange. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(1) :141–163, Mar. 1998. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/97GB02339.
- K. M. Keller, F. Joos, C. C. Raible, V. Cocco, T. L. Frölicher, J. P. Dunne, M. Gehlen, L. Bopp, J. C. Orr, J. Tjiputra, C. Heinze, J. Segschneider, T. Roy, & N. Metzl. Variability of the ocean carbon cycle in response to the North Atlantic Oscillation. *Tellus B*, 64(0), Dec. 2012. ISSN 1600-0889, 0280-6509. doi : 10.3402/tellusb.v64i0.18738.
- R. A. Kerr. A North Atlantic climate pacemaker for the centuries. *Science*, 288(5473) :1984–1985, June 2000. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.288.5473.1984.
- R. M. Key, A. Kozyr, C. L. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, F. J. Millero, C. Mordy, & T.-H. Peng. A global ocean carbon climatology : Results from Global Data Analysis Project (GLODAP). *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4) :GB4031, Dec. 2004. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2004GB002247.
- M. a. K. Khalil & R. A. Rasmussen. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 88(C9) :5131–5144, June 1983. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/JC088iC09p05131.

- P. Kindler, M. Guillevic, M. Baumgartner, J. Schwander, A. Landais, & M. Leuenberger. NGRIP temperature reconstruction from 10 to 120 kyr b2k. *Climate of the Past Discussions*, 9(4) : 4099–4143, July 2013. ISSN 1814-9359. doi : 10.5194/cpd-9-4099-2013.
- S. Kirschke, P. Bousquet, P. Ciais, M. Saunois, J. G. Canadell, E. J. Dlugokencky, P. Bergamaschi, D. Bergmann, D. R. Blake, L. Bruhwiler, P. Cameron-Smith, S. Castaldi, F. Chevallier, L. Feng, A. Fraser, M. Heimann, E. L. Hodson, S. Houweling, B. Josse, P. J. Fraser, P. B. Krummel, J.-F. Lamarque, R. L. Langenfelds, C. Le Quéré, V. Naik, S. O’Doherty, P. I. Palmer, I. Pison, D. Plummer, B. Poulter, R. G. Prinn, M. Rigby, B. Ringeval, M. Santini, M. Schmidt, D. T. Shindell, I. J. Simpson, R. Spahni, L. P. Steele, S. A. Strode, K. Sudo, S. Szopa, G. R. van der Werf, A. Voulgarakis, M. van Weele, R. F. Weiss, J. E. Williams, & G. Zeng. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6(10) : 813–823, Oct. 2013. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo1955.
- H. A. Kjær, P. Vallelonga, A. Svensson, M. E. L. Kristensen, C. Tibuleac, & M. Bigler. Continuous flow analysis method for determination of dissolved reactive phosphorus in ice cores. *Environmental Science & Technology*, 47(21) :12325–12332, Nov. 2013. ISSN 0013-936X. doi : 10.1021/es402274z.
- S. A. Klein, R. B. McCoy, H. Morrison, A. S. Ackerman, A. Avramov, G. d. Boer, M. Chen, J. N. S. Cole, A. D. Del Genio, M. Falk, M. J. Foster, A. Fridlind, J.-C. Golaz, T. Hashino, J. Y. Harrington, C. Hoose, M. F. Khairoutdinov, V. E. Larson, X. Liu, Y. Luo, G. M. McFarquhar, S. Menon, R. A. J. Neggers, S. Park, M. R. Poellot, J. M. Schmidt, I. Sednev, B. J. Shipway, M. D. Shupe, D. A. Spangenberg, Y. C. Sud, D. D. Turner, D. E. Veron, K. v. Salzen, G. K. Walker, Z. Wang, A. B. Wolf, S. Xie, K.-M. Xu, F. Yang, & G. Zhang. Intercomparison of model simulations of mixed-phase clouds observed during the ARM Mixed-Phase Arctic Cloud Experiment. I : single-layer cloud. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135 (641) :979–1002, Apr. 2009. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.416.
- V. Koné, O. Aumont, M. Lévy, & L. Resplandy. Physical and biogeochemical controls of the phytoplankton seasonal cycle in the Indian Ocean : A modeling study. In J. D. Wiggert, R. R. Hood, S. W. A. Naqvi, K. H. Brink, & S. L. Smith, editors, *Indian Ocean Biogeochemical Processes and Ecological Variability*, pages 147–166. American Geophysical Union, 2009. ISBN 9781118666364.
- B. G. Kopec, A. M. Lauder, E. S. Posmentier, & X. Feng. The diel cycle of water vapor in west Greenland. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(15) :2014JD021859, Aug. 2014. ISSN 2169-8996. doi : 10.1002/2014JD021859.
- E. A. Kort, S. C. Wofsy, B. C. Daube, M. Diao, J. W. Elkins, R. S. Gao, E. J. Hints, D. F. Hurst, R. Jimenez, F. L. Moore, J. R. Spackman, & M. A. Zondlo. Atmospheric observations

- of Arctic Ocean methane emissions up to 82 degree north. *Nature Geoscience*, 5(5) :318–321, May 2012. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo1452.
- G. Krinner & M. Werner. Impact of precipitation seasonality changes on isotopic signals in polar ice cores : a multi-model analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, 216(4) :525–538, Dec. 2003. ISSN 0012-821X. doi : 10.1016/S0012-821X(03)00550-8.
- G. Krinner, C. Genthon, & J. Jouzel. GCM analysis of local influences on ice core delta signals. *Geophysical Research Letters*, 24(22) :2825–2828, 1997. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/97GL52891.
- A. J. Kuhlmann, D. E. J. Worthy, N. B. A. Trivett, & I. Levin. Methane emissions from a wetland region within the Hudson Bay Lowland : An atmospheric approach. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D13) :16009–16016, 1998. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/98JD01024.
- T. Kuramoto, K. Goto-Azuma, M. Hirabayashi, T. Miyake, H. Motoyama, D. Dahl-Jensen, & J. P. Steffensen. Seasonal variations of snow chemistry at NEEM, Greenland. *Annals of Glaciology*, 52(58) :193–200, Aug. 2011. doi : 10.3189/172756411797252365.
- N. Kurita. Origin of Arctic water vapor during the ice-growth season. *Geophysical Research Letters*, 38(2), 2011. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2010GL046064.
- J.-L. Lacour, C. Risi, L. Clarisse, S. Bony, D. Hurtmans, C. Clerbaux, & P.-F. Coheur. Mid-tropospheric deltaD observations from IASI/MetOp at high spatial and temporal resolution. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(22) :10817–10832, Nov. 2012. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-12-10817-2012.
- A. Landais, E. Barkan, & B. Luz. Record of delta18O and 17O-excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years. *Geophysical Research Letters*, 35(2) :L02709, 2008. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2007GL032096.
- J. Lazier, R. Hendry, A. Clarke, I. Yashayaev, & P. Rhines. Convection and restratification in the Labrador Sea, 1990–2000. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, 49 (10) :1819–1835, Oct. 2002. ISSN 0967-0637. doi : 10.1016/S0967-0637(02)00064-X.
- C. Le Quéré, G. P. Peters, R. J. Andres, R. M. Andrew, T. Boden, P. Ciais, P. Friedlingstein, R. A. Houghton, G. Marland, R. Moriarty, S. Sitch, P. Tans, A. Arneeth, A. Arvanitis, D. C. E. Bakker, L. Bopp, J. G. Canadell, L. P. Chini, S. C. Doney, A. Harper, I. Harris, J. I. House, A. K. Jain, S. D. Jones, E. Kato, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, A. Körtzinger, C. Koven, N. Lefèvre, A. Omar, T. Ono, G.-H. Park, B. Pfeil, B. Poulter, M. R. Raupach, P. Regnier, C. Rödenbeck, S. Saito, J. Schwinger, J. Segschneider, B. D. Stocker, B. Tilbrook, S. van Heuven, N. Viovy, R. Wanninkhof, A. Wiltshire, S. Zaehle, & C. Yue. Global carbon budget

2013. *Earth System Science Data Discussions*, 6(2) :689–760, Nov. 2013. ISSN 1866-3591. doi : 10.5194/essdd-6-689-2013.
- X. Lee, R. Smith, & J. Williams. Water vapour  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratio in surface air in New England, USA. *Tellus B*, 58(4) :293–304, 2006. ISSN 1600-0889. doi : 10.1111/j.1600-0889.2006.00191.x.
- J. Li, C. Sun, & F.-F. Jin. NAO implicated as a predictor of Northern Hemisphere mean temperature multidecadal variability. *Geophysical Research Letters*, 40(20) :2013GL057877, 2013. ISSN 1944-8007. doi : 10.1002/2013GL057877.
- J. C. Lin, C. Gerbig, S. C. Wofsy, A. E. Andrews, B. C. Daube, K. J. Davis, & C. A. Granger. A near-field tool for simulating the upstream influence of atmospheric observations : The Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport (STILT) model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D16) :n/a–n/a, 2003. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2002JD003161.
- Y. Liu, J. R. Key, S. A. Ackerman, G. G. Mace, & Q. Zhang. Arctic cloud macrophysical characteristics from CloudSat and CALIPSO. *Remote Sensing of Environment*, 124 :159–173, Sept. 2012. ISSN 0034-4257. doi : 10.1016/j.rse.2012.05.006.
- R. Locatelli, P. Bousquet, F. Hourdin, M. Saunois, A. Cozic, F. Couvreux, J.-Y. Grandpeix, M.-P. Lefebvre, C. Rio, P. Bergamaschi, S. D. Chambers, U. Karstens, V. Kazan, S. van der Laan, H. A. J. Meijer, J. Moncrieff, M. Ramonet, H. A. Scheeren, C. Schlosser, M. Schmidt, A. Vermeulen, & A. G. Williams. Atmospheric transport and chemistry of trace gases in LMDz5B : evaluation and implications for inverse modelling. *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 7 (4) :4993–5048, July 2014. ISSN 1991-962X. doi : 10.5194/gmdd-7-4993-2014.
- J. A. Logan, M. J. Prather, S. C. Wofsy, & M. B. McElroy. Tropospheric chemistry : A global perspective. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 86(C8) :7210–7254, Aug. 1981. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/JC086iC08p07210.
- L. Louergue, A. Schilt, R. Spahni, V. Masson-Delmotte, T. Blunier, B. Lemieux, J.-M. Barnola, D. Raynaud, T. F. Stocker, & J. Chappellaz. Orbital and millennial-scale features of atmospheric  $\text{CH}_4$  over the past 800,000 years. *Nature*, 453(7193) :383–386, May 2008. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature06950.
- W. Ludwig, J.-L. Probst, & S. Kempe. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1) :23–41, Mar. 1996. ISSN 08866236. doi : 10.1029/95GB02925.
- D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, & T. F. Stocker. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*, 453(7193) :379–382, May 2008. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature06949.

- L. Machta & E. Hughes. Atmospheric oxygen in 1967 to 1970. *Science*, 168(3939) :1582–1584, June 1970. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.168.3939.1582.
- G. Madec. NEMO ocean engine : Note du Pôle de modélisation de l’Institut Pierre-Simon Laplace No 27. Technical report, Institut Pierre-Simon Laplace, 2008.
- M. Majoube. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l’eau et sa vapeur. *J. Chim. phys*, 68(10) :1423–1436, 1971a.
- M. Majoube. Fractionnement en oxygène 18 entre la glace et la vapeur d’eau. *J. Chem. Phys*, 68 :625–636, 1971b.
- A. C. Manning. *Temporal variability of atmospheric oxygen from both continuous measurements and a flask sampling network : Tools for studying the global carbon cycle*. PhD thesis, University of California, San Diego, California, USA, 2001.
- A. C. Manning & R. F. Keeling. Global oceanic and land biotic carbon sinks from the Scripps atmospheric oxygen flask sampling network. *Tellus B*, 58(2) :95–116, Apr. 2006. ISSN 0280-6509, 1600-0889. doi : 10.1111/j.1600-0889.2006.00175.x.
- A. C. Manning, R. F. Keeling, & J. P. Severinghaus. Precise atmospheric oxygen measurements with a paramagnetic oxygen analyzer. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(4) :1107–1115, 1999. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/1999GB900054.
- J. Marshall & F. Schott. Open-ocean convection : Observations, theory, and models. *Reviews of Geophysics*, 37 :1–64, Feb. 1999. ISSN 8755-1209. doi : 10.1029/98RG02739.
- V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, A. Landais, M. Stievenard, S. J. Johnsen, J. W. C. White, M. Werner, A. Sveinbjornsdottir, & K. Fuhrer. GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin. *Science*, 309(5731) :118–121, Jan. 2005a. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1108575.
- V. Masson-Delmotte, A. Landais, M. Stievenard, O. Cattani, S. Falourd, J. Jouzel, S. J. Johnsen, D. Dahl-Jensen, A. Sveinbjornsdottir, J. W. C. White, T. Popp, & H. Fischer. Holocene climatic changes in Greenland : different deuterium excess signals at Greenland Ice Core Project (GRIP) and NorthGRIP. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D14) : D14102, July 2005b. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2004JD005575.
- V. Masson-Delmotte, P. Braconnot, G. Hoffmann, J. Jouzel, M. Kageyama, A. Landais, Q. Lejeune, C. Risi, L. Sime, J. Sjolte, D. Swingedouw, & B. Vinther. Sensitivity of interglacial Greenland temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  : ice core data, orbital and increased CO<sub>2</sub> climate simulations. *Clim. Past*, 7(3) :1041–1059, Sept. 2011. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-7-1041-2011.

- V. Masson-Delmotte, D. Swingedouw, A. Landais, M.-S. Seidenkrantz, E. Gauthier, V. Bichet, C. Massa, B. Perren, V. Jomelli, G. Adalgeirsdottir, J. Hesselbjerg Christensen, J. Arneborg, U. Bhatt, D. A. Walker, B. Elberling, F. Gillet-Chaulet, C. Ritz, H. Gallée, M. van den Broeke, X. Fettweis, A. de Vernal, & B. Vinther. Greenland climate change : from the past to the future. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Climate Change*, 3(5) :427–449, 2012. ISSN 1757-7799. doi : 10.1002/wcc.186.
- V. Masson-Delmotte, M. Schulz, A. Abe-Ouchi, J. Beer, A. Ganopolski, J. F. González Rouco, E. Jansen, K. Lambeck, J. Luterbacher, T. Naish, & others. Information from paleoclimate archives. In *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pages 383–464. Cambridge University Press, 2013.
- G. McCarthy, E. Frajka-Williams, W. E. Johns, M. O. Baringer, C. S. Meinen, H. L. Bryden, D. Rayner, A. Duchez, C. Roberts, & S. A. Cunningham. Observed interannual variability of the Atlantic meridional overturning circulation at 26.5 degree N. *Geophysical Research Letters*, 39(19) :L19609, Oct. 2012. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2012GL052933.
- G. A. McKinley, M. J. Follows, & J. Marshall. Mechanisms of air-sea CO<sub>2</sub> flux variability in the equatorial Pacific and the North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(2) :GB2011, June 2004. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2003GB002179.
- D. A. Meese, A. J. Gow, P. Grootes, M. Stuiver, P. A. Mayewski, G. A. Zielinski, M. Ram, K. C. Taylor, & E. D. Waddington. The accumulation record from the GISP2 core as an indicator of climate change throughout the Holocene. *Science*, 266(5191) :1680–1682, Sept. 1994. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.266.5191.1680.
- L. Menut, B. Bessagnet, D. Khvorostyanov, M. Beekmann, N. Blond, A. Colette, I. Coll, G. Curci, G. Foret, A. Hodzic, S. Mailler, F. Meleux, J.-L. Monge, I. Pison, G. Siour, S. Turquety, M. Valari, R. Vautard, & M. G. Vivanco. CHIMERE 2013 : a model for regional atmospheric composition modelling. *Geosci. Model Dev.*, 6(4) :981–1028, July 2013. ISSN 1991-9603. doi : 10.5194/gmd-6-981-2013.
- L. Merlivat & J. Jouzel. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 84(C8) :5029–5033, 1979. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/JC084iC08p05029.
- L. Merlivat & G. Nief. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0 degré C. *Tellus*, 19(1) :122–127, 1967. ISSN 2153-3490. doi : 10.1111/j.2153-3490.1967.tb01465.x.

- P.-A. Michelangeli, R. Vautard, & B. Legras. Weather regimes : Recurrence and quasi stationarity. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52(8) :1237–1256, Apr. 1995. ISSN 0022-4928. doi : 10.1175/1520-0469(1995)052<1237:WRRAQS>2.0.CO;2.
- F. J. Millero, G. Perron, & J. E. Desnoyers. Heat capacity of seawater solutions from 5 degree to 35 degree C and 0.5 to 22permil chlorinity. *Journal of Geophysical Research*, 78 :4499–4507, July 1973. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/JC078i021p04499.
- J. Monod. *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*. Hermann, 1942. Thèse de 1942.
- S. A. Montzka, M. Krol, E. Dlugokencky, B. Hall, P. Jöckel, & J. Lelieveld. Small interannual variability of global atmospheric hydroxyl. *Science*, 331(6013) :67–69, July 2011. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1197640.
- G. W. K. Moore. Gale force winds over the Irminger Sea to the east of Cape Farewell, Greenland. *Geophysical Research Letters*, 30(17) :1894, Sept. 2003. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2003GL018012.
- G. W. K. Moore & I. A. Renfrew. Tip jets and barrier winds : A QuikSCAT climatology of high wind speed events around Greenland. *Journal of Climate*, 18(18) :3713–3725, Sept. 2005. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/JCLI3455.1.
- H. Morrison, G. de Boer, G. Feingold, J. Harrington, M. D. Shupe, & K. Sulia. Resilience of persistent Arctic mixed-phase clouds. *Nature Geoscience*, 5(1) :11–17, Jan. 2012. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo1332.
- J. Mortensen, K. Lennert, J. Bendtsen, & S. Rysgaard. Heat sources for glacial melt in a sub-Arctic fjord (Godthabsfjord) in contact with the Greenland Ice Sheet. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 116(C1) :C01013, 2011. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2010JC006528.
- C. Moulin, A. Kremer, A. El Moussaoui, C. Ethe, L. Bopp, E. Dombrowsky, E. Greiner, O. Aumont, & P. Brasseur. Understanding the interannual variability of the oceanic carbon cycle : Results from the coupled biogeochemical-physical global model PISCES-NEMO. *AGU Fall Meeting Abstracts*, -1 :1226, Dec. 2008.
- S. Murayama, S. Taguchi, & K. Higuchi. Interannual variation in the atmospheric CO2 growth rate : Role of atmospheric transport in the Northern Hemisphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109(D2) :D02305, Jan. 2004. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2003JD003729.
- G. Myhre, D. Shindell, F. M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J. F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, & others. Anthropogenic and natural radiative forcing. *Climate change*, pages 658–740, 2013.

- R. G. Najjar & R. F. Keeling. Analysis of the mean annual cycle of the dissolved oxygen anomaly in the World Ocean. *Journal of Marine Research*, 55(1) :117–151, 1997. doi : 10.1357/0022240973224481.
- R. G. Najjar & J. C. Orr. Biotic-howto. *Internal OCMIP Report, LSCE/CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France*, 1999.
- NEEM-Community-Members. Eemian interglacial reconstructed from a Greenland folded ice core. *Nature*, 493(7433) :489–494, Jan. 2013. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature11789.
- W. Neff, G. Compo, F. M. Ralph, & M. D. Shupe. Continental heat anomalies and the extreme melting of the Greenland ice surface in 2012 and 1889. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, page 2014JD021470, Apr. 2014. ISSN 2169-8996. doi : 10.1002/2014JD021470.
- C. D. Nevison, N. M. Mahowald, S. C. Doney, I. D. Lima, & N. Cassar. Impact of variable air-sea O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes on atmospheric potential oxygen (APO) and land-ocean carbon sink partitioning. *Biogeosciences*, 5(3) :875–889, June 2008.
- C. D. Nevison, M. Manizza, R. F. Keeling, M. Kahru, L. Bopp, J. Dunne, J. Tiputra, T. Ilyina, & B. G. Mitchell. Evaluating the ocean biogeochemical components of Earth system models using atmospheric potential oxygen and ocean color data. *Biogeosciences*, 12(1) :193–208, Jan. 2015. ISSN 1726-4189. doi : 10.5194/bg-12-193-2015.
- R. E. Newell, N. E. Newell, Y. Zhu, & C. Scott. Tropospheric rivers ? – A pilot study. *Geophysical Research Letters*, 19(24) :2401–2404, Dec. 1992. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/92GL02916.
- S. V. Nghiem, D. K. Hall, T. L. Mote, M. Tedesco, M. R. Albert, K. Keegan, C. A. Shuman, N. E. DiGirolamo, & G. Neumann. The extreme melt across the Greenland ice sheet in 2012. *Geophysical Research Letters*, 39(20), 2012. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2012GL053611.
- F. M. Nick, A. Vieli, I. M. Howat, & I. Joughin. Large-scale changes in Greenland outlet glacier dynamics triggered at the terminus. *Nature Geoscience*, 2(2) :110–114, Feb. 2009. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo394.
- E. G. Nisbet, E. J. Dlugokencky, & P. Bousquet. Methane on the rise-again. *Science*, 343(6170) : 493–495, Jan. 2014. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1247828.
- J. C. Orr, E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, P. Monfray, J. L. Sarmiento, J. R. Toggweiler, N. K. Taylor, J. Palmer, N. Gruber, C. L. Sabine, C. Le Quéré, R. M. Key, & J. Boutin. Estimates of anthropogenic carbon uptake from four three-dimensional global ocean models. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1) :43–60, Mar. 2001. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2000GB001273.

- J. C. Orr, V. J. Fabry, O. Aumont, L. Bopp, S. C. Doney, R. A. Feely, A. Gnanadesikan, N. Gruber, A. Ishida, F. Joos, R. M. Key, K. Lindsay, E. Maier-Reimer, R. Matear, P. Monfray, A. Mouchet, R. G. Najjar, G.-K. Plattner, K. B. Rodgers, C. L. Sabine, J. L. Sarmiento, R. Schlitzer, R. D. Slater, I. J. Totterdell, M.-F. Weirig, Y. Yamanaka, & A. Yool. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059) :681–686, Sept. 2005. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature04095.
- P. Ortega, D. Swingedouw, V. Masson-Delmotte, C. Risi, B. Vinther, P. Yiou, R. Vautard, & K. Yoshimura. Characterizing atmospheric circulation signals in Greenland ice cores : insights from a weather regime approach. *Climate Dynamics*, 43(9-10) :2585–2605, Nov. 2014. ISSN 0930-7575, 1432-0894. doi : 10.1007/s00382-014-2074-z.
- G. Ouzeau, J. Cattiaux, H. Douville, A. Ribes, & D. Saint-Martin. European cold winter 2009–2010 : How unusual in the instrumental record and how reproducible in the ARPEGE-Climat model? *Geophysical Research Letters*, 38(11) :L11706, June 2011. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2011GL047667.
- T.-H. Peng, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, & T. Takahashi. Quantification of decadal anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements. *Nature*, 396(6711) :560–563, Dec. 1998. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/25103.
- A. Persson, P. L. Langen, P. Ditlevsen, & B. M. Vinther. The influence of precipitation weighting on interannual variability of stable water isotopes in Greenland. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D20), 2011. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2010JD015517.
- S. Pfahl & H. Sodemann. What controls deuterium excess in global precipitation? *Clim. Past*, 10(2) :771–781, Apr. 2014. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-10-771-2014.
- S. Pfahl & H. Wernli. Air parcel trajectory analysis of stable isotopes in water vapor in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D20) :D20104, 2008. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2008JD009839.
- R. S. Pickart, M. A. Spall, M. H. Ribergaard, G. W. K. Moore, & R. F. Milliff. Deep convection in the Irminger Sea forced by the Greenland tip jet. *Nature*, 424(6945) :152–156, July 2003. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature01729.
- R. S. Pickart, K. Våge, G. W. K. Moore, I. A. Renfrew, M. H. Ribergaard, & H. C. Davies. Convection in the westernnorth Atlantic sub-polar gyre : Do small-scale wind events matter? In R. R. Dickson, J. Meincke, & P. Rhines, editors, *Arctic–Subarctic Ocean Fluxes*, pages 629–652. Springer Netherlands, Jan. 2008. ISBN 978-1-4020-6773-0, 978-1-4020-6774-7.
- C. A. Pickett-Heaps, D. J. Jacob, K. J. Wecht, E. A. Kort, S. C. Wofsy, G. S. Diskin, D. E. J. Worthy, J. O. Kaplan, I. Bey, & J. Drevet. Magnitude and seasonality of wetland methane

- emissions from the Hudson Bay Lowlands (Canada). *Atmos. Chem. Phys.*, 11(8) :3773–3779, Apr. 2011. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-11-3773-2011.
- M. Pommier, J.-L. Lacour, C. Risi, F. M. Bréon, C. Clerbaux, P.-F. Coheur, K. Gribanov, D. Hurtmans, J. Jouzel, & V. Zakharov. Observation of tropospheric deltaD by IASI over western Siberia : comparison with a general circulation model. *Atmos. Meas. Tech.*, 7(6) : 1581–1595, June 2014. ISSN 1867-8548. doi : 10.5194/amt-7-1581-2014.
- P. D. Quay, B. Tilbrook, & C. S. Wong. Oceanic uptake of fossil fuel CO<sub>2</sub> : Carbon-13 evidence. *Science*, 256(5053) :74–79, Mar. 1992. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.256.5053.74.
- F. Rabier, H. Järvinen, E. Klinker, J.-F. Mahfouf, & A. Simmons. The ECMWF operational implementation of four-dimensional variational assimilation. I : Experimental results with simplified physics. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 126(564) :1143–1170, Apr. 2000. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.49712656415.
- F. M. Ralph & M. D. Dettinger. Historical and national perspectives on extreme west coast precipitation associated with atmospheric rivers during December 2010. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 93(6) :783–790, Nov. 2011. ISSN 0003-0007. doi : 10.1175/BAMS-D-11-00188.1.
- S. Rast, R. Brokopf, S.-K. Cheedela, M. Esch, V. Gayler, I. Kirchner, L. Kornblüh, A. Rhodin, H. Schmidt, U. Schulzweida, & K.-H. Wieners. User manual for ECHAM6. In *Reports on Earth System Science 13*, Max Planck Institute for Meteorology, Hamburg, Germany, 2013.
- M. Rhein, J. Fischer, W. M. Smethie, D. Smythe-Wright, R. F. Weiss, C. Mertens, D.-H. Min, U. Fleischmann, & A. Putzka. Labrador Sea water : Pathways, CFC inventory, and formation rates. *Journal of Physical Oceanography*, 32(2) :648–665, Feb. 2002. ISSN 0022-3670. doi : 10.1175/1520-0485(2002)032<0648:LSWPCI>2.0.CO;2.
- E. Rignot, I. Velicogna, M. R. van den Broeke, A. Monaghan, & J. T. M. Lenaerts. Acceleration of the contribution of the Greenland and Antarctic ice sheets to sea level rise. *Geophysical Research Letters*, 38(5) :L05503, 2011. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2011GL046583.
- C. Risi. *Les isotopes stables à l'eau : applications à l'étude du cycle de l'eau et des variations du climat*. PhD thesis, Paris 6, Jan. 2009.
- C. Risi, S. Bony, & F. Vimeux. Influence of convective processes on the isotopic composition (d18O and dD) of precipitation and water vapor in the tropics : 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D19) :D19306, 2008. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2008JD009943.

- C. Risi, S. Bony, F. Vimeux, & J. Jouzel. 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*, 115(D12), 2010. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2009JD013255.
- E. Roeckner, R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, L. Kornbluh, E. Manzini, U. Schlese, & U. Schulzweida. Sensitivity of simulated climate to horizontal and vertical resolution in the ECHAM5 atmosphere model. *Journal of Climate*, 19(16) :3771–3791, Aug. 2006. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/JCLI3824.1.
- K. Rozanski, L. Araguás-Araguás, & R. Gonfiantini. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258(5084) :981–985, June 1992. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.258.5084.981.
- C. Rödenbeck, C. Le Quéré, M. Heimann, & R. F. Keeling. Interannual variability in oceanic biogeochemical processes inferred by inversion of atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> data. *Tellus B*, 60(5) :685–705, Nov. 2008. ISSN 1600-0889. doi : 10.1111/j.1600-0889.2008.00375.x.
- C. L. Sabine & R. A. Feely. Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates with a historical approach : Special Section : Excess CO<sub>2</sub>. *Global biogeochemical cycles*, 15 (1) :31–42, 2001. ISSN 0886-6236.
- C. L. Sabine, R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, & A. F. Rios. The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305(5682) :367–371, July 2004. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1097403.
- M. Schneider, S. Barthlott, F. Hase, Y. González, K. Yoshimura, O. E. García, E. Sepúlveda, A. Gomez-Pelaez, M. Gisi, R. Kohlhepp, S. Dohe, T. Blumenstock, A. Wiegeler, E. Christner, K. Strong, D. Weaver, M. Palm, N. M. Deutscher, T. Warneke, J. Notholt, B. Lejeune, P. Demoulin, N. Jones, D. W. T. Griffith, D. Smale, & J. Robinson. Ground-based remote sensing of tropospheric water vapour isotopologues within the project MUSICA. *Atmos. Meas. Tech.*, 5(12) :3007–3027, Dec. 2012. ISSN 1867-8548. doi : 10.5194/amt-5-3007-2012.
- P. Seibert. Inverse modelling with a lagrangian particle dispersion model : Application to point releases over limited time intervals. In S.-E. Gryning & F. A. Schiermeier, editors, *Air Pollution Modeling and Its Application XIV*, pages 381–389. Springer US, Jan. 2001. ISBN 978-0-306-46534-5, 978-0-306-47460-6.
- J. P. Severinghaus. *Studies of the terrestrial O<sub>2</sub> and carbon cycles in sand dune gases and in biosphere 2*. PhD thesis, Columbia University, New York, USA, Dec. 1995.

- J. P. Severinghaus & E. J. Brook. Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice. *Science*, 286(5441) :930–934, Oct. 1999. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.286.5441.930.
- M. D. Shupe. Clouds at Arctic atmospheric observatories. Part II : Thermodynamic phase characteristics. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 50(3) :645–661, Nov. 2010. ISSN 1558-8424. doi : 10.1175/2010JAMC2468.1.
- M. D. Shupe & J. M. Intrieri. Cloud radiative forcing of the Arctic surface : The influence of cloud properties, surface albedo, and solar zenith angle. *Journal of Climate*, 17(3) :616–628, Feb. 2004. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/1520-0442(2004)017<0616:CRFOTA>2.0.CO;2.
- M. D. Shupe, S. Y. Matrosov, & T. Uttal. Arctic mixed-phase cloud properties derived from surface-based sensors at SHEBA. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 63(2) :697–711, Feb. 2006. ISSN 0022-4928. doi : 10.1175/JAS3659.1.
- L. C. Sime, C. Risi, J. C. Tindall, J. Sjolte, E. W. Wolff, V. Masson-Delmotte, & E. Capron. Warm climate isotopic simulations : what do we learn about interglacial signals in Greenland ice cores? *Quaternary Science Reviews*, 67 :59–80, May 2013. ISSN 0277-3791. doi : 10.1016/j.quascirev.2013.01.009.
- C. Sirignano, R. E. M. Neubert, C. Rödenbeck, & H. A. J. Meijer. Atmospheric oxygen and carbon dioxide observations from two European coastal stations 2000–2005 : continental influence, trend changes and APO climatology. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(4) :1599–1615, Feb. 2010. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-10-1599-2010.
- J. Sjolte, G. Hoffmann, S. J. Johnsen, B. M. Vinther, V. Masson-Delmotte, & C. Sturm. Modeling the water isotopes in Greenland precipitation 1959–2001 with the meso-scale model REMO-iso. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D18), 2011. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2010JD015287.
- H. Sodemann & A. Stohl. Asymmetries in the moisture origin of Antarctic precipitation. *Geophysical Research Letters*, 36(22), 2009. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2009GL040242.
- H. Sodemann & A. Stohl. Moisture origin and meridional transport in atmospheric rivers and their association with multiple cyclones. *Monthly Weather Review*, 141(8) :2850–2868, Aug. 2013. ISSN 0027-0644, 1520-0493. doi : 10.1175/MWR-D-12-00256.1.
- H. Sodemann, V. Masson-Delmotte, C. Schwierz, B. M. Vinther, & H. Wernli. Interannual variability of Greenland winter precipitation sources : 2. Effects of North Atlantic Oscillation variability on stable isotopes in precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 113(D12), June 2008a. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2007JD009416.

- H. Sodemann, C. Schwierz, & H. Wernli. Interannual variability of Greenland winter precipitation sources : Lagrangian moisture diagnostic and North Atlantic Oscillation influence. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D3), Jan. 2008b. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2007JD008503.
- H. Sodemann, H. Wernli, & C. Schwierz. Sources of water vapour contributing to the Elbe flood in August 2002—A tagging study in a mesoscale model. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135(638) :205–223, 2009. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.374.
- R. Spahni, R. Wania, L. Neef, M. van Weele, I. Pison, P. Bousquet, C. Frankenberg, P. N. Foster, F. Joos, I. C. Prentice, & P. van Velthoven. Constraining global methane emissions and uptake by ecosystems. *Biogeosciences*, 8(6) :1643–1665, June 2011. ISSN 1726-4189. doi : 10.5194/bg-8-1643-2011.
- H. C. Steen-Larsen, V. Masson-Delmotte, J. Sjolte, S. J. Johnsen, B. M. Vinther, F.-M. Bréon, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, S. Falourd, X. Fettweis, H. Gallée, J. Jouzel, M. Kageyama, H. Lerche, B. Minster, G. Picard, H. J. Punge, C. Risi, D. Salas, J. Schwander, K. Steffen, A. E. Sveinbjörnsdóttir, A. Svensson, & J. White. Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM shallow firn/ice cores in northwest Greenland. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D6), 2011. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2010JD014311.
- H. C. Steen-Larsen, S. J. Johnsen, V. Masson-Delmotte, B. Stenni, C. Risi, H. Sodemann, D. Balslev-Clausen, T. Blunier, D. Dahl-Jensen, M. D. Ellehøj, S. Falourd, A. Grindsted, V. Gkinis, J. Jouzel, T. Popp, S. Sheldon, S. B. Simonsen, J. Sjolte, J. P. Steffensen, P. Sperlich, A. E. Sveinbjörnsdóttir, B. M. Vinther, & J. W. C. White. Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(9) :4815–4828, May 2013. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-13-4815-2013.
- H. C. Steen-Larsen, V. Masson-Delmotte, M. Hirabayashi, R. Winkler, K. Satow, F. Prié, N. Bayou, E. Brun, K. M. Cuffey, D. Dahl-Jensen, M. Dumont, M. Guillevic, S. Kipfstuhl, A. Landais, T. Popp, C. Risi, K. Steffen, B. Stenni, & A. E. Sveinbjörnsdóttir. What controls the isotopic composition of Greenland surface snow ? *Clim. Past*, 10(1) :377–392, Feb. 2014a. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-10-377-2014.
- H. C. Steen-Larsen, A. E. Sveinbjörnsdóttir, A. J. Peters, V. Masson-Delmotte, M. P. Guishard, G. Hsiao, J. Jouzel, D. Noone, J. K. Warren, & J. W. C. White. Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(15) :7741–7756, Aug. 2014b. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-14-7741-2014.

- H. C. Steen-Larsen, A. Sveinbjörnsdóttir, J. Jonsson, F. Ritter, J. L. Bonne, V. Masson-Delmotte, H. Sodemann, T. Blunier, D. Dahl-Jensen, & B. Vinther. Moisture sources and synoptic to seasonal variability of North Atlantic water vapor isotopic composition. *submitted to Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2015.
- J. P. Steffensen, K. K. Andersen, M. Bigler, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, H. Fischer, K. Goto-Azuma, M. Hansson, S. J. Johnsen, J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, T. Popp, S. O. Rasmussen, R. Röthlisberger, U. Ruth, B. Stauffer, M.-L. Siggaard-Andersen, A. E. Sveinbjörnsdóttir, A. Svensson, & J. W. C. White. High-resolution Greenland ice core data show abrupt climate change happens in few years. *Science*, 321(5889) :680–684, Jan. 2008. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1157707.
- B. B. Stephens, R. F. Keeling, M. Heimann, K. D. Six, R. Murnane, & K. Caldeira. Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentration. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(2) :213–230, 1998. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/97GB03500.
- T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. M. B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley, L. V. Alexander, S. K. Allen, N. L. Bindoff, F.-M. Breon, J. A. Church, U. Cubasch, S. Emori, P. Forster, P. Friedlingstein, N. Gillett, J. M. Gregory, D. L. Hartmann, E. Jansen, B. Kirtman, R. Knutti, K. Kumar Kanikicharla, P. Lemke, J. Marotzke, V. Masson-Delmotte, G. A. Meehl, I. I. Mokhov, S. Piao, G.-K. Plattner, Q. Dahe, V. Ramaswamy, D. Randall, M. Rhein, M. Rojas, C. Sabine, D. Shindell, T. F. Stocker, L. D. Talley, D. G. Vaughan, S.-P. Xie, M. R. Allen, O. Boucher, D. Chambers, J. Hesselbjerg Christensen, P. Ciais, P. U. Clark, M. Collins, J. C. Comiso, V. Vasconcellos de Menezes, R. A. Feely, T. Fichfet, A. M. Fiore, G. Flato, J. Fuglestedt, G. Hegerl, P. J. Hezel, G. C. Johnson, G. Kaser, V. Kattsov, J. Kennedy, K. Tank, A. M.g, C. Le Quere, G. Myhre, T. Osborn, A. J. Payne, J. Perlwitz, S. Power, M. Prather, S. R. Rintoul, J. Rogelj, T. F. RStocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. M. B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley, L. V. Alexander, S. K. Allen, N. L. Bindoff, F.-M. Breon, J. A. Church, U. Cubasch, S. Emori, P. Forster, P. Friedlingstein, N. Gillett, J. M. Gregory, D. L. Hartmann, E. Jansen, B. Kirtman, R. Knutti, K. Kumar Kanikicharla, P. Lemke, J. Marotzke, V. Masson-Delmotte, G. A. Meehl, I. I. Mokhov, S. Piao, G.-K. Plattner, Q. Dahe, V. Ramaswamy, D. Randall, M. Rhein, M. Rojas, C. Sabine, D. Shindell, T. F. Stocker, L. D. Talley, D. G. Vaughan, S.-P. Xie, M. R. Allen, O. Boucher, D. Chambers, J. Hesselbjerg Christensen, P. Ciais, P. U. Clark, M. Collins, J. C. Comiso, V. Vasconcellos de Menezes, R. A. Feely, T. Fichfet, A. M. Fiore, G. Flato, J. Fuglestedt, G. Hegerl, P. J. Hezel, G. C. Johnson, G. Kaser, V. Kattsov, J. Kennedy, K. Tank, A. M.g, C. Le Quere, G. Myhre, T. Osborn, A. J. Payne, J. Perlwitz, S. Power, M. Prather, S. R. Rintoul, J. Rogelj, M. Rusticucci, M. Schulz, J. Sedlacek, P. A. Stott, R. Sutton, P. W. Thorne, & D. Wuebbles. Climate Change 2013. The Physical Science

- Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - Abstract for decision-makers. Technical report, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat/Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, C/O World Meteorological Organization, 7bis Avenue de la Paix, C.P. 2300 CH- 1211 Geneva 2 (Switzerland), 2013.
- A. Stohl & D. J. Thomson. A Density Correction for Lagrangian Particle Dispersion Models. *Boundary-Layer Meteorology*, 90(1) :155–167, Jan. 1999. ISSN 0006-8314, 1573-1472. doi : 10.1023/A:1001741110696.
- A. Stohl, C. Forster, A. Frank, P. Seibert, & G. Wotawa. Technical note : The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9) :2461–2474, Sept. 2005. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-5-2461-2005.
- A. Stohl, C. Forster, & H. Sodemann. Remote sources of water vapor forming precipitation on the Norwegian west coast at 60 degree N—a tale of hurricanes and an atmospheric river. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D5) :D05102, 2008. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2007JD009006.
- D. Swingedouw, P. Ortega, E. Mignot, V. Guilyardi, V. Masson-Delmotte, P. G. Butler, M. Khodri, & R. Séférian. Bidecadal North Atlantic ocean circulation variability controlled by timing of volcanic eruptions. *Nature Communications*, *in press*, 2015.
- T. Takahashi, W. S. Broecker, & S. Langer. Redfield ratio based on chemical data from Isopycnal surfaces. *Journal of Geophysical Research*, 90 :6907–6924, Jan. 1985. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/JC090iC04p06907.
- T. Takahashi, W. H. Wanninkhof, R. A. Feely, R. F. Weiss, D. W. Chipman, N. R. Bates, J. Olafsson, C. L. Sabine, & S. G. Sutherland. Net sea-air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans : An improved estimate based on the sea-air pCO<sub>2</sub> difference. In Y. Nojiri, editor, *Proceedings of the 2nd International Symposium on CO<sub>2</sub> in the Oceans*, pages 9–15. Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Studies, Environmental Agency of Japan, 1999.
- T. Takahashi, S. C. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. A. Feely, D. W. Chipman, B. Hales, G. Friederich, F. Chavez, C. Sabine, A. Watson, D. C. E. Bakker, U. Schuster, N. Metzl, H. Yoshikawa-Inoue, M. Ishii, T. Midorikawa, Y. Nojiri, A. Körtzinger, T. Steinhoff, M. Hoppema, J. Olafsson, T. S. Arnarson, B. Tilbrook, T. Johannessen, A. Olsen, R. Bellerby, C. S. Wong, B. Delille, N. R. Bates, & H. J. W. de Baar. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea–air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 56(8–10) :554–577, Apr. 2009. ISSN 0967-0645. doi : 10.1016/j.dsr2.2008.12.009.

- L. D. Talley & M. S. McCartney. Distribution and circulation of Labrador Sea water. *Journal of Physical Oceanography*, 12(11) :1189–1205, Nov. 1982. ISSN 0022-3670. doi : 10.1175/1520-0485(1982)012<1189:DACOLS>2.0.CO;2.
- L. D. Talley, J. L. Reid, & P. E. Robbins. Data-based meridional overturning streamfunctions for the global ocean. *Journal of Climate*, 16(19) :3213–3226, Oct. 2003. ISSN 0894-8755. doi : 10.1175/1520-0442(2003)016<3213:DMOSFT>2.0.CO;2.
- P. Tans & R. F. Keeling. Trends in atmospheric carbon dioxide, [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/), 2014.
- P. P. Tans, I. Y. Fung, & T. Takahashi. Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget. *Science*, 247(4949) :1431–1438, Mar. 1990. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.247.4949.1431.
- P. P. Tans, J. A. Berry, & R. F. Keeling. Oceanic <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C observations : A new window on ocean CO<sub>2</sub> uptake. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(2) :353–368, June 1993. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/93GB00053.
- C. Tarnocai, J. G. Canadell, E. a. G. Schuur, P. Kuhry, G. Mazhitova, & S. Zimov. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2) :GB2023, June 2009. ISSN 1944-9224. doi : 10.1029/2008GB003327.
- M. Tedesco, X. Fettweis, T. Mote, J. Wahr, P. Alexander, J. E. Box, & B. Wouters. Evidence and analysis of 2012 Greenland records from spaceborne observations, a regional climate model and reanalysis data. *The Cryosphere*, 7(2) :615–630, Apr. 2013. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-7-615-2013.
- I. Tegen & I. Fung. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100(D9) :18707–18726, Sept. 1995. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/95JD02051.
- E. R. Thomas, E. W. Wolff, R. Mulvaney, S. J. Johnsen, J. P. Steffensen, & C. Arrowsmith. Anatomy of a Dansgaard-Oeschger warming transition : High-resolution analysis of the North Greenland Ice Core Project ice core. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 114(D8), 2009. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2008JD011215.
- K. W. Thoning, P. P. Tans, & W. D. Komhyr. Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory : 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 94(D6) :8549–8565, June 1989. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/JD094iD06p08549.

- Y. Tohjima, H. Mukai, T. Machida, Y. Nojiri, & M. Gloor. First measurements of the latitudinal atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> distributions across the western Pacific. *Geophysical Research Letters*, 32(17) :L17805, Sept. 2005. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2005GL023311.
- G. Tremoy, F. Vimeux, O. Cattani, S. Mayaki, I. Souley, & G. Favreau. Measurements of water vapor isotope ratios with wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy technology : new insights and important caveats for deuterium excess measurements in tropical areas in comparison with isotope-ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(23) :3469–3480, 2011. ISSN 1097-0231. doi : 10.1002/rcm.5252.
- G. Tremoy, F. Vimeux, S. Mayaki, I. Souley, O. Cattani, C. Risi, G. Favreau, & M. Oi. A 1-year long delta18O record of water vapor in Niamey (Niger) reveals insightful atmospheric processes at different timescales. *Geophysical Research Letters*, 39(8), 2012. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2012GL051298.
- K. E. Trenberth & D. J. Shea. Atlantic hurricanes and natural variability in 2005. *Geophysical Research Letters*, 33(12) :L12704, June 2006. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2006GL026894.
- I. F. Trigo. Climatology and interannual variability of storm-tracks in the Euro-Atlantic sector : a comparison between ERA-40 and NCEP/NCAR reanalyses. *Climate Dynamics*, 26(2-3) : 127–143, Feb. 2006. ISSN 0930-7575, 1432-0894. doi : 10.1007/s00382-005-0065-9.
- H. C. Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, pages 562–581, 1947.
- I. T. van der Laan-Luijkx, U. Karstens, J. Steinbach, C. Gerbig, C. Sirignano, R. E. M. Neubert, S. van der Laan, & H. A. J. Meijer. CO<sub>2</sub>, deltaO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and APO : observations from the Lutjewad, Mace Head and F3 platform flask sampling network. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21) : 10691–10704, Nov. 2010. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-10-10691-2010.
- G. van der Veer, S. Voerkelius, G. Lorentz, G. Heiss, & J. A. Hoogewerff. Spatial interpolation of the deuterium and oxygen-18 composition of global precipitation using temperature as ancillary variable. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(2) :175–184, May 2009. ISSN 0375-6742. doi : 10.1016/j.gexplo.2008.06.008.
- R. Vautard, M. Beekmann, J. Roux, & D. Gombert. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment*, 35(14) :2449–2461, May 2001. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/S1352-2310(00)00466-0.
- P. L. Vidale, D. Lüthi, C. Frei, S. I. Seneviratne, & C. Schär. Predictability and uncertainty in a regional climate model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D18) :4586, Sept. 2003. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2002JD002810.

- B. Vinther, P. Jones, K. Briffa, H. Clausen, K. Andersen, D. Dahl-Jensen, & S. Johnsen. Climatic signals in multiple highly resolved stable isotope records from Greenland. *Quaternary Science Reviews*, 29(3–4) :522–538, Feb. 2010. ISSN 0277-3791. doi : 10.1016/j.quascirev.2009.11.002.
- B. M. Vinther, K. K. Andersen, P. D. Jones, K. R. Briffa, & J. Cappelén. Extending Greenland temperature records into the late eighteenth century. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D11) :D11105, 2006. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2005JD006810.
- B. M. Vinther, S. L. Buchardt, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, S. J. Johnsen, D. A. Fisher, R. M. Koerner, D. Raynaud, V. Lipenkov, K. K. Andersen, T. Blunier, S. O. Rasmussen, J. P. Steffensen, & A. M. Svensson. Holocene thinning of the Greenland ice sheet. *Nature*, 461(7262) :385–388, Sept. 2009. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature08355.
- K. Våge, R. S. Pickart, G. W. K. Moore, & M. H. Ribergaard. Winter mixed layer development in the central Irminger Sea : The effect of strong, intermittent wind events. *Journal of Physical Oceanography*, 38(3) :541–565, Mar. 2008. ISSN 0022-3670. doi : 10.1175/2007JPO3678.1.
- K. Våge, R. S. Pickart, V. Thierry, G. Reverdin, C. M. Lee, B. Petrie, T. A. Agnew, A. Wong, & M. H. Ribergaard. Surprising return of deep convection to the subpolar North Atlantic Ocean in winter 2007–2008. *Nature Geoscience*, 2(1) :67–72, Jan. 2009. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo382.
- K. M. Walter, S. A. Zimov, J. P. Chanton, D. Verbyla, & F. S. Chapin. Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming. *Nature*, 443(7107) :71–75, Sept. 2006. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature05040.
- R. Wanninkhof. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 97(C5) :7373–7382, May 1992. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/92JC00188.
- R. C. Weast & M. J. Astle. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Compagny Press, Boca Raton, Florida, 1982.
- A. J. Weaver, J. Sedláček, M. Eby, K. Alexander, E. Cresspin, T. Fichefet, G. Philippon-Berthier, F. Joos, M. Kawamiya, K. Matsumoto, M. Steinacher, K. Tachiiri, K. Tokos, M. Yoshimori, & K. Zickfeld. Stability of the Atlantic meridional overturning circulation : A model intercomparison. *Geophysical Research Letters*, 39(20) :L20709, 2012. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2012GL053763.
- R. F. Weiss. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4) :721–735, Aug. 1970. ISSN 0011-7471. doi : 10.1016/0011-7471(70)90037-9.

- R. F. Weiss & B. A. Price. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8(4) :347–359, Feb. 1980. ISSN 0304-4203. doi : 10.1016/0304-4203(80)90024-9.
- L. R. Welp, X. Lee, T. J. Griffis, X.-F. Wen, W. Xiao, S. Li, X. Sun, Z. Hu, M. V. Martin, & J. Huang. A meta-analysis of water vapor deuterium-excess in the midlatitude atmospheric surface layer. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3) :GB3021, Sept. 2012. ISSN 0886-6236. doi : 10.1029/2011GB004246.
- M. Werner & M. Heimann. Modeling interannual variability of water isotopes in Greenland and Antarctica. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107(D1) :ACL 1–1, Jan. 2002. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2001JD900253.
- M. Werner, P. M. Langebroek, T. Carlsen, M. Herold, & G. Lohmann. Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model : Toward high-resolution isotope modeling on a global scale. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D15), 2011. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2011JD015681.
- G. K. Westbrook, K. E. Thatcher, E. J. Rohling, A. M. Piotrowski, H. Pälike, A. H. Osborne, E. G. Nisbet, T. A. Minshull, M. Lanoisellé, R. H. James, V. Hühnerbach, D. Green, R. E. Fisher, A. J. Crocker, A. Chabert, C. Bolton, A. Beszczynska-Möller, C. Berndt, & A. Aquilina. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. *Geophysical Research Letters*, 36(15) :L15608, Aug. 2009. ISSN 1944-8007. doi : 10.1029/2009GL039191.
- P. Wilson. *Insight into the carbon cycle from continuous measurements of oxygen and carbon dioxide at Weybourne Atmospheric Observatory, UK*. doctoral, University of East Anglia, Oct. 2012.
- WMO. WMO WDCGG data summary No.37. *Japan Meteorological Agency in co-operation with World Meteorological Organization*, Mar. 2013.
- D. E. J. Worthy, I. Levin, N. B. A. Trivett, A. J. Kuhlmann, J. F. Hopper, & M. K. Ernst. Seven years of continuous methane observations at a remote boreal site in Ontario, Canada. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D13) :15995–16007, 1998. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/98JD00925.
- I. Yashayaev. Hydrographic changes in the Labrador Sea, 1960–2005. *Progress in Oceanography*, 73(3–4) :242–276, May 2007. ISSN 0079-6611. doi : 10.1016/j.pocean.2007.04.015.
- K. Yoshimura, M. Kanamitsu, & M. Dettinger. Regional downscaling for stable water isotopes : A case study of an atmospheric river event. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D18), 2010. ISSN 2156-2202. doi : 10.1029/2010JD014032.

Y. Zhu & R. E. Newell. A proposed algorithm for moisture fluxes from atmospheric rivers. *Monthly Weather Review*, 126(3) :725–735, Mar. 1998. ISSN 0027-0644. doi : 10.1175/1520-0493(1998)126<0725:APAFMF>2.0.CO;2.

# Annexes

# Table des matières

<b>A</b>	<b>Liste des acronymes et notations courantes</b>	<b>311</b>
<b>B</b>	<b>Liste des communications</b>	<b>315</b>
<b>C</b>	<b>Liste des publications</b>	<b>325</b>
<b>D</b>	<b>Formulaire de validation de l'analyseur Picarro GES de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> d'après les tests effectués au LSCE pour l'intégration au réseau ICOS</b>	<b>327</b>
<b>E</b>	<b>Rapport de tests de l'analyseur Picarro GES de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> d'après les tests effectués à Ivittuut</b>	<b>346</b>
<b>F</b>	<b>Principe de fonctionnement de l'analyseur paramagnétique d'oxygène</b>	<b>360</b>
<b>G</b>	<b>Mesures complémentaires provenant d'autres sites</b>	<b>362</b>
G.1	Observations météorologiques . . . . .	364
G.1.1	Observations météorologiques in situ à Grønnedal et à Narsarsuaq . . . . .	364
G.1.2	Observations par satellite de la fraction nuageuse . . . . .	365
G.2	Observations de la composition isotopique de l'eau . . . . .	365
G.2.1	Mesures par échantillonnage des précipitations à Grønnedal . . . . .	365
G.2.2	Mesures in situ de la vapeur d'eau en Atlantique Nord . . . . .	365
G.2.3	Observations satellitaire de la composition isotopique de la vapeur d'eau .	366
G.3	Conclusions . . . . .	367
<b>H</b>	<b>Analyse de l'écart type horaire comme indicateur de la représentativité spatiale, comparaison au réseau ICOS</b>	<b>368</b>
<b>I</b>	<b>Article Bonne et al., ACP, 2014</b>	<b>370</b>

## Annexe A

# Liste des acronymes et notations courantes

Acronyme	Signification
AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique = International Atomic Energy Agency (IAEA)
AGCM	Atmosphere Global Circulation Model
AMO	Atlantic Multidecadal Oscillation = Oscillation Atlantique Multidécennale
AMOC	Atlantic Meridional Overturning Circulation = Branche atlantique de la circulation océanique méridienne
AOGCM	Atmosphere-Ocean Global Circulation Model
APO	Atmospheric Potential Oxygen : traceur invariant aux échanges de CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> dans le biota terrestres
CCGvu	Logiciel d'interpolation de courbes dédié aux mesures de gaz traces créé par la NOAA/CMDL
CMIP5	Coupled Model Intercomparaison Project Phase 5 : standard experimental protocol for studying the output of coupled atmosphere-ocean general circulation models (AOGCMs)
DIC	Dissolved Inorganic Carbon, carbone inorganique dissous
DOC	Dissolved Organic Carbon, carbone organique dissous
DMI	Danish Meteorological Institute
ECHAM	European Centre Hamburg Model : modèle de circulation atmosphérique générale développé par l'Institut Max Planck de Météorologie
ECHAM5	5ème génération du modèle de circulation générale ECHAM
ECHAM5wiso	Version du modèle ECHAM5 prenant en compte les isotopes de l'eau
ECMWF	European Center for Medium-Range Weather Forecast = Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT)

EOF	Empirical Orthogonal Function
ERA-interim	Réanalyses atmosphériques globales les plus récentes produites par l'ECMWF, débutant en 1979 et mises à jour en continu et en temps réel
ERA-40	Réanalyses atmosphériques globales produites par l'ECMWF couvrant la période mi-1957 à 2001
FLEXPART	FLEXible PARTicle dispersion model : modèle Lagrangien de transport et de dispersion de particules dans l'atmosphère
GAW	Global Atmospheric Watch
GC	Gaz Chromatograph = Chromatographe en phase gazeuse
GCM	Global Circulation Model
GES	Gaz à effet de serre
GHG	Greenhouse gas = Gaz à effet de serre (GES)
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat = IPCC
GNIP	Global Network for Isotopes in Precipitation <a href="http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html">http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html</a>
IAEA	International Atomic Energy Agency = Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA)
IASI	Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge : élément clé de la charge utile de la série METOP de satellites météorologiques européens en orbite polaire
ICOS	Integrated Carbon Observation System
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change = GIEC
IPSL	Institut Pierre-Simon Laplace
IVI	Ivittuut
LIM	Louvain-la-Neuve sea-Ice Model, modèle de glace de mer thermodynamique-dynamique
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique
LMDZ	LMD-zoom : modèle de Circulation Générale du LMD
LMDZiso	Version du modèle LMDZ prenant en compte les isotopes de l'eau
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
MAR	Modèle Atmosphérique Régional : modèle de climat régional couplé sol-atmosphère de l'Université Catholique de Louvain, Belgique
MPI	Max Planck Institut
NCEP	National Centers for Environmental Prediction, regroupement de centres de prévisions météorologiques américain, fournissant des réanalyses atmosphériques
NDIR	Non-Dispersive Infrared sensor

NEEM	North Greenland Eemian Ice Drilling : projet international de recherche dont le but est d'extraire une carotte de glace du nord-ouest du Groenland (77,45°N,51,06°W) atteignant l'interglaciaire précédant (Éémien), voir NEEM-Community-Members (2013)
NEMO	Nucleus for European Modelling of the Ocean : Structure de modélisation de l'océan regroupant plusieurs moteurs (dont un modèle de circulation générale de l'océan et un modèle de glace de mer)
NEMO-LIM	Modèle couplé incluant les modèles NEMO et LIM
NEMO-PISCES	Modèle couplé incluant les modèles NEMO et PISCES
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration, agence fédérale des États-Unis responsable de l'étude de l'océan et de l'atmosphère
OBM	Oceanic Biogeochemical Model = Modèle biogéochimique de l'océan
OMM	Organisation Météorologique Mondiale = World Meteorological Organization (WMO)
OGCM	Oceanic General Circulation Model = Modèle de circulation générale de l'océan
ORCA	Nom générique donné à la configuration globale du modèle océanique basé sur le couplage des modèles NEMO-LIM
PBL	Planetary Boundary Layer, aka Atmospheric Boundary Layer (ABL) = Couche Limite Planétaire
PICARRO	Marque d'analyseurs WS-CRDS continus, utilisés pour la mesure des gaz à effet de serre ou de la composition isotopique de l'eau
PISCES	Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies : modèle biogéochimique de l'océan mondial
RCM	Regional Circulation Model
Scripps	Institut de recherche Scripps situé à La Jolla, Californie
SDM	Standard Delivery Module : système d'injection de standards d'eau pour la calibration du Picarro vapeur
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water : échelle de référence internationale des valeurs de composition isotopique de l'eau
WDCGG	World Data Center For Greenhouse Gases <a href="http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/">http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/</a>
WMO	World Meteorological Organization = Organisation Météorologique Mondiale (OMM)
WS-CRDS	Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectrometer

<b>Notation</b>	<b>Signification</b>
$\delta^{18}\text{O}$	Valeur isotopique en $\text{H}_2^{18}\text{O}$ par rapport à une référence, exprimé en pour mille (‰).
$\delta\text{D}$	Valeur isotopique en HDO par rapport à une référence, exprimé en pour mille (‰).
$d$	Excès en deuterium (d-excess), exprimé en pour mille (‰).
$\delta^{18}\text{O}_v$	Valeur isotopique en $\text{H}_2^{18}\text{O}$ de la vapeur d'eau par rapport à une référence.
$\delta\text{D}_v$	Valeur isotopique en HDO de la vapeur d'eau par rapport à une référence
$d_v$	Excès en deuterium (d-excess) de la vapeur d'eau.
$\delta^{18}\text{O}_p$	Valeur isotopique en $\text{H}_2^{18}\text{O}$ des précipitations par rapport à une référence.
$\delta\text{D}_p$	Valeur isotopique en HDO des précipitations par rapport à une référence.
$d_p$	Excès en deuterium (d-excess) des précipitations.
$\alpha_B$	Rapport d'oxydation pour les échanges liés au biote de surface terrestre. Valeur : 1,1
$X_{\text{CO}_2}^R$	Fraction molaire d' $\text{CO}_2$ de référence utilisée pour le calcul du $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$
$X_{\text{O}_2}$	Fraction molaire d' $\text{O}_2$ standard dans l'air sec. Valeur : 0,2095
$\delta X_{\text{O}_2}$	Variation de la fraction molaire d' $\text{O}_2$ par rapport à la fraction molaire standard, corrigée de la concentration de $\text{CO}_2$
$X_{\text{CO}_2}$	Fraction molaire d' $\text{CO}_2$ dans une masse d'air
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	Déviations du rapport de fractions molaires $\text{O}_2/\text{N}_2$ d'un échantillon par rapport à un standard
$p\text{CO}_2$	Pression partielle de $\text{CO}_2$ , exprimée en $\mu\text{atm}$
$f\text{CO}_2$	Fugacité du $\text{CO}_2$ , exprimée en $\mu\text{atm}$
T	Température (°C ou K)
P	Pression (hPa ou mbar)
RH	Humidité relative (%)
q	Humidité spécifique (g/kg)
WS	Vitesse du vent (m/s ou km/h)
WD	Direction du vent (°)
MLD	Mixed Layer Depth : profondeur de la couche de mélange océanique
SST	Sea Surface Temperature = Température de surface de l'océan (°C ou K)

## Annexe B

# Liste des communications

## GGMT 2011 (poster) - co-auteur

Delmotte, M., Bonne, J.-L., Lavrič, J. V., Manning, A. C., Brand, W., Schmidt, M., Kazan, V. (2011) : *Three and a half years of atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> data from Ivittuut, southern Greenland*, GGMT 2011 meeting, New Zealand.

## EGU 2012 (présentation orale)

Geophysical Research Abstracts  
Vol. 14, EGU2012-9756, 2012  
EGU General Assembly 2012  
© Author(s) 2012



## Four years of atmospheric oxygen and carbon dioxide record at Ivittuut, southern Greenland

J.-L. Bonne (1), M. Delmotte (1), J.V. Lavric (2), A.C. Manning (3), L. Bopp (1), W. Brand (2), V. Kazan (1), A. Stohl (4), and O. Cloué (5)

(1) Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, France, (2) Max Planck Institute for Biogeochemistry, Jena, Germany, (3) University of East Anglia, Norwich, United Kingdom, (4) Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway, (5) Institut de Recherche sur les Lois Fondamentales de l'Univers, Saclay, France

Since September 2007, the atmospheric monitoring station of Ivittuut, southern Greenland (61.21°N, 48.17°W), has continuously recorded the atmospheric CO<sub>2</sub> mixing ratio, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio and a set of meteorological parameters (temperature, pressure, relative humidity, wind speed and wind direction). Regular flask sampling provides an additional record of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixing ratio and CO<sub>2</sub> isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ), which is also used to control the quality of the CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> continuous measurements.

Four years of atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (a proxy for O<sub>2</sub> concentration) measurements will be presented. The seasonal and inter-annual variability will be compared with the results from other high latitude sites (Alert and Point Barrow). From 2007 to 2011, our measurements show a multi-annual trend of +2.0 ppm/year and -12.7 perMeg/year respectively for CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, with annual peak-to-peak amplitude of 16.8 +/- 0.5 ppm and 135 +/- 13 perMeg. We will investigate the implications of our data in terms of APO (Atmospheric Potential Oxygen), a tracer of the oceanic component of the O<sub>2</sub> cycle, invariant to exchanges in the land biota, pointing out the role of the ocean in CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> variability, with a special emphasis on the Atlantic ocean in our case.

Selected synoptic events associated with short term changes in atmospheric composition will be analysed in relationship with air mass origins. For this purpose, local meteorological information is completed by large scale backward simulations of air masses transportation, using the semi-Lagrangian particle dispersion model Flexpart. This analysis allows characterising the influence zones crossed by the air masses versus local contamination. The temporal variability in greenhouse gases concentration at Ivittuut is then compared and analysed with respect to changes in air masses origin, and potential charge or discharge of atmospheric greenhouse gases. We therefore perform a systematic classification of air masses by origin and regions of influence, in relationship with large scale modes of climate variability.

ANR CEPS Green Greenland 2012 annual meeting, Gif-sur-Yvette  
(présentation orale)

Bonne, J.-L., Delmotte, M., Masson-Delmotte, V., Cattani (2012). : *Installation of two atmospheric composition monitoring instruments in Ivittuut, southern Greenland*, ANR CEPS Green Greenland 2012 annual meeting, Gif-sur-Yvette, France.

NEEM meeting, Gif-sur-Yvette (présentation orale) Bonne, J.-L., Delmotte, M., Cattani, O., Masson-Delmotte, V. (2012) : *Atmospheric isotopic water vapour and precipitation recording in Ivittuut, southern Greenland*, NEEM 2012 meeting, Gif-sur-Yvette, France, 2012

## EGU 2013 (présentation orale)

Geophysical Research Abstracts  
 Vol. 15, EGU2013-8487-1, 2013  
 EGU General Assembly 2013  
 © Author(s) 2013. CC Attribution 3.0 License.



## One year observation of water vapour isotopic composition at Ivittuut, Southern Greenland

Jean-Louis Bonne (1), Valérie Masson-Delmotte (1), Marc Delmotte (1), Olivier Cattani (1), Harald Sodemann (2), and Camille Risi (3)

(1) LSCE, Gif sur Yvette, France (jean-louis.bonne@lscce.ipsl.fr), (2) Institut For Atmospheric and Climate Science, ETH, Zurich, Switzerland, (3) Laboratoire de Météorologie Dynamique, Paris, France

In September 2011, an automatic continuous water vapour isotopic composition monitoring instrument has been installed in the atmospheric station of Ivittuut (61.21°N, 48.17°W), southern Greenland. Precipitation has been regularly sampled on site at event to weekly scales and analysed in our laboratory for isotopic composition. Meteorological parameters (temperature, pressure, relative humidity, wind speed and direction) and atmospheric composition (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Atmospheric Potential Oxygen) are also continuously monitored at Ivittuut. The meteorological context of our observation period will be assessed by comparison with the local climatology.

The water vapour analyser is a Picarro Wavelength Scanned Cavity Ring-Down Spectrometer (WS-CRDS, model L2120i). It is automatically and regularly calibrated on the VSMOW scale using measurements of the isotopic composition of vaporized reference water standards using the Picarro Syringe Delivery Module (SDM). As measurements are sensitive to humidity level, an experimentally estimated calibration response function is used to correct our isotopic measurements. After data treatment, successive isotopic measurements of reference waters have a standard deviation of around 0.35 per mil for  $\delta^{18}\text{O}$  and 2.3 per mil for  $\delta\text{D}$ . Our instrumentation protocol and data quality control method will be presented, together with our one year  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  and d-excess measurements in water vapour and precipitation. The relationship between surface water vapour isotopic composition and precipitation isotopic composition will be investigated based on a distillation model. Specific difficulties linked to our low maintenance remote station will also be discussed.

The processes responsible for the synoptic variability of Ivittuut water vapour isotopic composition will be investigated by comparing our observational dataset with (i) atmospheric back-trajectories and (ii) results from an isotopically-enabled atmospheric general circulation model (AGCM).

Simulations of humidity transport based on an adapted version of the Lagrangian dispersion model Flexpart allows to diagnose Ivittuut moisture sources, to retrieve the evaporation conditions, and to distinguish the influence of local and remote processes on our measurements. This site is strongly influenced by large scale humidity transport from distant sources such as seas surrounding Greenland and western to eastern North Atlantic ocean. The consistency of Flexpart calculations with isotopic distillation will be investigated.

Our observations are finally compared to daily outputs of a nudged simulation conducted with the LMDZiso AGCM nudged to atmospheric analyses. This comparison will be performed at synoptic to seasonal scales allowing to assess the spatial representativeness of our station and to identify systematic model biases. The added value of water vapour isotopic data to constrain moisture sources and assess the realism of their simulation will be discussed.

EGU 2013 (présentation orale) - co-auteur

Konstantin Gribanov, Jean Jouzel, Vladislav Bastrikov, **Jean-Louis Bonne**, Francois-Marie Breon, Martin Butzin, Olivier Cattani, Marina Kolyasnikova, Valérie Masson-Delmotte, Nikita Rokotyan, Martin Werner, and Vyacheslav Zakharov (2013) : *Maximization of information content extracted from GOSAT thermal infrared measurements on  $\delta HDO$  in the atmosphere using ground based WS-CRDS and FTIR measurements together with ECHAM5-wiso simulations*, EGU 2013 General Assembly, Vienna, Austria, 2013

ANR CEPS Green Greenland 2013 annual meeting, Gif-sur-Yvette  
(présentation orale)

Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Delmotte, M., Cattani, O., Sodemann, H., Risi, C., (2013). : *Atmospheric observations at Ivittuut, Southern Greenland*, ANR CEPS Green Greenland 2013 annual meeting, Gif-sur-Yvette, France.

International workshop on water vapour isotopes 2013, Gif-sur-Yvette  
(présentation orale)

Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Delmotte, M., Cattani, O., Risi, C., Sodemann, H., Steen-Larsen, H.-C (2013). : *Isotopic observations of water vapour in Ivittuut, Southern Greenland*, International workshop on water vapour isotopes 2013, Gif-sur-Yvette, France.

## EGU 2014 (présentation orale)

Geophysical Research Abstracts  
 Vol. 16, EGU2014-5370, 2014  
 EGU General Assembly 2014  
 © Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.



## The summer 2012 Greenland heat wave: monitoring water vapour isotopic composition along an atmospheric river event

Jean-Louis Bonne (1), Hans Christian Steen-Larsen (1), Valérie Masson-Delmotte (1), Harald Sodemann (2), Jean-Lionel Lacour (3), Camille Risi (4), Martin Werner (5), and Cathy Clerbaux (6)

(1) LSCE, Gif sur Yvette, France (jean-louis.bonne@lsce.ipsl.fr), (2) Institut for Atmospheric and Climate Science, ETH, Zurich, Switzerland, (3) Spectroscopie de l'atmosphère, Service de Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles, Belgium, (4) Laboratoire de Météorologie Dynamique, Paris, France, (5) Alfred-Wegener-Institut für Polar und Meeresforschung, Bremerhaven, Germany, (6) LATMOS, France

In July 2012, an extreme warm event occurred in Greenland, leading to surface melt over almost all the ice sheet. This event was recorded in the isotopic composition of water vapour measured by the IASI satellite along the transport pathway and at two sites where continuous in situ surface vapour isotopic measurements were conducted, situated at a coastal station of South Greenland (Ivittuut) and further North on top of the ice sheet (NEEM, NW Greenland). These observations allowed us to monitor the isotopic composition of the air mass at different stages of its advection towards Greenland, which can inform on processes along this trajectory, such as cloud properties and moisture sources. In addition, two simulations of this event, using the atmospheric general circulation models LMDZiso and ECHAM5wiso equipped with water stable isotopes and nudged towards large scale wind fields, are investigated. Furthermore, a regional high-resolution model was used to study the moisture transport to Greenland during this event using tagged water tracers of the North Atlantic ocean and coastal land evaporation.

Using moisture source diagnostic based on the Lagrangian particle dispersion model Flexpart, we show that this 2012 heat wave event corresponds to moisture sources located over the subtropical Atlantic Ocean, where intense evaporation was caused by dry air masses associated with the US intense summer drought. This moisture was then advected northward along a narrow band, due to a very stationary surface cyclone southwest of Greenland, reached southern Greenland and Ivittuut coastal station on July 9<sup>th</sup>, travelled along the west coast of Greenland, continued eastwards above the ice sheet and arrived above the NEEM deep drilling camp on July 11<sup>th</sup>.

Surface isotopic observations during the event show larger variations at NEEM than in Ivittuut, strongly reducing the isotopic and deuterium excess latitudinal gradient usually observed between South and North Greenland. This feature clearly deviates from a simple Rayleigh distillation process. LMDZiso and ECHAM5wiso correctly simulate the magnitude of humidity and temperature peaks in both surface sites, associated with a strong isotopic enrichment and a deuterium excess decrease all over Greenland. Small biases are observed on temperature, humidity as well as isotopes, with an underestimation of deuterium excess variability, which is typical for these models at those sites. IASI observations are compared to model outputs along the transport path in the free troposphere (3-6 km) where the remote sounder is most sensitive to  $\delta D$  variations.

The fingerprint of this unusual atmospheric event in future Greenland ice cores will likely be a major melt layer, as already recorded in 1889, where a similar event has probably also occurred (Neff et al. JGR submitted). Our isotopic observations provide new insights for understanding Greenland ice core records of extreme warm events.

EGU 2014 (poster)

Geophysical Research Abstracts  
Vol. 16, EGU2014-14359, 2014  
EGU General Assembly 2014  
© Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.



## **APO observations in Southern Greenland: evaluation of modelled air-sea O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes**

Jean-Louis Bonne (1), Laurent Bopp (1), Marc Delmotte (1), Patricia Cadule (1), Laure Resplandy (1), Cynthia Nevison (2), Manfredi Manizza (3), Jost Valentin Lavric (4), Andrew C. Manning (5), and Valérie Masson-Delmotte (1)

(1) LSCE, Gif sur Yvette, France (jean-louis.bonne@lsce.ipsl.fr), (2) Institute for Arctic and Alpine Research (INSTAAR), University of Colorado, Boulder, USA, (3) Geosciences Research Division, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, USA, (4) Max Planck Institute for Biogeochemistry, Jena, Germany, (5) School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, United Kingdom

Since September 2007, the atmospheric CO<sub>2</sub> mole fraction and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio (a proxy for O<sub>2</sub> concentration) have been monitored continuously at the coastal site of Ivittuut, southern Greenland (61.21°N, 48.17°W). From 2007 to 2013, our measurements show multi-annual trends of +2.0 ppm/year and -20 per meg/year respectively for CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, with annual average peak-to-peak seasonal amplitudes of 14+/-1 ppm and 130+/-15 per meg.

We investigate the implications of our data set in terms of APO (Atmospheric Potential Oxygen). This tracer, obtained by a linear combination of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> data, is invariant to CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> exchanges in the land biota, but sensitive to the oceanic component of the O<sub>2</sub> cycle. It is used as a bridge to evaluate air-sea CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> fluxes from atmospheric variations of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Global ocean biogeochemical models produce estimates of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> air-sea fluxes. Atmospheric APO variations can be simulated through transportation of these fluxes in the atmosphere by Eulerian transport models. Thus, model values of atmospheric APO can be extracted at the station location. This study is based on air-sea flux outputs from CMIP5 simulations. After atmospheric transportation, they give access to atmospheric APO climatologies which can be compared, in terms of seasonal cycles and inter-annual variability, to the in situ observations.

A preliminary study is based on the CCSM ocean model air-sea fluxes transported in the atmosphere with the MATCH transport model, over the period 1979-2004. The amplitude of the APO seasonal cycle is correctly captured, but year to year variations on this seasonal cycle appears to be underestimated compared to observations. The LMDZ atmospheric transport model is also used to transport the ocean fluxes from five CMIP5 models, over the period 1979-2005, showing different amplitudes and timings of APO seasonal cycles.

This methodology is a first step to evaluate the origin of observed APO variations at our site and then estimate the variations of atmosphere-ocean fluxes of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Conversely, our new dataset provides an insightful tool to test the validity of CMIP5 models in terms of North Atlantic CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> cycles.

## FLAIR 2014 (présentation orale) - co-auteur

Masson-Delmotte, J.-L., Bastrikov, V., **Bonne, J.-L.**, Steen-Larsen, H.C. (2014) : *Laser measurements of water stable isotopes : new perspectives in paleoclimatology and climatology*, Field Laser Applications in Industry and Research 2014 International Conference, Florence, Italy.

## Workshop : Collaboration and coordination within the Ny-Ålesund Atmospheric Flagship Programme (présentation orale)

**Bonne, J.-L.**, Masson-Delmotte, V., Steen-Larsen, H.C. (2014), Cattani, O. : *Water vapour continuous in situ isotopic observations in Ny-Ålesund*, workshop on collaboration and coordination within the Ny-Ålesund Atmospheric Flagship Programme, 2014-10-08, Potsdam, Germany.

## Arctic Change 2014 (présentation orale) - co-auteur

Steen-Larsen, H. C., **Bonne, J.-L.**, Dahl-Jensen, D., Ding, M., Jouzel, J., Sveinbjornsdottir, A. E., Werner, W., Zakharov, V., Masson-Delmotte, V : *Arctic water cycle : new constraints from water vapor isotope monitoring*, Arctic Change 2014, December 2014, Ottawa, Canada.

Due to the role of water vapor and clouds in positive feedback mechanisms, water vapor is a key player in the future Arctic climate. Ecosystems and human societies are vulnerable to climate change through even minor changes in precipitation patterns, including the occurrence of extreme events. It is therefore essential to monitor, understand and model correctly the mechanisms of transport of moisture, at the regional scale.

The relative abundance of heavy and light water in the atmospheric moisture is affected by each phase change, because of their molecular properties (diffusivity and saturation vapor pressure). As a result, the isotopic composition of water vapor provides an integrated tracer of water cycle processes involved in evapo-transpiration, moisture transport, and cloud formation. Second order parameters such as deuterium excess can carry a signal related to moisture origin. A correct representation of these water cycle processes, is expected to play a key role in knowledge of the future Arctic climate (Bintanja & Selten, 2014). Because water stable isotopes are incorporated in a growing number of regional to general circulation atmospheric models, such data can be used to benchmark atmospheric model results with a focus on the Arctic hydrological cycle.

We present here results from international efforts to obtain water vapour measurements in the Arctic, using a network of land stations and ships. This presentation will highlight the specificities and complementarities of observations so far obtained from different sites (Greenland,

Iceland, Svalbard, Siberia and research ships), calling for an international coordinated monitoring. Moreover, we report results from comparison with isotope-enabled general circulation models (nudged to re-analysis products), showing that they fail to correctly represent several key processes associated with the spatio-temporal variability of deuterium excess. The comparison of different stations, and calculations based on Lagrangian backtrajectories are used to diagnose the spatial footprint of each station, arguing for an expanded and structured water vapor isotope monitoring network in the Arctic.

A case study focused on the atmospheric river event of July 2012 leading to widespread melt at the surface of the Greenland ice sheet demonstrates the added value of synchronized measurements along a north Atlantic-Arctic transect. We use concomitant in-situ water vapor isotope measurement in the mid-latitudes (Bermuda), South Greenland (Ivittuut), and North-West Greenland (NEEM) together with remote sensing (satellite) water vapor isotope products and isotope modeling to characterize the moisture origin and atmospheric hydrological processes acting during this major extra-tropical storm.

Since the polar amplification of global warming very likely will lead to increased activity in extra-tropical cyclonic activity and atmospheric river events with serious consequences for the local communities and stakeholders across the Arctic, we argue for the importance of observations of these type of events.

### AGU General Assembly 2014 (présentation orale)

**Bonne, J.-L.**, Steen-Larsen, H. C., Risi, C., Werner, M., Sodemann, H., Lacour, J.-L., Fettweis, X., Cesana, G., Delmotte, M., Cattani, O., Clerbaux, C., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Masson-Delmotte, V. : *Southern Greenland water vapour isotopic composition at the crossroads of Atlantic and Arctic moisture*, AGU General Assembly 2014, December 2014, San-Francisco, California US.

Since September 2011, a continuous water vapour isotopic composition monitoring instrument has been remotely operated in Ivittuut (61.21°N, 48.17°W), southern Greenland. Meteorological parameters are monitored and precipitation has been sampled and analysed for isotopic composition, suggesting equilibrium between surface vapour and precipitation. The data depict small summer diurnal variations.  $\delta^{18}\text{O}$  and deuterium excess (d-excess) are generally anti-correlated and show important seasonal variations (with respective amplitudes of 10 and 20 ‰), and large synoptic variations associated to low-pressure systems (typically +5 ‰ on  $\delta^{18}\text{O}$  and -15 ‰ on d-excess).

The moisture sources, estimated based on Lagrangian back-trajectories, are primarily influenced by the western North Atlantic, and north-eastern American continent. Notable are important seasonal and synoptic shifts of the moisture sources, and sporadic influences of the

Arctic or the eastern North Atlantic. Moisture sources variations can be related to changes in water vapour isotopic composition, and the isotopic fingerprints can be attributed to the areas of moisture origins. Isotopic enabled AGCMs nudged to meteorology (LMDZiso, ECHAM5-wiso), despite biases, correctly capture the  $\delta^{18}\text{O}$  changes, but underestimate the d-excess changes. They allow to identify a high correlation between the southern Greenland d-excess and the simulated relative humidity and d-excess in the moisture source region south of Greenland.

An extreme high temperature event in July 2012 affecting all Greenland, similar to ice sheet melt events during the medieval periods and one event in 1889 documented by Greenland ice core records, has been analysed regarding water vapour isotopic composition, using remote sensing (IASI) and in situ observations from Bermuda to northern Greenland (NEEM station). Our southern Greenland observations allow to track the water vapour evolution during this event along the moisture transport path, depicting the northward propagation of an isotopic signal inherited from the meteorological conditions during evaporation.

Overall, our observations provide valuable information for interpreting Greenland ice core records as well as for evaluating water vapour isotopic simulations in atmospheric models.

#### AGU General Assembly 2014 (présentation orale) - co-auteur

H. C. Steen-Larsen, V. Masson-Delmotte, C. Risi, K. Yoshimura, M. Werner, M. Butzin, E. Brun, A. Landais, **J.-L. Bonne**, D. Dahl-Jensen : *Using water vapor isotope observations from above the Greenland Ice Sheet to improve the interpretation of ice core water stable isotope records*, AGU General Assembly 2014, December 2014, San-Francisco, California US.

#### International Symposium on Isotope Hydrology : Revisiting Foundations and Exploring Frontiers 2015 (poster)

**Bonne, J.-L.**, Steen-Larsen, H. C., Risi, C., Werner, M., Sodemann, H., Lacour, J.-L., Delmotte, M., Clerbaux, C., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Masson-Delmotte, V. : *Combining multiple types of datasets of water isotopic composition : insights from the analysis of the summer 2012 Greenland heat wave*, IAEA International Symposium on Isotope Hydrology, May 2015, Vienna, Austria.

## Annexe C

# Liste des publications

**Bonne, J.-L.**, Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Delmotte, M., Risi, C., Sodemann, H. Steen-Larsen, H. C. (2014) : *The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland*, Atmos. Chem. Phys., 14, 4419-4439, doi :10.5194/acp-14-4419-2014.

**Bonne, J.-L.**, Steen-Larsen, H. C., Risi, C., Werner, M., Sodemann, H., Lacour, J.-L., Fettweis, X., Cesana, G., Delmotte, M., Cattani, O., Vallelonga, P., Kjær, H. A., Clerbaux, C., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Masson-Delmotte, V., (2015) : *The summer 2012 Greenland heat wave : in situ and remote sensing observations of water vapour isotopic composition along an atmospheric river event* accepted for J. Geophys. Res. Atmospheres

Berchet, A., Pison, I., Chevallier, F, **Bonne, J.-L.**, Paris, J.-D. (2014) : *Objectified quantification of uncertainties in Bayesian atmospheric inversions*, Geosci. Model Dev. Discuss., 7, 4777-4827, doi :10.5194/gmdd-7-4777-2014, 2014.

Berchet, A., Pison, I., Chevallier, F, Paris, J.-D., Bousquet, P., **Bonne, J.-L.**, Arshinov, M. Y., Boesch, H., Cressot, C., Dlugokencky, E. J., Hatakka, J., Lavric, J., Machida, T., Sasakawa, M., Spahni, R., Winderlich, J. (2014) : *Natural and anthropogenic methane fluxes in Eurasia : a meso-scale quantification by generalized atmospheric inversion*, Biogeosciences Discuss., 11, 14587-14637, doi :10.5194/bgd-11-14587-2014, 2014.

Delmotte, M., **Bonne, J.-L.**, Lavrič, J.V., Manning, A., Brand, W., Cloué, O, Schmidt, M., Vuillemin, C. , Wastine, B., Hazan, L., Ramonet, M. (2014) : *A continuous in-situ atmospheric monitoring station at Ivittuut, Southern Greenland*, in preparation for Atmos. Meas. Tech.

Dupont, J.C., Haeffelin, M., Badosa, J., Elias, T., Favez, O., Petit, J.-E., Meleux, F., Sciare, J., Crenn, V., **Bonne, J.-L.** (2015) : *Humidity, clouds, radiation and boundary layer dynamics effects on an extreme air pollution event in Paris*, in preparation for Geophys. Res. Let.

Gribanov, K., Jouzel, J., Bastrikov, V., **Bonne, J.-L.**, Breon, F.-M., Butzin, M., Cattani, O., Masson-Delmotte, V., Rokotyan, N., Werner, M., Zakharov, V., (2014) : *Developing a western Siberia reference site for tropospheric water vapour isotopologue observations obtained by different techniques (in situ and remote sensing)*, Atmos. Chem. Phys., 14, 5943-5957, doi :10.5194/acp-14-5943-2014.

Lopez, M., Schmidt, M., Ramonet, M., **Bonne, J.-L.**, Colomb, A., Kazan, V., Laj, P., Pichon, J.-M. (2014) : *A gas chromatograph system for semi-continuous greenhouse gas measurements at Puy-de-Dôme station, center France*, under review (minor revisions) for Atmos. Meas. Tech., 2015

Steen-Larsen, H. C., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Jonsson, T., Ritter, F., **Bonne, J.-L.**, Masson-Delmotte, V., Sodemann, H., Blunier, T., Dahl-Jensen, D., Vinther, B. M. (2015) : *Moisture sources and synoptic to seasonal variability of North Atlantic water vapor isotopic composition* under review for J. Geophys. Res. Atmospheres

## Annexe D

Formulaire de validation de  
l'analyseur Picarro GES de  
CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> d'après les tests effectués  
au LSCE pour l'intégration au  
réseau ICOS

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	1	Nb Pages	18

**Document title : Picarro CFADS #2164 Validation Report**

**Document History:**

Date	Version	Authors	Comments
24/08/2011	A	Jean-Louis Bonne / Marie Darding	Creation
24/08/2011	B	Jean-Louis Bonne	Correction
02/09/2011	C	Jean-Louis Bonne	Correction
16/09/2011	D	Jean-Louis Bonne	Correction

**Document circulation :**

Name	Affiliation	Purpose	Date :
Marie Darding	LSCE	Correction	24/08/2011
Benoit Wastine	LSCE	Correction	26/08/2011
Marc Delmotte	LSCE	Correction	16/09/2011

**Document approval**

**Approval date**

Michel Ramonet

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	2	Nb Pages	18

## Summary

1. History of the instrument .....	3
2. Materials and Methods .....	4
3. Results .....	6
3.1. Precision .....	6
3.2. Repeatability.....	8
3.3. Stability and linearity.....	10
3.4. Influence of the inlet pressure .....	12
3.5. Stabilization time.....	13
3.6. Comparison with other instruments .....	15
4. Conclusion .....	18

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	3	Nb Pages	18

## 1. History of the instrument

- Serial number: CFADS-2164
- Model: G2301
- Date of purchase: March 2011 (ANR Green Greenland)
- Date of delivery: 2011/04/15
- Date of installation in lab test: 2011/04/15
- Location of test: LSCE, Gif-sur- Yvette, France
- Test done by: Jean-Louis Bonne
- End of test: 2011/07/07
- Final destination: Ivittuut, Greenland
- Installation date on site: 2011/09/01
- Software version: Fig.1

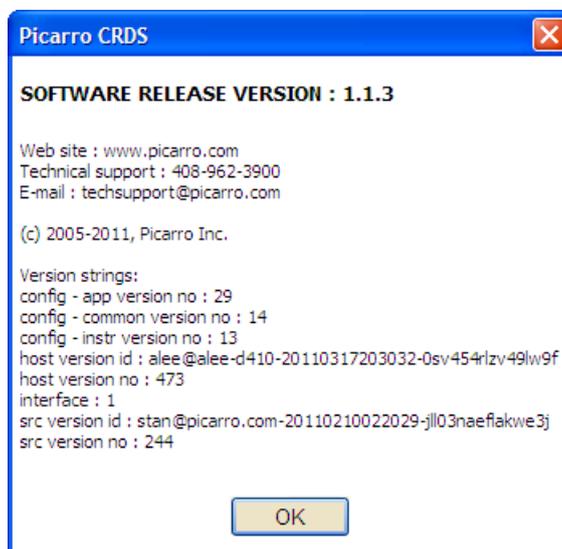


Figure 1: Screenshot of software versioning

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	4	Nb Pages	18

## 2. Materials and Methods

The results presented in this report were obtained between April 15<sup>th</sup> and July 7<sup>th</sup> 2011 with Picarro G2301 analyser. This instrument, called CFADS-2164, was purchased by LSCE to be installed in Greenland (Ivittut). To conduct our experiments, we used natural and dried ambient air, and high-pressure tanks filled with dry natural air. For ambient air measurements we use inlets, located on the roof of the LSCE building in Gif sur Yvette, 10 m above the ground) connected by a ½" DEKABON tubing to our lab (50m long). To dry the ambient air, we passed it through a glass trap placed in an ethanol bath kept at about -70°C by using a HAAKE EK90 immersion cooler. The high-pressure tanks (calibrated with GC) were measured using TESCOM (stainless steel) or SCOTT MARTIN (brass: 514C) two stage regulators and 1/16" stainless steel tubing. We used a multi-position valve from VICI to switch automatically from a gas sample to another one. The multi-position valve was controlled using the six +12 V DC power supplies of the instrument combined with a system of relays and the sequencer included in the instrument's software. Flow rates of the gas sample stream were measured using a digital mass flow meter from Agilent Technologies ADM2000 (0.5-1000 ml/min). We used the correction formula established by Picarro (White Paper, 2009) when measuring wet ambient air concentrations. These formulas allow to take into account the water vapour influence (dilution + pressure broadening effects) and to express the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentration in dry conditions. The experimental setup for all tests is presented in Figure 2.

Comment: Picarro's analyzer regulates the cavity pressure but not the flow-rate.

Note: The test protocol will include an evaluation of the water vapor content in the gas sample reported CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations, not done on this instrument. This evaluation will consist of two phases:

- 1- Calibration of the reported water level measurement with a chilled mirror hygrometer
- 2- Comparison of a dry and humidified gas sample

Notations:

\_r: raw data, without correction factor for H<sub>2</sub>O (Picarro's formula: Table 1)

\_cal: data corrected after CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> calibration.

Example:

CO<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>\_dry: CO<sub>2</sub> concentrations corrected with Picarro's formula: Table 1

CO<sub>2</sub>\_r: raw CO<sub>2</sub> concentrations (without Picarro's corrective factor)

CO<sub>2</sub>\_cal: CO<sub>2</sub> concentrations corrected with Picarro's formula and calibration factors

CO<sub>2</sub>\_r\_cal: CO<sub>2</sub> concentrations raw (without Picarro's corrective factor) corrected with calibration factors

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	5	Nb Pages	18

Formula established by Picarro to correct for water vapor effect:

$$[X]_{dry} = \frac{[X]_{wet}}{1 + a[H_2O] + b[H_2O]^2}$$

[X]	a	B
CO <sub>2</sub>	-0.012300	-2.888x10 <sup>-4</sup>
CH <sub>4</sub>	-0.0099673	-2.429 x10 <sup>-4</sup>

Table 1: Coefficients used to correct the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations for water vapor level influence as found in the configuration file "C:\Picarro\G2000\InstrConfig\Calibration\InstrCal\InstrCal.ini"

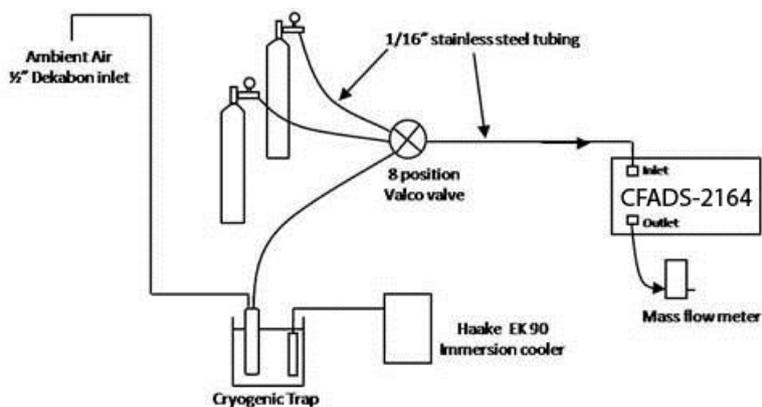


Figure 2: Schematic description of the experimental setup

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	6	Nb Pages	18

### 3. Results

#### 3.1. Precision

▪ Conditions:

We call measurement precision the best agreement between measured quantity values obtained by continuous measurements of the same gas sample. To assess the precision of the instrument we measure a high pressure cylinder filled with dry air over a long period of time (> 30 hours), and we look at the dispersion ( $1\sigma$ ) of the data for different averaging times. The results are summarized in Table 3 and Fig.3 and 4.

Period	Target Tank (Pressure)	Pressure regulator	Flow-rate (mL/min)	Analysis duration (hours)
04/05 to 05/05/2011	D609139 (1300 Psi)	SCO 70	315 @ 0,8 bar	30

Table 2: Conditions of the precision evaluation experiment.

▪ Results: 30 hours measurement period between 04-05<sup>th</sup> of April (with 1.5 hour stabilization time)

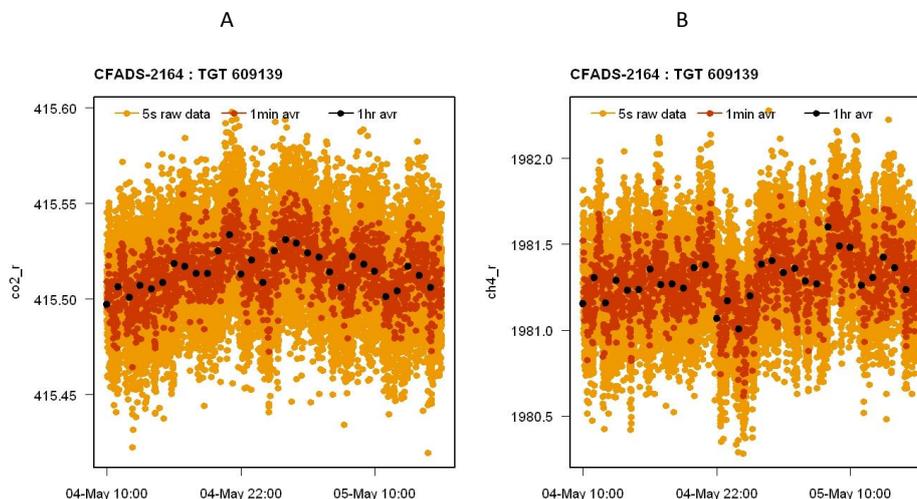


Figure 3A, B: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations measured for a target tank during a 30 hours period (The 30 first hours of the experiment).

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>		Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>		Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>		Page	7	Nb Pages	18

	CO <sub>2</sub> raw		CH <sub>4</sub> raw	
	Mean (ppm)	1 σ (ppm)	Mean (ppb)	1 σ (ppb)
5 sec data	415.514	0.023	1981.29	0.25
1 min data	415.514	0.015	1981.29	0.19
1 hr data	415.514	0.010	1981.29	0.13

Table 3: Summary of the results obtained when measuring the D609139 cylinder for 30 hours.

From our experiment we can assess the raw precision of the instrument (5s data) to be 0.02 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.3 ppb for CH<sub>4</sub>. These numbers are in agreement with those given by Picarro in the certificate of compliance of the instrument: 0.016 ppm precision for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb precision for CH<sub>4</sub>. By averaging the data we can increase the precision of the instrument (0.015 ppm CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb CH<sub>4</sub> for 1 minute averages) but the Allan variances study (Figure 4) indicates that there is no gain anymore beyond 10 minutes (600 secondes) averaging time.

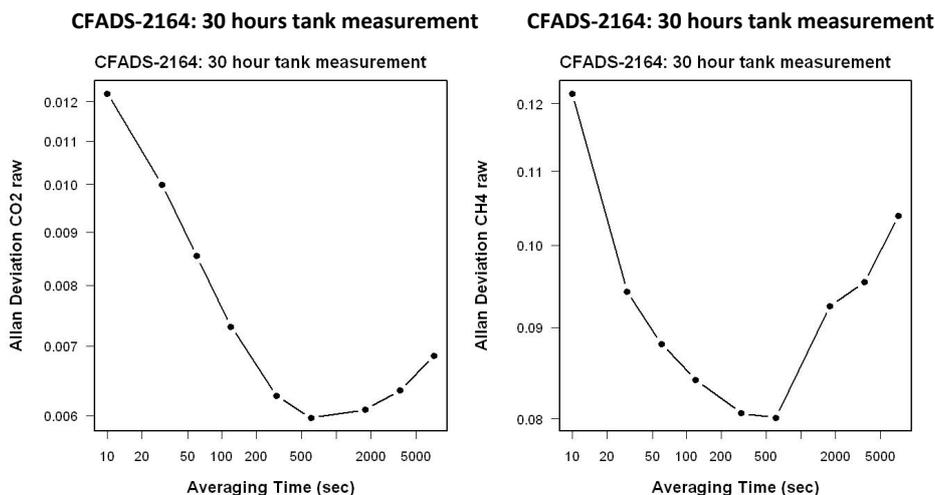


Figure 4: Allan variance for CO<sub>2</sub> (left) and CH<sub>4</sub> (right), on a logarithmic scale.

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	8	Nb Pages	18

### 3.2. Repeatability

- Conditions:

We call measurement repeatability the best agreement between measured quantity values obtained by repeated measurements of a same gas sample under similar conditions. To assess the repeatability of the instrument we measure several times a high pressure cylinder filled with dry air for 30 minutes alternately with dry ambient air over a period of 7 days, we look at the dispersion ( $1\sigma$ ) of the averaged concentrations calculated by excluding the first 20 minutes for stabilization time. The tests are described Table 4, 5 and Figure 6.

Period	Target Tank	Pressure regulator	Flow-rate (mL/min)	Analysis Interval (hours)	Analysis Duration (min)
06/05 to 13/05/2011	D609139	SCO 70	120 @ 0.8bar	5	30

*Table 4: Conditions of the repeatability evaluation experiment*

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			
	<b>VALIDATION REPORT</b>			
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			
Ref.	ATC-TL-REC-009			
Date	16/09/2011	Version	D	
Page	9	Nb Pages	18	

▪ Results:

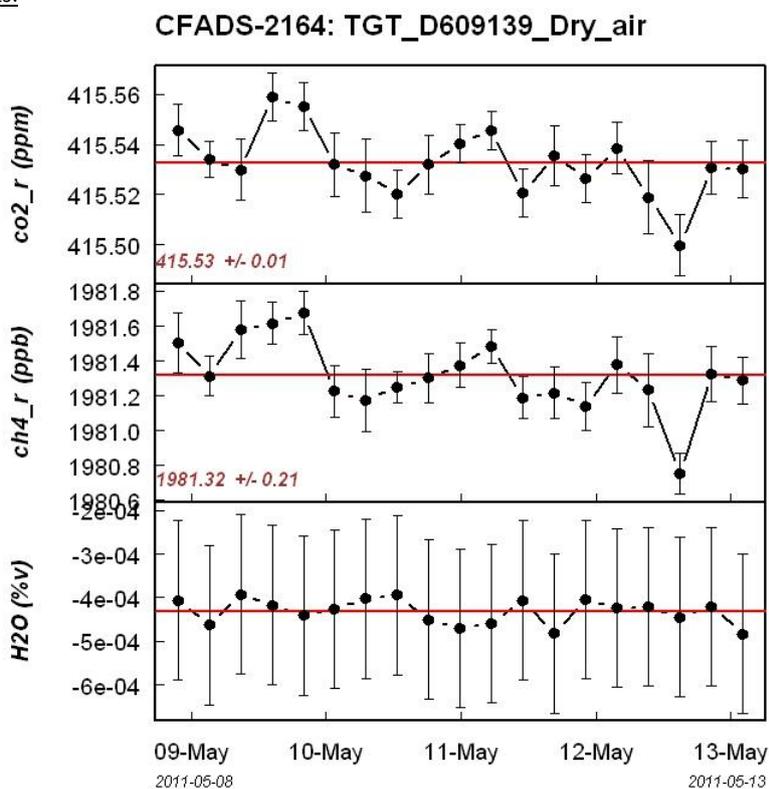


Figure 5: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O mean concentrations measured for a target tank for 30 minute periods (averaging time: 10 last minutes).

	N	Mean value	1 SD	Max drift (peak to peak)	Mean SD over averaging time (10min)
CO <sub>2</sub> (ppm)	19	415.53	0.01	0.06	0.01
CH <sub>4</sub> (ppb)	19	1981.32	0.21	0.92	0.14
H <sub>2</sub> O (%v)	19	-4.3*10 <sup>-4</sup>	2.9*10 <sup>-5</sup>	9.1*10 <sup>-5</sup>	1.5*10 <sup>-4</sup>

Table 5: Summary of the results obtained when measuring the D609139 cylinder for 30 minutes alternatively with ambient air. Red lines indicate mean of concentrations.

From our experiment, we can assess the repeatability to be 0.01 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb for CH<sub>4</sub> (Figure 5).

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	10	Nb Pages	18

### 3.3. Stability and linearity

▪ Conditions:

We repeated several calibrations of the instrument 1/ to see how reliable and stable the calibration curve are over time and 2/ to assess the linearity of the instrument. In total 5 calibrations have been performed between April 2011 and July 2011. We used 3 standards tanks filled by MPI-BGC Jena and calibrated at LSCE with a GC in October 2010 against the CMDL 89 CH<sub>4</sub> scale and the WMO 2007 CO<sub>2</sub> scale (Table 6). A calibration episode consists of a repeated sequence of measurement (4 times minimum) where standards are analyzed for 30 minutes from the lowest to the highest concentrations.

Calibration Tank	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)	Pressure regulator
D420476	349.95	1743.81	SCO 29
D420485	408.52	1944.65	SCO 31
D420510	443.72	2133.37	SCO 001

Table 6: Standards used to calibrate the instrument.

▪ Results:

After each calibration episode a linear calibration function is calculated that allows us to express the reported concentrations from the instrument into the WMO scale for CO<sub>2</sub> and CMDL 89 scale for CH<sub>4</sub>. If we look at the stability of the reported concentrations given for the 3 standards, we observe a non negligible variability for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Almost all reported concentrations are varying within a 0.05 ppm CO<sub>2</sub> interval and within a 0.5 ppb CH<sub>4</sub> interval (Figure 6). If we look now at the distribution of the linear fit residuals, we note that they are well distributed around zero within a ±0.02 ppm for CO<sub>2</sub> and within a ±0.3 ppb for CH<sub>4</sub>. Moreover, the correlation factors for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are close to 1 (see Table 7), which seems to characterize pretty well the linearity of the instrument, at least in the range of 350-440 ppm for CO<sub>2</sub> and 1740-2130 ppb for CH<sub>4</sub>.

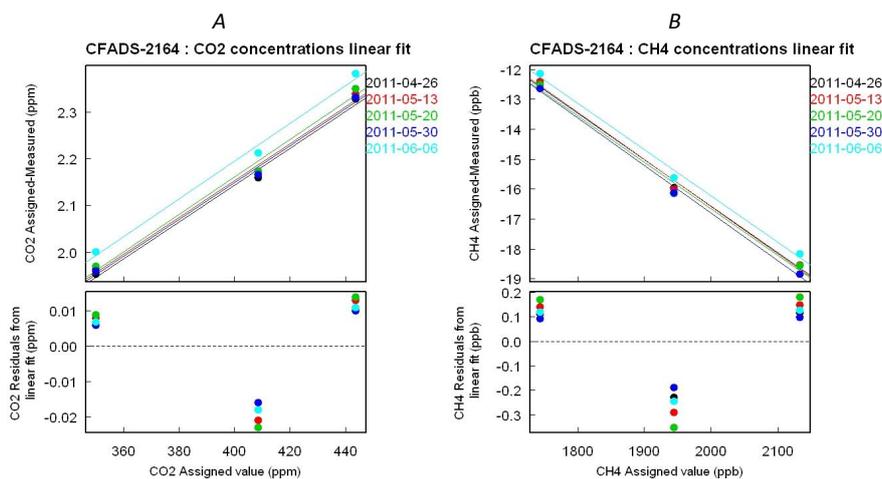


Figure 6A, B: Summary of the different calibrations performed with the Picarro instrument. Above are presented the differences between the assigned and the reported CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations. Below are the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> residuals from a linear fit.

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b> <b>VALIDATION REPORT</b> <b>PICARRO CFADS #2164</b>			Ref.	ATC-TL-REC-009			
				Date	16/09/2011	Version	D	
				Page	11	Nb Pages	18	

	$(CO_{2\text{reported}} - CO_{2\text{assigned}}) = f(CO_{2\text{assigned}})$			$(CH_{4\text{reported}} - CH_{4\text{assigned}}) = f(CH_{4\text{assigned}})$		
	Intercept	Slope	R <sup>2</sup>	Intercept	Slope	R <sup>2</sup>
26/04/2011	0.56	0.00398	0.99	14.524	-0.01555	1.00
13/05/2011	0.57	0.00398	0.99	14.885	0.01573	0.99
20/05/2011	0.558	0.00403	0.99	14.406	-0.01553	0.99
30/05/2011	0.583	0.00395	0.99	40.949	-0.01588	1.00
06/06/2011	0.577	0.00407	0.99	14.723	-0.01547	1.00

Table 7: Summary of the calibration linear functions calculated for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

Linear regressions are done with "lin fit" function in the software R (R version 2.12.2 (2011-02-25), Copyright © 2008, The R Foundation for Statistical Computing).

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>		Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>		Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>		Page	12	Nb Pages	18

### 3.4. Influence of the inlet pressure

▪ **Conditions:**

In this section we look at the potential bias induced by the inlet pressure of the gas sample. It is to be noted that if the pressure is precisely controlled inside the optical cavity of the Picarro instrument, there is no regulation of the sample flow which is influenced by the inlet pressure. The experiment consisted in connecting a high pressure cylinder directly to the Picarro's inlet and to measure the CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations for different pressure ranges (Table 8).

Date	Target Tank (Pressure)	Pressure regulator	Inlet Pressure range (bar)	Analysis duration by step (min)
01/06/2011	D609139 (1000Psi)	SCO 70	0.2 / 0.4 / 0.6 / 0.8 / 1.0	20

Table 8: Conditions of the inlet pressure sensitivity experiment

▪ **Results:**

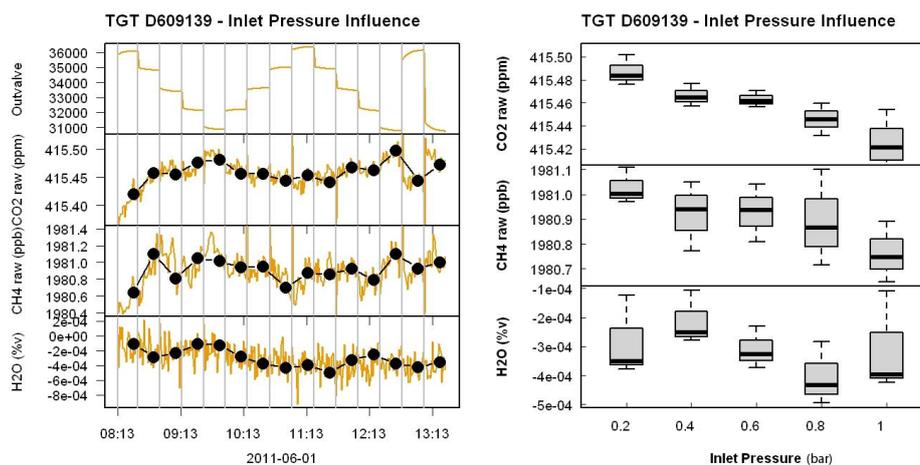


Figure 7: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations measured for a target tank at different inlet pressures (left) and corresponding box plots (right). The outvalve value is representing the outlet electronic valve opening and is directly proportional to the inlet pressure.

From our experiment, when varying the delivery pressure between 0.2 and 1.0 bar, we see higher CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations for the lowest inlet pressure (0.2bar) (about 0.08ppm for CO<sub>2</sub> and 0.3ppb for CH<sub>4</sub>). The station's setup generates inlet pressure fluctuations less than 0.5 bar, so this possible influence is not critical for routine measurement.

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	13	Nb Pages	18

### 3.5. Stabilization time

▪ Conditions:

In this section, we estimate the time that is needed to get stable concentrations when switching from two different air samples. Basically, we look at the concentrations measured for a gas cylinder analyzed alternatively within a sequence of wet or dry ambient air (Table 9).

Date	Target Tank (Pressure)	Inlet Pressure	Analysis duration (min)	Flow-rate (mL/min)	Alternatively with
27/04/2011 to 04/05/2011	D609139 (1400 psi)	1.1 bar	30	205	Wet ambient air for 4 hours.
06/05/2011 to 13/05/2011	D609139 (1100Psi)	0.8 bar	30	110	Dry ambient air for 4 hours

Table 9: Conditions of the stabilization time experiment.

▪ Results:

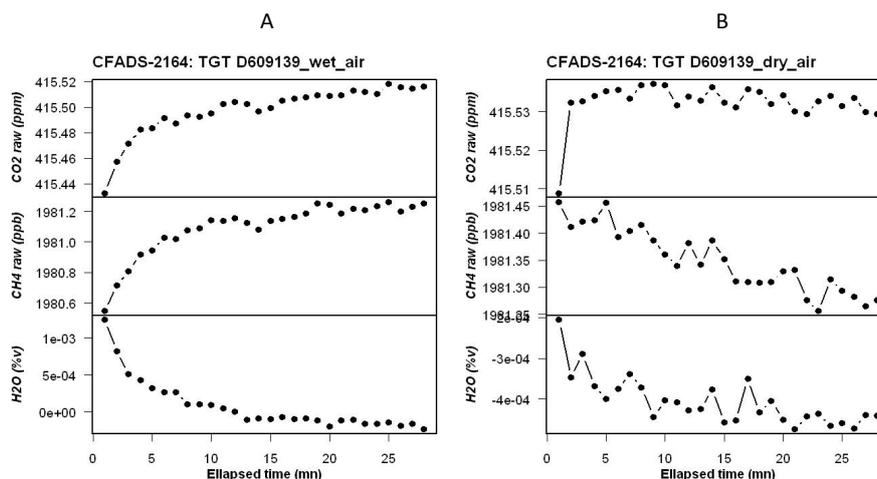


Figure 8 A, B: Mean of 19 concentration profiles as measured for a Target tank when the Target tank is analyzed alternatively with wet ambient air (A) and dry ambient air (B).

We can see Figure 8, a stabilization time depending principally on water vapor concentration. To determine this time with more precision, slopes for each 4 minutes were calculated for H<sub>2</sub>O (Table 10). Stabilization time is clearly linked to our experimental conditions (Flow-rate, water vapor level), so it is clever to have 2 different criteria in order to have a time interval whereas just one value depending clearly of conditions. Our criteria are slope's sign changing and slope's absolute value lower than 9.9e-6 ppm/min.

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	ATC-TL-REC-009		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	14	Nb Pages	18

Time (minutes)	Slope H <sub>2</sub> O on 4 points: Wet Air (%v./min)	Slope H <sub>2</sub> O on 4 points: Dry air (%v./min)
1:4	-3.888542e-04	-1.568558e-04
2:5	-1.627218e-04	-3.150697e-05
3:6	-1.130718e-04	-2.263160e-05
4:7	-4.949424e-05	-1.450709e-05
5:8	-5.643799e-05	2.812794e-06
6:9	-4.050649e-05	9.480914e-06
7:10	-4.502766e-05	-1.910196e-05
8:11	-2.594688e-05	-1.286154e-05
9:12	-1.644080e-05	-8.354113e-06
10:13	-3.808288e-05	3.701944e-06
11:14	-5.071135e-05	-6.089483e-06
12:15	-3.746397e-05	2.894773e-06
13:16	-2.940431e-06	-2.432355e-06
14:17	9.514323e-06	-8.835254e-06
15:18	-3.636176e-06	1.094013e-05
16:19	-9.487063e-06	2.824500e-06
17:20	-1.642978e-05	1.306175e-05
18:21	-1.464750e-05	-2.091354e-05
19:22	-4.674521e-06	-1.398172e-05
20:23	3.897678e-06	-1.281798e-05
21:24	7.233849e-06	8.382250e-06
22:25	-3.320529e-07	-2.065769e-06
23:26	-2.168113e-05	-2.592328e-07
24:27	-1.088276e-05	-1.365080e-05
25:28	-6.908532e-06	1.157953e-05
26:29	-1.989046e-05	1.841489e-06
27:30		1.455427e-05

Table 10: Slope establish for 4 consecutive minutes of water concentration profile.

As shown in figure 8, the stabilization time is clearly influenced by the presence or not of water vapor levels inside the cavity. Under our experimental conditions (water vapor level, Flow-rate), it takes between 13 and 14 minutes to get stable H<sub>2</sub>O measurements for the target sample when it is measured alternatively with wet ambient air (Table 10), whereas it is almost immediate when measured alternatively with dry air (5 minutes).

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	ATC-TL-REC-009		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	15	Nb Pages	18

### 3.6. Comparison with other instruments

▪ Conditions:

In this section, we show the comparison of ambient air measurements between the Picarro #2164 and other instruments which are used routinely in our institute. We also took benefit of these comparison exercises to evaluate the efficiency of the water vapor correction formula established by Picarro by comparing wet and dried ambient air measurements.

The instruments used in this study are:

1/ GC HP 6890A: the GC measures dried ambient air using a cryogenic trap. One analysis takes about five minutes, allowing two to six air samples analyses per hour. The calculations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> mixing ratios are performed against tanks calibrated in 2007 by NOAA/CMDL (WMO 2007 scale for CO<sub>2</sub>, CMDL 89 scale for CH<sub>4</sub>).

A time adjustment was done on GC data in order to have the two instrument synchronised.

2/ Picarro #2141, model G2301, calibrated with the same CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> scale used for the Picarro #2164.

Period	CFADS-2164	CFADS-2141	GC
#1: 13/05/2011 20h to 18/05/2011 00h	Wet	--	Dry
#2: 23/05/2011 16h to 28/05/2011 19h	Dry	--	Dry
#3: 27/04/2011 10h to 04/05/2011 09h	Wet	Dry	--
#4: 23/05/2011 16h to 28/05/2011 19h	Dry	Dry	--

Table 10: Intralab comparison experiments.

Results: 1) Period #1: CFADS-2164 (wet) compares to GC (dry)

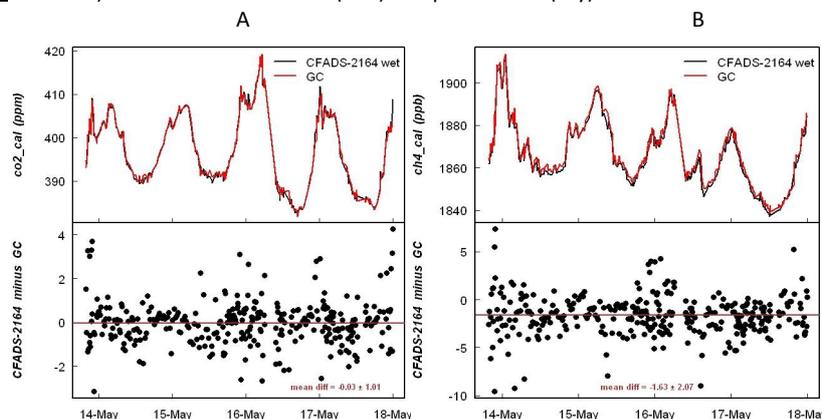


Figure 10A ,B: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> minute averaged concentrations as measured in wet ambient air with the CFADS-2164 analyzer and in dry ambient air with the GC system.

In this experiment, we used the calibration performed on May, 13, 2011 to correct the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations from the Picarro #2164. Thus, we obtain a mean difference of  $-0.03 \pm 1.01$  ppm for CO<sub>2</sub> and  $-1.63 \pm 2.07$  ppb for CH<sub>4</sub>.

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>		Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>		Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>		Page	16	Nb Pages	18

2) Period #2: CFADS-2164 (dry) compares to GC (dry)

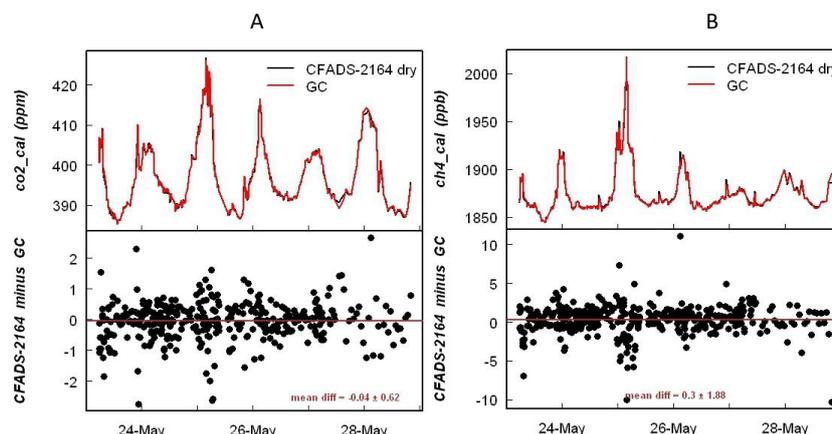


Figure 5A, B: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> minute averaged concentrations as measured in dry ambient air with the CFADS-2164 analyzer and the GC system.

In this experiment, we used the calibration performed on May, 20, 2011 to correct the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations from the Picarro #2164. Thus, we obtain a mean difference of  $-0.04 \pm 0.62$  ppm CO<sub>2</sub> and  $-0.3 \pm 1.88$  ppb CH<sub>4</sub>.

3) Period #3: CFADS-2164 (wet) compares to CFADS-2141 (dry)

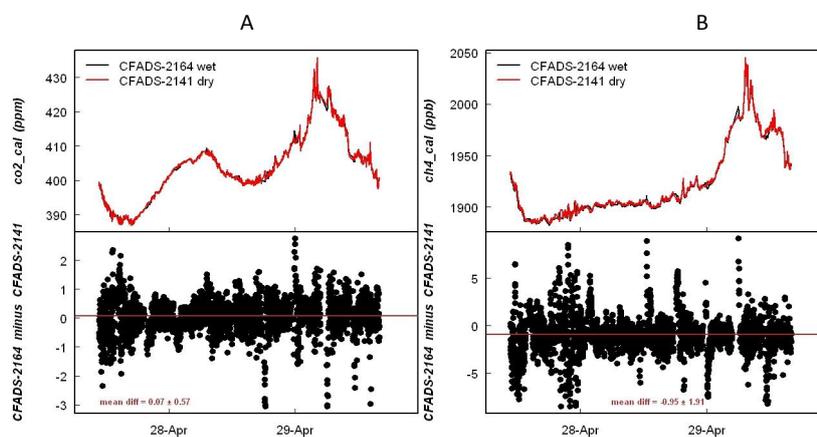


Figure 9A,B: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> minute averaged concentrations as measured with the Picarro #2164 in wet ambient air and with the Picarro #2141 in dry ambient air.

In this experiment, we used the calibration performed on April, 26, 2011 on both Picarro instruments to correct the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations. We considered as outliers, comparison points where the differences between the Picarro 2164 and the Picarro 2141 were outside the intervals  $\pm 3$ ppm for CO<sub>2</sub>

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	17	Nb Pages	18

and  $\pm 10$  ppb for CH<sub>4</sub> (outlier=4% of data). Most of these outliers are due to different time response of the instruments. We obtain a mean difference of  $0.07 \pm 0.57$  ppm CO<sub>2</sub> and  $-0.95 \pm 1.91$  ppb CH<sub>4</sub>.

4) Period #4: CFADS-2164 (dry) compares to CFADS-2141 (dry)

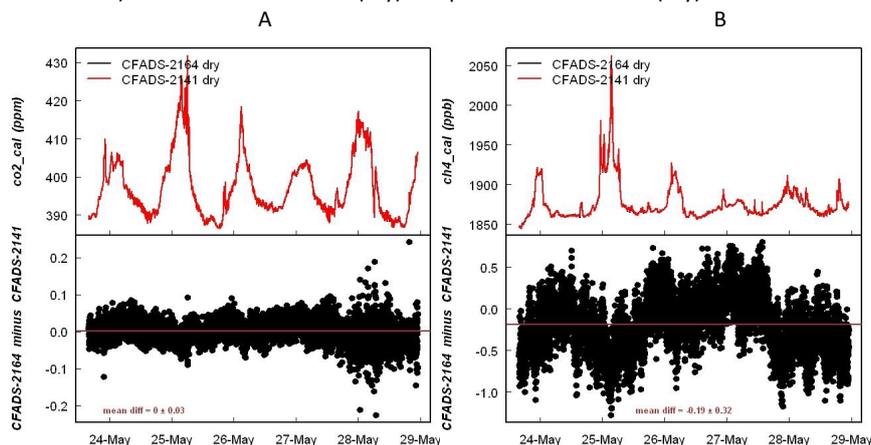


Figure 62A, B: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> minute averaged concentrations as measured with the Picarrros #2164 and #2141 in dry ambient air.

In this experiment, we used the calibration performed on May, 20, 2011 on both Picarro instruments to correct the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations. We obtain a mean difference of  $-0.00 \pm 0.03$  ppm CO<sub>2</sub> and  $-0.19 \pm 0.32$  ppb CH<sub>4</sub>.

▪ Summary:

As shown in table 11, the results obtained during these comparisons exercises are quite heterogeneous. The comparisons with the GC are characterized by a large variability that can be explained by the different temporal resolution of the instruments. As a rule, we note that the agreements between the different methods were better when the #2164 instrument was measuring dried ambient air. It is particularly noticeable for the CH<sub>4</sub> and it asks the question of the efficiency of the empirical correction of the water vapor effect.

Period		CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)
#1: 13/05/2011 20h to 18/05/2011 00h	#2164 (wet) - GC (dry)	$-0.03 \pm 1.01$	$-1.63 \pm 2.07$
#2: 23/05/2011 16h to 28/05/2011 19h	#2164 (dry) - GC (dry)	$-0.04 \pm 0.62$	$-0.3 \pm 1.88$
#3: 27/04/2011 10h to 04/05/2011 09h	#2164 (wet) - #2141 (dry)	$0.07 \pm 0.57$	$-0.95 \pm 1.91$
#4: 23/05/2011 16h to 28/05/2011 19h	#2164 (dry) - #2141 (dry)	$-0.00 \pm 0.03$	$-0.19 \pm 0.32$

Table 11: Summary of the results obtained during the different intralab comparisons.

	<b>ICOS ATC TEST LAB</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>VALIDATION REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	D
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	18	Nb Pages	18

## 4. Conclusion

The raw precision of the instrument (5s data) has been estimated to be 0.02 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.3 ppb for CH<sub>4</sub>. With 1 minute averaging time, the precision is improved to 0.02 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb for CH<sub>4</sub>.

The repeatability has been estimated to be 0.01 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb for CH<sub>4</sub> when analyzing 19 times a cylinder over a 7 days period.

A non negligible variability in the reported CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and even H<sub>2</sub>O calibration tank concentrations has been observed with some differences up to 0.1 ppm CO<sub>2</sub> and 0.5 ppb CH<sub>4</sub> from a calibration to another one (1 week between each calibration).

The inlet pressure did not affect water vapour concentrations, but higher concentrations were observed for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations at the lowest inlet pressure (0.2 bar).

The water vapour corrections for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> implemented by Picarro provide good agreements at least for CO<sub>2</sub>: 0.07 ppm for carbon dioxide and 0.95 ppb for methane of difference between two picarro's analyser when comparing corrected CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations to measurements performed in dry air.

	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)
Precision (5 sec)	0.03	0.3
Repeatability	0.01	0.2
Long term stability	some differences up to 0.1 ppm	some differences up to 0.5 ppb
Inlet pressure influence	Slight effect at 0.2 bar	Slight effect at 0.2 bar
Comparison with GC system dry air (difference)	-0.04	-0.3

*Table 12: Summary of the different results obtained*

## Annexe E

# Rapport de tests de l'analyseur Picarro GES de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> d'après les tests effectués à Ivittuut

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	1	Nb Pages	13

**Document title : Picarro CFADS #2164 Validation Report**

**Document History:**

Date	Version	Authors	Comments
08/09/2011	A	Jean-Louis Bonne	Creation
16/09/2011	B	Jean-Louis Bonne	Correction
20/09/2011	C	Jean-Louis Bonne	Correction

**Document circulation :**

Name	Affiliation	Purpose	Date :
Marc Delmotte	LSCE	Correction	16/09/2011

**Document approval**

**Approval date**

--	--

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	2	Nb Pages	13

## Summary

Summary .....	2
1. History of the instrument .....	3
2. Materials and Methods .....	4
3. Results .....	5
3.1. Precision .....	5
3.2. Repeatability.....	7
3.3. Stability and linearity.....	9
3.4. Stabilization time.....	11
4. Conclusion .....	13

	<b>ICOS IVITTUUT</b> <b>ON SITE TEST REPORT</b> <b>PICARRO CFADS #2164</b>			Ref.	ATC-TL-REC-009		
	Date	16/09/2011	Version	C			
	Page	3	Nb Pages	13			

## 1. History of the instrument

- Serial number: CFADS-2164
- Model: G2301
- Date of purchase: March 2011 (ANR Green Greenland)
- Date of delivery: 2011/04/15
- Date of lab test: from 2011/04/15 to 2011/07/07
- Location of test: LSCE, Gif-sur- Yvette, France
- Test done by: Jean-Louis Bonne
- Final destination: Ivittuut, Greenland
- Installation date on site: 2011/09/04
- Beginning of on site tests: 2011/09/05
- End of on site tests: 2011/09/20
- Test done by: Jean-Louis Bonne
- Software version: Fig.1

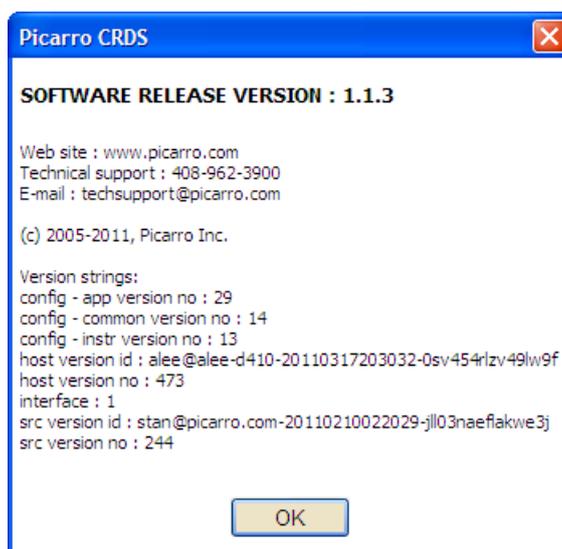


Figure 1: Screenshot of software versioning

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	4	Nb Pages	13

## 2. Materials and Methods

These tests are to be compared to those presented in the “Picarro CFADS #2164 Validation Report “. The results presented in this report were obtained between September 05<sup>th</sup> and September 20<sup>th</sup> 2011 with Picarro G2301 analyser. This instrument, called CFADS-2164, was purchased by LSCE and installed in Greenland (Ivittuut) on September 04<sup>th</sup> 2011. To conduct our experiments, we used natural and dried ambient air, and high-pressure tanks filled with dry natural air. For ambient air measurements we use inlets, located next to the station in Ivittuut 2 m above the ground) connected by a ½” DEKABON tubing to our lab (65m long). To dry the ambient air, we passed it through a glass trap placed in an ethanol bath kept at about -45°C by using a HAAKE EK45 immersion cooler. The high-pressure tanks (calibrated with GC) were measured using SCOTT MARTIN (brass: 514C) two stage regulators and 1/16” stainless steel tubing. We used a multi-position valve from VICI to switch automatically from a gas sample to another one. **The multi-position valve was controlled using the six +12 V DC power supplies of the instrument combined with a system of relays and the sequencer included in the instrument’s software.** Flow rates of the gas sample stream were measured using a digital mass flow meter from Agilent Technologies ADM1000 (0.5-1000 ml/min). We used the correction formula established by Picarro (White Paper, 2009) when measuring wet ambient air concentrations. The experimental setup for all tests is presented in Figure 2.

Comment: Picarro’s analyzer regulates the cavity pressure but not the flow-rate.

Notations:

\_r: raw data, without correction factor for H<sub>2</sub>O (Picarro’s formula: Table 1)

\_cal: data corrected after CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> calibration.

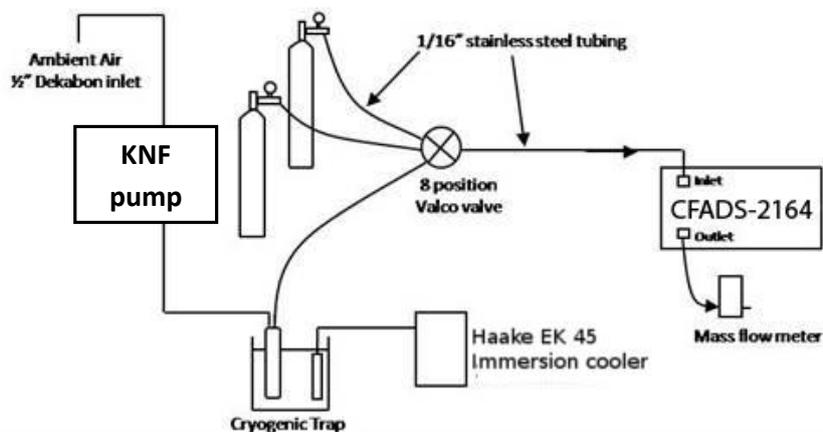


Figure 2: Schematic description of the experimental setup

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	ATC-TL-REC-009		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	5	Nb Pages	13

### 3. Results

#### 3.1. Precision

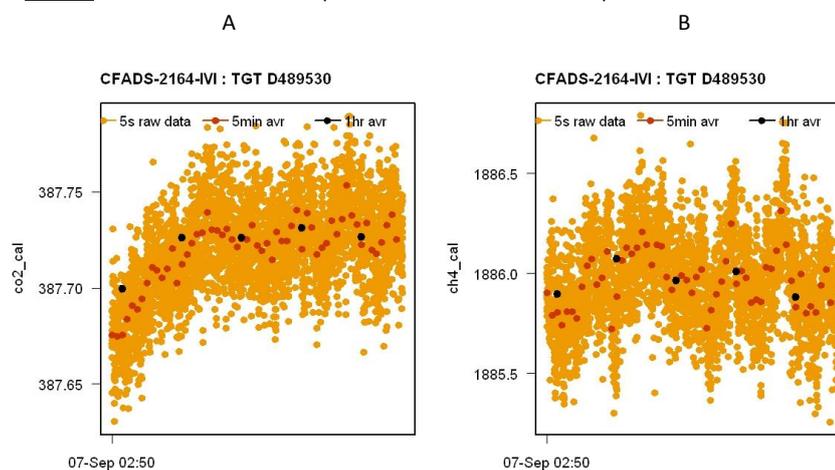
▪ Conditions:

To reproduce the precision laboratory test of the instrument we measure a high pressure cylinder filled with dry air over 5 hours, and we look at the dispersion ( $1\sigma$ ) of the data for different averaging times. This experience has been done twice during two following days. The results are summarized in Table 3 and Fig.3.

Period	Target Tank (Pressure)	Pressure regulator	Flow-rate (mL/min)	Analysis duration (hours)
07/09/2011	D489530 (2820 Psi)	SCO 95	133 @ 0,4 bar	5
08/09/2011	D489530 (2820 Psi)	SCO 95	133 @ 0,4 bar	5

Table 1: Conditions of the precision evaluation experiment.

▪ Results: 5 hours measurement period between 06-07<sup>th</sup> of September



	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	ATC-TL-REC-009		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	6	Nb Pages	13

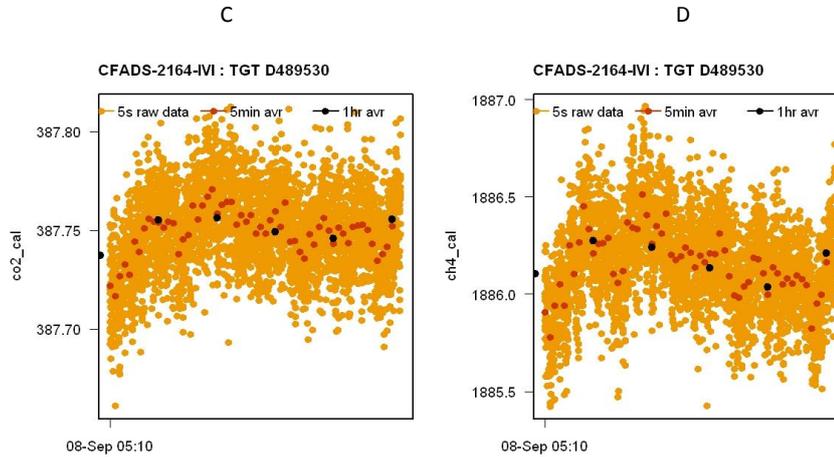


Figure 3A, B, C, D: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations measured for a target tank during a 5 hours period.

		CO <sub>2</sub> raw cal		CH <sub>4</sub> raw cal	
		Mean (ppm)	1 σ (ppm)	Mean (ppb)	1 σ (ppb)
2011/09/07	5 sec data	387.73	0.024	1886.01	0.22
	1 min data	387.73	0.019	1886.01	0.16
	1 hr data	387.73	0.023	1886.01	0.09
2011/09/08	5 sec data	387.76	0.020	1886.16	0.23
	1 min data	387.76	0.013	1886.16	0.17
	1 hr data	387.76	0.008	1886.16	0.09

Table 2: Summary of the results obtained when measuring the D609139 cylinder for 30 hours.

CO <sub>2</sub> (ppm)	1 σ (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)	1 σ (ppb)
387.543	0.051	1886.58	1.0

Table 4: TGT long (D489530) GC measurement

From our experiment we can conclude that the instrument is still stable. The precision assessed from these experiments is of the same order than the one obtained by the 30 hours precision experiment in laboratory: respectively 0.02 ppm and 0.23 ppb for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, for 5 sec raw data. By averaging the data we can increase the precision of the instrument (0.013 ppm CO<sub>2</sub> and 0.17 ppb CH<sub>4</sub> for 1 minute averages).

On the other hand, we can also see that there is a non-negligible overestimation of CO<sub>2</sub> calibrated Picarro measurements compared to GC values for this tank, of approximately 0.2 ppm, and an underestimation of approximately 0.6 ppb for CH<sub>4</sub>.

	<b>ICOS IVITTUUT</b>		Ref.	ATC-TL-REC-009		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>		Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>		Page	7	Nb Pages	13

### 3.2. Repeatability

▪ Conditions:

To control the repeatability of the instrument we measure several times a high pressure cylinder filled with dry air for 30 minutes alternately with dry ambient air over a period of 3 days, we look at the dispersion ( $1\sigma$ ) of the averaged concentrations calculated by excluding the first 20 minutes for stabilization time. The tests are described Table 4, 5 and Figure 6.

Period	Target Tank	Pressure regulator	Flow-rate (mL/min)	Analysis Interval (hours)	Analysis Duration (min)
08/09 to 11/09/2011	D655684	SCO 94	133 @ 0.4bar	5	30

Table 5: Conditions of the repeatability evaluation experiment

▪ Results:

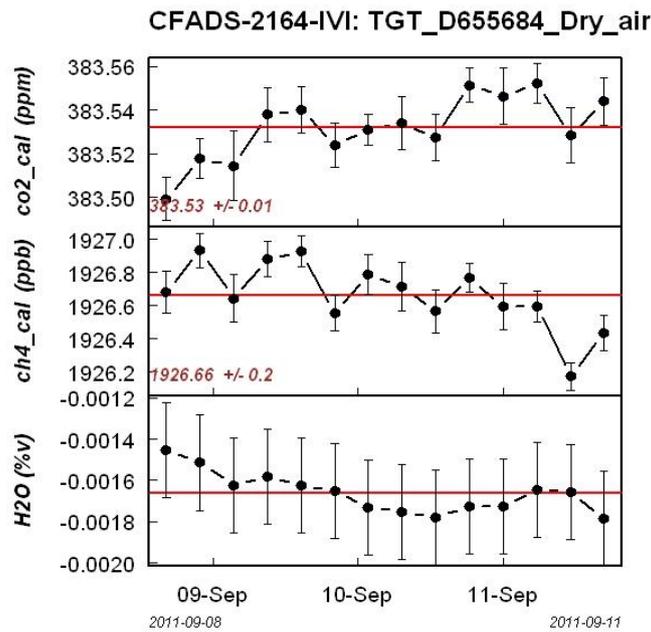


Figure 5: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O mean concentrations measured for a target tank for 30 minute periods (averaging time: 10 last minutes). Red lines indicate mean of concentrations.

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	8	Nb Pages	13

	N	Mean value	1 SD	Max drift (peak to peak)	Mean SD over averaging time (10min)
CO <sub>2</sub> (ppm)	14	383.53	0.01	0.05	0.01
CH <sub>4</sub> (ppb)	14	1926.66	0.2	0.76	0.11
H <sub>2</sub> O (%v)	14	-1.66*10 <sup>-3</sup>	9.8*10 <sup>-5</sup>	3.3*10 <sup>-4</sup>	1.9*10 <sup>-4</sup>

*Table 6: Summary of the results obtained when measuring the D655684 cylinder for 30 minutes alternatively with ambient air.*

CO <sub>2</sub> (ppm)	1 σ (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)	1 σ (ppb)
383.434	0.066	1927.36	0.37

*Table 7: TGT short (D655684) GC measurement*

From our experiment, we can assess the repeatability to be 0.01 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb for CH<sub>4</sub> (Figure 5).

Once again, we obtain a positive bias of about 0.1 ppm for CO<sub>2</sub> Picarro measurement compared to GC measurement, and 0.7 ppb for CH<sub>4</sub>.

	<b>ICOS IVITTUUT</b>		Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>		Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>		Page	9	Nb Pages	13

### 3.3. Stability and linearity

▪ Conditions:

We repeated several calibrations of the instrument 1/ to see how reliable and stable the calibration curve are over time and 2/ to assess the linearity of the instrument. In total 4 calibrations have been performed in September 2011. We used 4 standards tanks filled by Deuste and calibrated at LSCE with a GC in July 2011 against the WMO 2007 CH<sub>4</sub> scale and the WMO 2007 CO<sub>2</sub> scale (Table 6). A calibration episode consists of a 4 times repeated sequence of measurement where standards are analyzed for 30 minutes from the lowest to the highest concentrations.

Calibration tank	Pressure regulator	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)
D856150	SCO 90	365,985 +/- 0,029	1720,58 +/- 0,13
D856115	SCO 91	390,113 +/- 0,027	1881,88 +/- 0,30
D856148	SCO 92	411,078 +/- 0,030	1971,86 +/- 0,20

Table 7: Standards used to calibrate the instrument.

▪ Results:

After each calibration episode a linear calibration function is calculated that allows us to express the reported concentrations from the instrument into the WMO scale. If we look at the stability of the reported concentrations given for the 4 standards, we observe a non negligible variability for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Almost all reported concentrations are varying within a 0.05 ppm CO<sub>2</sub> interval and within a 0.5 ppb CH<sub>4</sub> interval (Figure 6). This variation is concordant with the tests that have been done at LSCE. If we look now at the distribution of the linear fit residuals, we note that they used to be distributed around zero within a ±0.02 ppm interval for CO<sub>2</sub> and within a ±0.3 ppb interval for CH<sub>4</sub>, and are now within a ±0.06 ppm for CO<sub>2</sub> and ±0.4 a ppb interval for CH<sub>4</sub>. The previous tests were done with only 3 cylinders, so that can explain why the linearity seemed to be better before. But, the correlation factors for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are really lower than they were in laboratory tests (see Table 7), and very weak for CH<sub>4</sub>. The last calibration done on Septembre 14<sup>th</sup> is more linear for CO<sub>2</sub>, but not for CH<sub>4</sub>. The instrument is not really linear for CH<sub>4</sub>, at least in the range of 1700-2130 ppb.

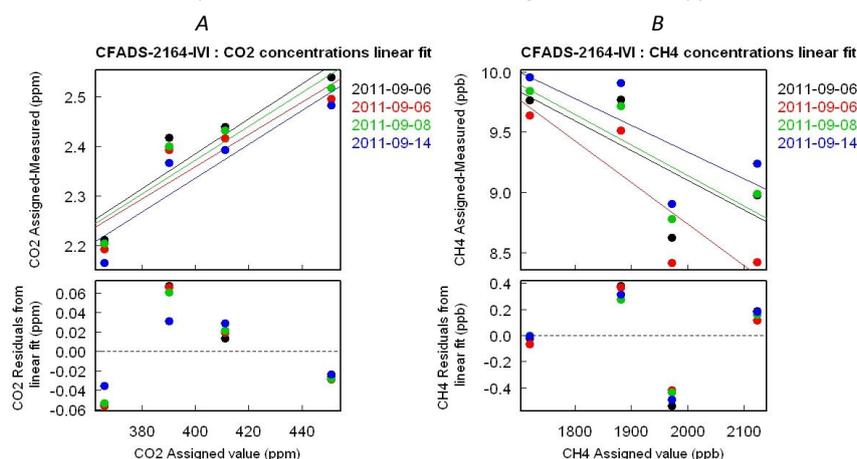


Figure 6A, B: Summary of the different calibrations performed with the Picarro instrument. Above are presented the differences between the assigned and the reported CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations. Below are the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> residuals from a linear fit

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	10	Nb Pages	13

	$(CO_{2\text{reported}} - CO_{2\text{assigned}}) = f(CO_{2\text{assigned}})$			$(CH_{4\text{reported}} - CH_{4\text{assigned}}) = f(CH_{4\text{assigned}})$		
	Intercept	Slope	R <sup>2</sup>	Intercept	Slope	R <sup>2</sup>
06/09/2011	0.99	0.00398	0.85	14.041	-0.00247	0.52
06/09/2011	1.08	0.00318	0.82	15.640	-0.00345	0.76
08/09/2011	1.024	0.00335	0.85	14.196	-0.00253	0.65
14/09/2011	0.895	0.00354	0.93	13.798	-0.00223	0.53

Table 3: Summary of the calibration linear functions calculated for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

Linear regressions are done with "lin fit" function in the software R (R version 2.12.2 (2011-02-25), Copyright © 2008, The R Foundation for Statistical Computing).

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	11	Nb Pages	13

### 3.4. Stabilization time

▪ Conditions:

In this section, we estimate the time that is needed to get stable concentrations when switching from two different air samples. We look at the concentrations measured for a gas cylinder analyzed alternately within a sequence of dry ambient air (Table 9).

Date	Target Tank (Pressure)	Inlet Pressure	Analysis duration (min)	Flow-rate (mL/min)	Alternatively with
08/09/2011 to 11/09/2011	D655684 (2550Psi)	0.4 bar	30	133	Dry ambient air for 5 hours

Table 4: Conditions of the stabilization time experiment.

▪ Results:

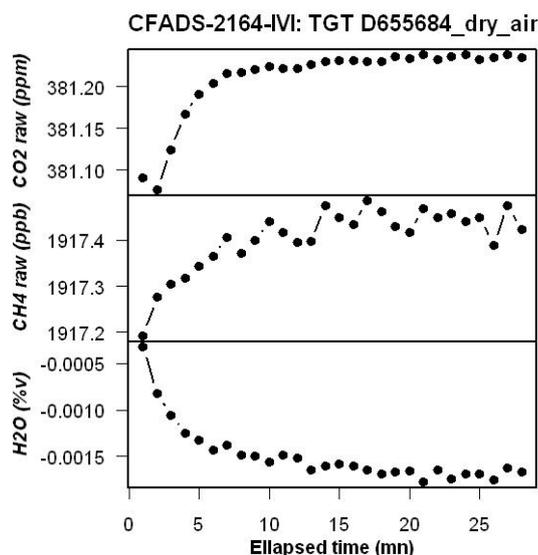


Figure 8: Mean of 14 concentration profiles as measured for a Target tank when the Target tank is analyzed alternately with dry ambient air.

To determine the stabilization time with more precision, slopes for each 4 minutes were calculated for H<sub>2</sub>O (Table 10). Stabilization time is clearly linked to our experimental conditions (Flow-rate, water vapor level), so it is clever to have 2 different criteria in order to have a time interval whereas just one value depending clearly of conditions. Our criteria are slope's sign changing and slope's absolute value lower than 9.9e-6 ppm/min.

	<b>ICOS IVITTUUT</b>		Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>		Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>		Page	12	Nb Pages	13

Time (minutes)	Slope H <sub>2</sub> O on 4 points: Dry air (%v./min)
1:4	-4.253629e-04
2:5	-2.337540e-04
3:6	-1.275619e-04
4:7	-9.492736e-05
5:8	-3.114677e-05
6:9	-3.980368e-05
7:10	-1.650566e-05
8:11	-4.736784e-05
9:12	<b>3.441670<sup>e</sup>-07</b>
10:13	-5.554718e-06
11:14	-2.211507 <sup>e</sup> -05
12:15	-2.836265e-05
13:16	-1.627969e-05
14:17	1.252037e-05
15:18	-1.249193e-05
16:19	-2.599755e-05
17:20	-1.602655e-05
18:21	-2.421707e-06
19:22	-2.188538e-05
20:23	3.746239e-06
21:24	-1.946498e-05
22:25	2.273955e-05
23:26	-1.031354e-05
24:27	-2.972033e-06
25:28	1.407741e-05
26:29	5.840919e-06
27:30	2.833811e-05

Table 10: Slope establish for 4 consecutive minutes of water concentration profile.

Under our experimental conditions (water vapor level, Flow-rate), it takes between 9 and 12 minutes to get stable H<sub>2</sub>O measurements for the target sample when it is measured alternatively with dry ambient air (Table 10).

	<b>ICOS IVITTUUT</b>			Ref.	<i>ATC-TL-REC-009</i>		
	<b>ON SITE TEST REPORT</b>			Date	16/09/2011	Version	C
	<b>PICARRO CFADS #2164</b>			Page	13	Nb Pages	13

## 4. Conclusion

The raw precision of the instrument (5s data) has been estimated to be 0.02 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb for CH<sub>4</sub>. This precision has not changed since the laboratory tests.

The repeatability has been estimated to be 0.01 ppm for CO<sub>2</sub> and 0.2 ppb for CH<sub>4</sub> when analyzing 14 times a cylinder over a 7 days period.

A non negligible variability in the reported CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and even H<sub>2</sub>O calibration tank concentrations has been observed with some differences up to 0.1 ppm CO<sub>2</sub> and 0.5 ppb CH<sub>4</sub> from a calibration to another one.

A problem of bias has been observed during measurement of target cylinders. This problem seems to be linked with a non-linearity that had not been observed during laboratory test, where calibrations were made with 3 cylinders. This non-linearity observed in calibration has almost disappeared for CO<sub>2</sub> measurements during the last calibration, but is still too important for CH<sub>4</sub>. This problem of non-linearity affects the precision of the instrument, which could then be evaluated to 0.1 ppm for CO<sub>2</sub> and 1 ppb for CH<sub>4</sub>.

	CO2 (ppm)	CH4 (ppb)
Precision (5 sec)	0.02	0.2
Repeatability	0.01	0.2
Long term stability	some differences up to 0.1 ppm	some differences up to 0.5 ppb

*Table 5: Summary of the different results obtained*

A complementary test has been done to assess the travel time of the air in the ambient air line. For this, we breathed in the inlet of the air line, and waited until we saw a spike. We could then determine the travel time of the instrument being of 2 minutes and 15 seconds. The purge time has been estimated around 5 minutes.

## Annexe F

# Principe de fonctionnement de l'analyseur paramagnétique d'oxygène

L'ANALYSEUR DE RAPPORT DE MÉLANGE  $\delta O_2/N_2$  (FOXY) a été conçu au LSCE à partir d'un transducteur paramagnétique à oxygène disponible dans le commerce (Servomex 1155B oxygen transducer), utilisant les propriétés paramagnétiques de l'oxygène par rapport aux autres gaz. Comme présenté Figure F.1, il est composé d'une petite haltère en verre suspendue à un fil de platine, capable de tourner librement et placée dans un champ magnétique non uniforme. Quand le flux d'air passe à travers le détecteur, les molécules d' $O_2$  sont attirées par le champ magnétique le plus fort, ce qui entraîne une rotation de l'haltère. C'est le courant induit pour le ramener dans sa position initiale qui est mesuré. Ce courant est directement proportionnel à la pression partielle d' $O_2$  dans l'air analysé.

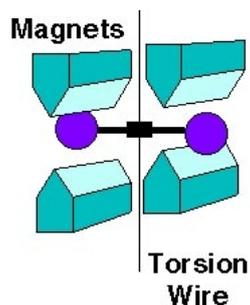


FIG. F.1 – Représentation schématique d'un analyseur paramagnétique : les aimants créant le champ magnétique sont représentés en cyan, la ligne noire verticale représente le fil de platine auquel est suspendue l'haltère (au milieu en noir et violet)

Un ensemble de gaz de référence et de gaz de calibrations contenus dans des cylindres haute

pression peut être mesuré, en plus de l'air ambiant.

Pour l'air ambiant, l'entrée d'air est située sur le mât de prélèvement, avec les autres instruments de mesure de gaz à effet de serre. Deux lignes d'air parallèles sont installés sur l'instrument afin d'avoir une ligne de secours en cas de panne, mais une seule ligne n'est utilisée à la fois. L'air est filtré (deux filtres successifs de 40 et 7  $\mu\text{m}$ , puis passe à travers un piège à humidité (purgé en continu par des pompes péristaltiques) refroidi par un réfrigérateur à 2°C pour enlever la majeure partie de l'eau. Il est ensuite pressurisé par une pompe KNF à 2100 mbar et dirigé vers un piège à froid à -90°C avant d'être analysé.

Les cylindres de calibration et de référence sont stockés horizontalement dans une boîte isolée thermiquement et séparée en deux compartiments (l'un pour les 8 cylindres de calibration et l'autre pour les 8 cylindres de référence), permettant au système de fonctionner en autonomie durant au moins un an. La pression des gaz de référence est contrôlée en continu grâce à des manomètres numériques.

Un système de 4 vannes Valco permet de choisir entre la mesure de l'un des deux lignes d'air, d'un gaz de référence ou d'un gaz de calibration. Ces valves permettent également d'effectuer une purge des différents gaz pendant l'analyse d'un autre échantillon.

Lors de l'analyse, le détecteur étant très sensible à la pression (et fragile aux hautes pressions), le flux d'air à l'intérieur du détecteur est régulé par un contrôleur de débit de haute précision.

## Annexe G

# Mesures complémentaires provenant d'autres sites

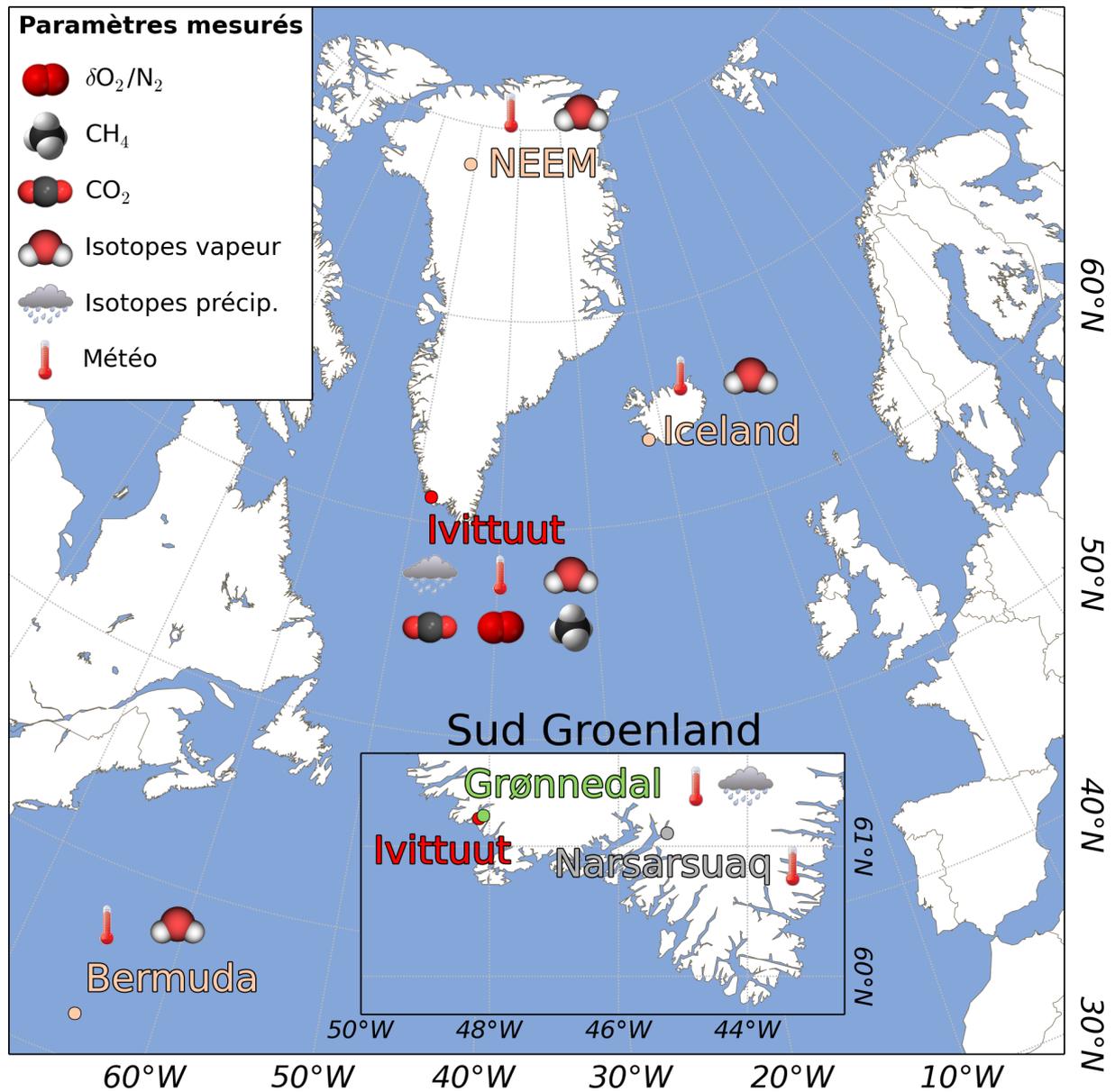


FIG. G.1 – Localisation des différentes stations de mesures étudiées, et les paramètres mesurés dans chacune d'elle.

*Location of the different measurement sites used in this study, and the parameters measured in each of them.*

DES OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES ont été utilisées afin d'enrichir l'analyse des mesures effectuées sur les sites d'Ivittuut et de Grønnedal. Les différents sites de mesures in situ sont présentés sur la Figure G.1.

## G.1 Observations météorologiques

### G.1.1 Observations météorologiques in situ à Grønnedal et à Narsarsuaq

De 1961 à 1974, le réseau GNIP/IAEA a conduit des observations météorologiques à Grønnedal. Ces données sont disponibles à une résolution temporelle mensuelle sur le site du réseau GNIP/IAEA (<http://nucleus.iaea.org/CIR/CIR/GNIPIHIS.html>).

L'Institut Danois de Météorologie (DMI - Danish Meteorological Institute) effectue également des mesures météorologiques dans la région, notamment à Narsarsuaq (environ 140 km à l'est d'Ivittuut, 61.10° N, 45.25° W, à 34 m au dessus du niveau de la mer). Ces observations sont disponibles depuis 1961 et sont toujours mises à jour. Elles suivent la série de données obtenue également par le DMI à Ivittuut, entre 1873 et 1960.

Les mesures météorologiques du DMI peuvent être comparées aux observations GNIP/IAEA de Grønnedal durant la période de recouvrement, c'est-à-dire de 1961 à 1974. La Figure G.2 montre les moyennes mensuelles des deux jeux de données. On constate malgré une évolution

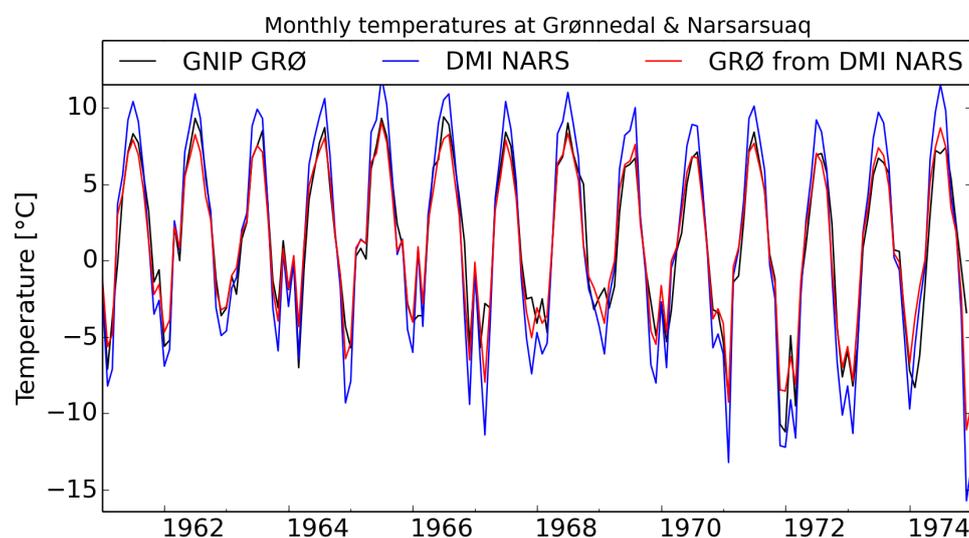


FIG. G.2 – Températures mensuelles de 1961 à 1974 : à Grønnedal d'après les données GNIP (noir), à Narsarsuaq d'après les données DMI (bleu), et température estimée à Grønnedal d'après les données DMI de Narsarsuaq en utilisant la régression linéaire entre données GNIP et DMI pendant la période de recouvrement (rouge).

*Monthly averaged temperatures from 1961 to 1974 : at Grønnedal from GNIP data (black), at Narsarsuaq from DMI data (blue) and estimated at Grønnedal from DMI data at Narsarsuaq using the linear regression between DMI and GNIP datasets during their overlap (red).*

semblable entre les deux sites, que l'amplitude des variations est plus importante à Narsarsuaq qu'à Grønnedal. Cette période de recouvrement peut donc nous permettre de corriger les données de Narsarsuaq pour les interpréter par rapport aux données de Grønnedal. Une régression linéaire entre les deux jeux de données permet donc d'estimer une pseudo-température à Grønnedal à partir de la température à Narsarsuaq (données DMI). Cette pseudo-température à Grønnedal, présentée en Figure G.2, est comparable aux observations directes de Grønnedal.

### **G.1.2 Observations par satellite de la fraction nuageuse**

Des observations de fraction nuageuse effectuées par le satellite CALIPSO ont été extraites par Gregory Cesana à Ivittuut et à NEEM pour le mois de juillet 2012 (Cesana & Chepfer, 2012; Cesana *et al.*, 2012). Ces observations ont été utilisées en particulier pour l'interprétation des données de l'épisode de vague de chaleur de l'été 2012 (voir section 6.3). Les fractions nuageuses sont données entre 0 et 14 km d'altitude, par niveaux d'altitudes moyennés sur environ 500 m. Les données d'Ivittuut et de NEEM correspondent respectivement à des moyennes horizontales sur les zones 58-64°N, 52-46°O et 74-80°N, 54-48°O.

## **G.2 Observations de la composition isotopique de l'eau**

### **G.2.1 Observations de la composition isotopique des précipitations à Grønnedal par le réseau GNIP/IAEA**

En plus des observations météorologiques, le réseau GNIP/IAEA a effectué à Grønnedal des mesures de compositions isotopiques des précipitations à partir de prélèvements entre 1961 à 1974. Les mesures de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  ont été effectuées par l'université de Copenhague entre 1961 et 1970, puis par l'IAEA entre 1972 et 1974. Ces données sont également disponibles à une résolution temporelle mensuelle depuis le site du réseau GNIP/IAEA (<http://nucleus.iaea.org/CIR/CIR/GNIPIHIS.html>).

### **G.2.2 Observations continues in situ de la composition isotopique de la vapeur d'eau autour de l'Atlantique Nord**

Des observations in situ continues de la composition isotopique de la vapeur d'eau ont également été réalisées sur d'autres sites autour de l'Atlantique Nord.

Des campagnes de mesures estivales ont été menées régulièrement sur le site de forage glaciaire de NEEM (NEEM-Community-Members, 2013), sur la calotte glaciaire au nord ouest du Groenland (77.45°N, 51.05°W ; 2484 m au dessus du niveau de la mer). En 2008, des mesures par point froid ont donné tout d'abord des mesures discrètes (Steen-Larsen *et al.*, 2011). Pendant les trois étés successifs (de fin mai ou début juin selon les années, à mi-août), de 2010 à 2012,

des analyseurs WS-CRDS ont été déployés et ont fourni des observations continues de la composition atmosphérique de la vapeur d'eau à différentes hauteurs allant de 1 à 13 m au dessus du sol (Steen-Larsen *et al.*, 2013, 2014a).

En Islande, un analyseur WS-CRDS a également été installé en novembre 2010 dans un phare sur la côte sud (Selvogsviti, 63,8°N,22.5°W), réalisant des mesures continues de la composition isotopique de la vapeur d'eau, à environ 15 et 20 m au dessus du niveau de la mer. Ces observations font l'objet d'un article en préparation par Steen-Larsen *et al.* (2015).

En novembre 2011, un analyseur WS-CRDS a été installé aux Bermudes, au Tudor Hill Atmospheric Observatory (32,26°N,64,88°W, ~ 29 m au dessus du niveau de la mer), à environ 30 m de la côte. La description du protocole instrumental est donnée par Steen-Larsen *et al.* (2014b).

En dehors de ces sites, d'autres stations ont été mises en place récemment dans l'hémisphère nord, notamment à Summit au centre du Groenland (D. Noone, communication personnelle), à Ny-Ålesund, Svalbard (V. Masson-Delmotte, O. Cattani, communication personnelle, juin 2014), en Suisse (Aemisegger *et al.*, 2012), à Kourovka, ouest de la Sibérie (Bastrikov *et al.*, 2014; Griбанov *et al.*, 2014; Gryazin *et al.*, 2014), à Labytnangi, nord-ouest de la Sibérie (J. Jouzel, communication personnelle) ou encore au Niger (Tremoy *et al.*, 2012). Cependant, les observations de ces stations ne seront pas directement exploitées dans ce manuscrit (certaines ne sont pas encore exploitables).

### G.2.3 Observations par satellite de la composition isotopique de la vapeur d'eau

Des observations par satellite de la composition isotopique de la vapeur d'eau sont également effectuées par l'instrument IASI (spectromètre à transformée de Fourier). Cet instrument est embarqué sur le satellite Européen METOP-A à orbite polaire. L'instrument assure une couverture globale deux fois par jour. Les spectres de radiance de l'instrument permettent de déduire des profils intégrés de concentration en H<sub>2</sub>O et en  $\delta D$  de la vapeur d'eau, suivant une méthode d'inversion prenant en compte les corrélations entre H<sub>2</sub>O et HDO. Cette méthode, décrite par Lacour *et al.* (2012), utilise un profil a priori et une matrice de covariance construits à partir de sorties journalières du modèle LMDz-iso (voir Section 4.1) sur la totalité du globe et pendant un an. Les variations atmosphériques du  $\delta^{18}O$  étant un ordre de grandeur plus faibles que celles du  $\delta D$ , leur extraction n'est pas encore possible par télédétection (les différents isotopes sont identifiables par des raies spectrales différentes). Les observations de l'instrument sont limitées aux zones de ciel clair. Au dessus du Groenland, les observations spatiales ne sont pas exploitables à cause des perturbations au dessus de la glace. La sensibilité de l'instrument est maximale entre 3,5 et 6,5 km. L'erreur sur une extraction unique est estimée pour le  $\delta D$  à 38 ‰. Cette erreur peut-être diminuée en moyennant un ensemble d'observations. Les mesures utilisées dans cette étude ont été moyennées verticalement entre 3 et 6 km, et horizontalement

sur la grille du modèle LMDz-iso (voir Section 4.1), de résolution  $3,75^\circ$  en longitude et  $2,5^\circ$  en latitude. L'information moyennée verticalement sera utilisée dans la section 6.3 le long d'une trajectoire de transport d'humidité.

## G.3 Conclusions

On a regroupé un ensemble d'observations dans la région de l'Atlantique Nord qui seront utilisées pour interpréter les données obtenues à la station d'Ivittuut. D'une part, des observations météorologiques disponibles au sud du Groenland peuvent permettre de compléter les données d'Ivittuut dans des périodes où elles ne sont pas disponibles (pannes instrumentales), ou sur des périodes antérieures à l'installation de la station. D'autre part, les paramètres mesurés à Ivittuut sont également observés dans plusieurs sites distants, dans des zones potentiellement impactées par des processus communs à grande échelles. Ces observations pourront être utilisées pour le suivi de l'évolution de la composition des masses d'air le long d'un transport atmosphérique de grande échelle, ou pour comparer les tendances communes vues par les différentes stations.

## Annexe H

# Analyse de l'écart type horaire comme indicateur de la représentativité spatiale des mesures du Picarro GES par rapport aux instruments du réseau ICOS

COMME ON A VU SUR L'ANALYSE DU CYCLE DIURNE, il semble que la station soit peu influencée par des sources locales. Pour confirmer cette interprétation, on s'intéresse à un autre indicateur de la représentativité spatiale des observations : l'écart-type horaire moyen des observations, que l'on comparera avec des stations provenant d'environnements différents. Si les variations temporelles sur la série de données sont faibles, cela indique qu'il y a peu de sources locales pour le gaz considéré. Ici, on va donc comparer les mesures de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  obtenues par l'analyseur Picarro GES d'Ivittuut à des instruments similaires déployés sur le réseau ICOS.

La Figure H.1 présente l'ensemble des moyennes mensuelles sur l'année 2013 des déviations standards horaires des différents analyseurs du réseau ICOS (voir carte du réseau utilisé en Figure 3.4.c). Les résultats de la station de Cabauw (CBW) ne doivent pas être pris en compte à cause d'erreurs sur les échelles de calibration.

On constate que la station d'Ivittuut (IVI) est celle dont les variations sont les plus faibles pour le  $\text{CO}_2$  comme pour le  $\text{CH}_4$ . En été cependant, la variabilité sur le  $\text{CO}_2$  augmente et devient alors légèrement supérieure durant le mois d'août à celle de la station de Mace Head (MHD), station côtière à l'ouest de l'Irlande. Cela laisse supposer la présence de sources ou puits locaux de  $\text{CO}_2$  qui deviennent non négligeables durant l'été à Ivittuut. Ceci est cohérent avec la présence d'un cycle diurne significatif pour le  $\text{CO}_2$  durant l'été. Les variations restent en revanche très faibles pour le  $\text{CH}_4$  tout au long de l'année, ce qui indique probablement l'absence, ou la très

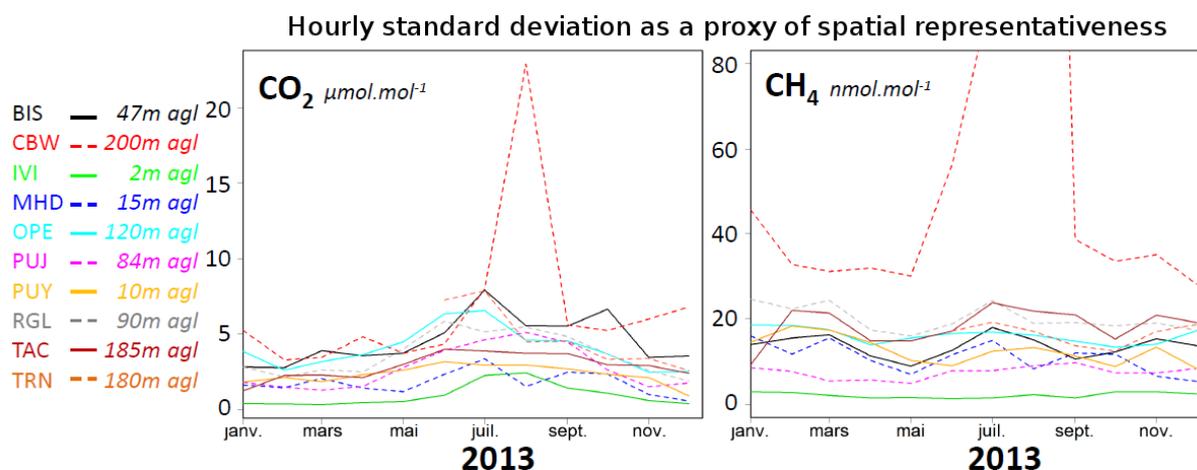


FIG. H.1 – Comparaison des moyennes mensuelles des écarts types horaires comme proxy de la représentativité spatiale des instruments du réseau ICOS, pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, en 2013. (Ramonet *et al.*, communication personnelle)

*Comparison monthly mean values of hourly standard deviations of ICOS network instruments as a proxy of the spatial representativeness, in 2013. (Ramonet et al., personal communication)*

faible influence des sources et puits locaux de CH<sub>4</sub>.

La très faible variabilité des données d'Ivittuut montre qu'il s'agit bien d'une station dite "de fond", dans le sens où elle n'est que très peu influencée par des sources locales. On a cependant noté la présence possible de sources et puits locaux de CO<sub>2</sub> durant l'été, qui peuvent être liés à la végétation locale, active durant l'été, jusqu'au tout début de l'automne avec les premières gelées (généralement dès septembre).

## Annexe I

# The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland (Article Bonne et al., ACP, 2014)

L'ARTICLE PRÉSENTÉ DANS CETTE ANNEXE a été publié le 7 mai 2014 dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics*. Les auteurs ayant participé à cet article sont : Jean-Louis Bonne<sup>1</sup>, Valérie Masson-Delmotte<sup>1</sup>, Olivier Cattani<sup>1</sup>, Marc Delmotte<sup>1</sup>, Camille Risi<sup>2</sup>, Harald Sodemann<sup>3</sup>, et Hans Christian Steen-Larsen<sup>1</sup>. Les résultats présentés dans cet article ont été repris et mis à jour avec les données complémentaires dans ce manuscrit.

### Résumé

Depuis septembre 2011, un analyseur WS-CRDS a fonctionné en semi-autonomie à Ivittuut, au sud du Groenland, fournissant le première enregistrement de la composition isotopique de la vapeur d'eau de surface au sud du Groenland, et le première enregistrement en dehors de la période estivale pour la totalité du Groenland. La comparaison des mesures composition isotopique dans la vapeur d'eau et dans les précipitations suggère un équilibre entre la vapeur de surface et les précipitations.

Le  $\delta^{18}\text{O}$  et l'excès en deutérium (d-excess) sont globalement anti-corrélés et montrent d'importantes variations saisonnières avec des amplitudes respectives de l'ordre de  $\sim 10$  et  $\sim 20$  ‰, ainsi que d'amples variations synoptiques. Les données montrent de faibles variations journalières durant l'été uniquement. À l'échelle saisonnière, le  $\delta^{18}\text{O}$  est minimal en novembre-décembre et

---

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR8212, Gif sur Yvette, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Météorologie Dynamique, Paris, France

<sup>3</sup>Institute for Atmospheric and Climate Science, ETH Zurich, Zurich, Switzerland

maximal en juin-juillet, alors que le d-excess est minimal en mai-juin et maximal en novembre-décembre. L'arrivée de cellules de basses-pressions au sud du Groenland se traduit par une augmentation du  $\delta^{18}\text{O}$  (typiquement +5 ‰) et une diminution du d-excess (typiquement -15 ‰).

Les variations saisonnières et synoptiques coïncident avec des variations de sources d'humidité, estimées à l'aide d'un diagnostique de sources d'humidité basé sur un modèle Lagrangien de rétro-trajectoires. Le modèle LMDz-iso, AGCM simulant les isotopes de l'eau, reproduit correctement les variations de  $\delta^{18}\text{O}$ , mais sous-estime l'amplitude des variations de d-excess.

Les variations communes de la composition isotopique avec les paramètres météorologiques locaux et au niveau des sources d'humidité ont été étudiées. Les variations de  $\delta^{18}\text{O}$  sont fortement corrélées au logarithme de l'humidité locale, ce qui est cohérent avec des processus de distillation de Rayleigh, ainsi qu'à la température de surface avec une pente de  $\sim 0,4 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ . Le d-excess est quant à lui corrélé à l'humidité relative locale ainsi qu'à l'humidité relative d'une zone source majeure d'humidité située dans l'Atlantique Nord, au sud du Groenland et de l'Islande.



## The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland

J.-L. Bonne<sup>1</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, O. Cattani<sup>1</sup>, M. Delmotte<sup>1</sup>, C. Risi<sup>3</sup>, H. Sodemann<sup>2</sup>, and H. C. Steen-Larsen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR8212, Gif sur Yvette, France

<sup>2</sup>Institute for Atmospheric and Climate Science, ETH Zurich, Zurich, Switzerland

<sup>3</sup>Laboratoire de Météorologie Dynamique, Paris, France

Correspondence to: J.-L. Bonne (jean-louis.bonne@lsce.ipsl.fr)

Received: 14 October 2013 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 21 November 2013

Revised: 11 March 2014 – Accepted: 20 March 2014 – Published: 7 May 2014

**Abstract.** Since September 2011, a wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy analyser has been remotely operated in Ivittuut, southern Greenland, providing the first record of surface water vapour isotopic composition based on continuous measurements in South Greenland and the first record including the winter season in Greenland. The comparison of vapour data with measurements of precipitation isotopic composition suggest an equilibrium between surface vapour and precipitation.

$\delta^{18}\text{O}$  and deuterium excess are generally anti-correlated and show important seasonal variations, with respective amplitudes of  $\sim 10$  and  $\sim 20$ ‰, as well as large synoptic variations. The data depict small summer diurnal variations. At the seasonal scale,  $\delta^{18}\text{O}$  has a minimum in November–December and a maximum in June–July, while deuterium excess has a minimum in May–June and a maximum in November. The approach of low-pressure systems towards South Greenland leads to  $\delta^{18}\text{O}$  increase (typically +5‰) and deuterium excess decrease (typically –15‰).

Seasonal and synoptic variations coincide with shifts in the moisture sources, estimated using a quantitative moisture source diagnostic based on a Lagrangian back-trajectory model. The atmospheric general circulation model LMDZiso correctly captures the seasonal and synoptic variability of  $\delta^{18}\text{O}$ , but does not capture the observed magnitude of deuterium excess variability.

Covariations of water vapour isotopic composition with local and moisture source meteorological parameters have been evaluated.  $\delta^{18}\text{O}$  is strongly correlated with the logarithm of local surface humidity, consistent with Rayleigh distillation processes, and with local surface air temperature,

associated with a slope of  $\sim 0.4$ ‰ °C<sup>-1</sup>. Deuterium excess correlates with local surface relative humidity as well as surface relative humidity from the dominant moisture source area located in the North Atlantic, south of Greenland and Iceland.

### 1 Introduction

Stable water isotopes (designating the water stable isotopologues H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O and HDO) in atmospheric waters are widely used as tracers of the hydrological cycle (Jouzel, 2003). In Greenland ice cores, stable water isotopes have been used to quantify past changes in climate and in the water cycle. We briefly summarize the key findings and questions arising from Greenland ice core studies, as they motivate a better understanding of the processes at play from present-day studies.

A brief description of stable water isotopes basics is given here. The isotopic composition of water is expressed in ‰ units, using  $\delta$  notation, defined as a deviation of the sample isotopic ratio  $R$  compared to a standard isotopic ratio  $R_{\text{VSMOW}}$ :

$$\delta = 1000 \times (R/R_{\text{VSMOW}} - 1). \quad (1)$$

In this work, we focus on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  isotopic compositions (corresponding to H<sub>2</sub><sup>18</sup>O and HDO isotopologues) of water vapour and precipitation, based on in situ continuous observations. Hereafter, precipitation and vapour observations are respectively noted with the subscripts p and v.

Since stable water isotopes have different saturation vapour pressure and diffusivity in the air, fractionation processes occur during phase changes (such as evaporation or condensation). They produce strong temporal and spatial variations of atmospheric water vapour and precipitation isotopic composition. These variations are driven by continuous removal of heavier isotopes during poleward transport, sometimes called atmospheric distillation, and are affected by changes in moisture sources and transport histories. As changes in temperature strongly control this distillation and the isotopic composition of precipitation at mid and high latitudes, this forms the basis for past temperature reconstructions using records of precipitation isotopic composition in archives such as ice cores (Jouzel, 2003). In addition to equilibrium fractionation, kinetic processes take place for instance during evaporation or condensation on ice crystals. The second-order parameter deuterium-excess (hereafter denoted  $d$ , where  $d = \delta D - 8 \times \delta^{18}O$ ) has been introduced to identify deviations from the average relationship between  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  in meteoric waters (presenting a mean slope of 8) and highlight kinetic effects (Dansgaard, 1964; Craig and Gordon, 1965; Merlivat and Jouzel, 1979).

The oldest climate record extracted from Greenland ice core now reaches 128.5 kyr in NEEM (NEEM Community Members, 2013). High-resolution records have documented the seasonal cycle of surface snow isotopic composition (Johnsen, 1977), and seasonal changes during the past millennia (Vinther et al., 2010). Initially, the quantitative interpretation of Greenland ice core stable water isotopes records in terms of temperature was based on an isotope–temperature relationship. This relationship was deduced from modern spatial surface snow and precipitation isotopic data and surface air or firn temperatures (Dansgaard, 1964; Sjolte et al., 2011; Johnsen et al., 1992). The comparison of past temperatures inferred from borehole temperature profiles and from gas fractionation (Severinghaus and Brook, 1999; Dahl-Jensen et al., 1998; Cuffey et al., 1992; Vinther et al., 2010; Masson-Delmotte et al., 2011) has demonstrated that the isotope–temperature relationship varies through time, possibly due to changes in precipitation seasonality (Krinner et al., 1997; Krinner and Werner, 2003) and intermittency (Persson et al., 2011), and in moisture origin (Sime et al., 2013). Statistical and back-trajectory analyses have depicted a strong imprint of the North Atlantic Oscillation (NAO) on winter and annual ice core isotopic signals, associated with large shifts of the mean moisture sources, consistent with its imprint on instrumental temperature records (Vinther et al., 2010; Casado et al., 2012; Sodemann et al., 2008a; Sodemann et al., 2008b). Rapid strong shifts in  $d$  have been documented during abrupt events (Steffensen et al., 2008; Thomas et al., 2009), together with significant changes at the orbital scale, possibly related to major changes in moisture sources (Masson-Delmotte et al., 2005; Jouzel et al., 2007). The combination of different ice core records has recently made it possible to investigate the regional patterns of past

changes in precipitation stable water isotopes and climate (Steen-Larsen et al., 2011; Guillevic et al., 2012). All these studies indicate that the quantitative understanding of Greenland ice core records requires improved comprehension of the different processes controlling Greenland surface snow isotopic composition. This calls for a continuous monitoring of water vapour, precipitation and surface snow isotopic composition, in order to decipher, at the atmospheric process scale, the drivers of transport, deposition and post-deposition effects.

Under the auspices of the GNIP/IAEA (Global Network of Isotopes in Precipitation/International Atomic Energy Agency), Greenland coastal precipitation has been sampled at different locations and analysed for water isotopic composition, at the monthly scale, during specific time intervals (Rozanski et al., 1993; Sjolte et al., 2011), limiting the analyses to seasonal timescales. The isotopic composition of Greenland water vapour has remained for long undocumented, due to the difficulty of trapping water vapour without fractionation and the manpower requested for manual cold trap sampling (Jacob and Sonntag, 1991).

In recent years, new types of infrared laser spectrometers have been developed, allowing high-frequency in situ measurements of water vapour isotopic composition. If an appropriate measurement and calibration protocol is applied (Tremoy et al., 2011; Aemisegger et al., 2012; Steen-Larsen et al., 2013), these instruments reach a precision close to classical instruments based on isotope-ratio mass spectrometry. In the Arctic region, data have been reported for Siberia, showing large-magnitude synoptic events (Gribanov et al., 2013). A recent monitoring effort has been implemented at the NEEM Greenland ice core drilling site. During summer, precipitation, surface water vapour and surface snow were sampled for isotopic measurements (Steen-Larsen et al., 2011, 2013, 2014a), in order to better understand the post-deposition processes affecting the ice core signals. The data have evidenced a diurnal variability, attributed to snow–air water vapour interactions. The surface snow and the snow-fall isotopic composition being consistent with water vapour isotopic composition assuming equilibrium, this could indicate that a large water exchange could take place between the snowpack and the lower atmosphere. These NEEM data also show synoptic events with high  $d$  values, a potential signature of Arctic air masses (Steen-Larsen et al., 2013). A water vapour cold trap sampling campaign has also been conducted above the Arctic Ocean onboard a research vessel (Kurita, 2011). Combined with Siberian precipitation data, the data suggest a specific fingerprint of moisture formed at the sea–ice margin, in autumn, where dry air can produce a large kinetic fractionation and produce high  $d$  values. So far, however, no study has been dedicated to the water vapour at coastal and southern Greenland locations and during the winter season over all Greenland, which would make it possible to investigate the isotopic fingerprints of North Atlantic moisture sources.

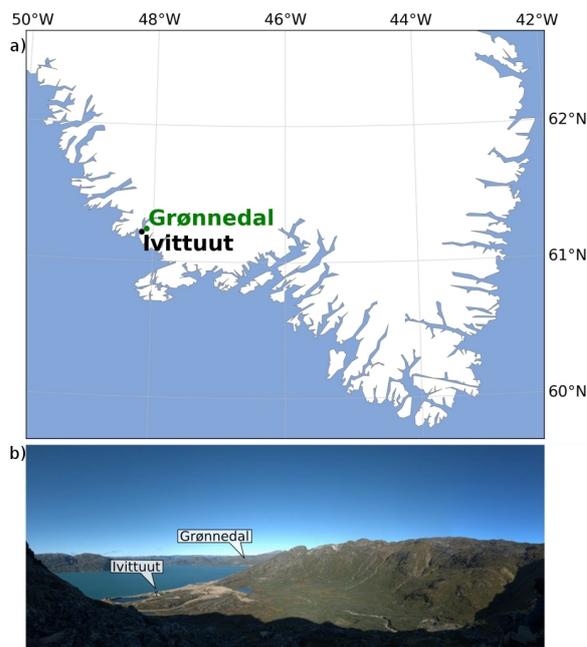
Recent publications have focused on the interpretation of  $d$  in water vapour and precipitation in terms of moisture source oceanic conditions. Observations conducted above or close to the Mediterranean (Pfahl and Wernli, 2008), the Southern Ocean (Uemura et al., 2008) and the eastern North Atlantic Ocean (Benetti et al., 2014) have consistently demonstrated a dominant control of surface relative humidity on surface vapour  $d$ , with slopes varying between  $-0.4$  and  $-0.6$  ‰ $\text{‰}^{-1}$ . This marine source signal appears to be preserved along transportation when it is dominated by distillation processes, but appears to be mitigated by convective processes in tropical areas such as the Bay of Bengal during monsoon (Midhun et al., 2013). Risi et al. (2008) has demonstrated the strong influence of convection on the isotopic composition of water vapour and precipitation in the tropics. Jouzel et al. (2013) attempted to estimate the information concerning oceanic sources in water vapour  $d$  signal for different types of locations.

Our study is focused on the atmospheric monitoring station of Ivittuut, southern Greenland, situated close to Grønnedal, where precipitation isotopic composition was measured by GNIP/IAEA in the 1960s and 1970s (see Supplement Sect. A). This site is situated almost at sea level, and is therefore complementary of the monitoring conducted at NEEM during summer, at an elevation of 2500 m a.s.l. (Steen-Larsen et al., 2013). In September 2011, we implemented an in situ continuous analyser of water vapour isotopic composition at this station. Our observation period covers events of strong heat waves in summer 2012, associated with strong advection of heat and humidity from further south (Fettweis et al., 2013; Bennartz et al., 2013; Nghiem et al., 2012; Neff et al., 2013).

This paper is organized into five sections. Section 2 describes material and methods. Section 3 is dedicated to the description of the water vapour and precipitation isotopic data and their relationship with local climate and changes in moisture transport, investigated using a Lagrangian moisture source identification (Sodemann et al., 2008b). Section 4 compares Ivittuut observations to the LMDZiso nudged isotope-enabled atmospheric general circulation model (AGCM) (Risi et al., 2010a). AGCM simulations make it possible to explore the spatial representativeness of station data, but also to assess whether the model correctly resolves the meteorological drivers of the local water vapour isotopic composition. Conclusions and perspectives are given in Sect. 5.

## 2 Methods and data

In this section, we focus on the methodologies implemented for obtaining the different data sets. We first present the sampling site in Sect. 2.1, then the observations, and then the atmospheric modelling framework. Section 2.2 presents the acquisition of meteorological observations. Section 2.3



**Fig. 1.** Southern Greenland map (a). Arsuk Fjord in autumn 2011, seen from the southwest, showing Ivittuut and Grønnedal (b).

describes the monitoring of precipitation isotopic composition and the associated calculation of water vapour isotopic composition. Section 2.4 is dedicated to the water vapour isotopic composition monitoring and presents the instrumental protocol and the data treatment chain. The difficulties encountered during data acquisition and the modifications implemented to our methodology to overcome these problems are presented in Sect. 2.5. The final data quality estimation is also presented here. Sections 2.7 and 2.8 respectively present the large-scale atmospheric models used for data interpretation: the FLEXPART Lagrangian dispersion model, and the LMDZiso AGCM equipped with stable water isotopes.

### 2.1 Sampling site

The atmospheric monitoring station of Ivittuut, southern Greenland ( $61.21^\circ$  N,  $48.17^\circ$  W, altitude 30 m a.s.l.), depicted in Fig. 1, was established in Autumn 2007 for the monitoring of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2/\text{N}_2$  atmospheric mixing ratios, giving access to atmospheric potential oxygen (Stephens et al., 1998). The site was chosen in order to study the role of the North Atlantic Ocean as a carbon sink, as part of the EU CarboOcean project.

This Greenlandic coastal site is located 100 m from the Arsuk Fjord, at approximately 5 km east of the open ocean and 10 km west of the ice sheet. Arctic vegetation, mainly bushes and grasslands, is present in the valley, surrounded by mountains. A few buildings from an abandoned cryolite

mine have been renovated in Ivittuut, located 5 km from the Grønnedal village and Danish Navy military base (Fig. 1). A meteorological station was set up in Autumn 2007, measuring temperature, pressure, relative humidity, wind speed and direction. In September 2011, new instruments were installed in order to monitor the CH<sub>4</sub> mixing ratio as well as water vapour isotopic composition (see next sections). All instruments are located in a heated building. Electricity is provided by the Ivittuut power station, situated about 100 m from the station. Basic maintenance is operated by technicians from the Danish Navy. Heavy maintenance is conducted once a year by LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Saclay, France).

Measurements from the atmospheric monitoring instruments are automatically transferred to LSCE. Online access allows daily monitoring and control of the instruments.

## 2.2 Meteorological data

High-frequency (around 1 Hz) meteorological measurements have been obtained at Ivittuut station since September 2007. Temperature and relative humidity are measured by a Vaisala humidity and temperature Probe HMP155 (situated 1.8 m above ground), wind direction and speed by a Young 05603B sensor (situated on the roof top, about 3.5 m above ground), and pressure by a Druck RPT 410 sensor (1.8 m above ground). A failure of the sensor acquisition card led to several gaps in the acquisition of the data during the observation period (see Sect. 3).

Complementary historical meteorological information is available from the measurements at Grønnedal with the framework of GNIP/IAEA, from 1961 to 1974 (available at <http://nucleus.iaea.org/CIR/CIR/GNIPIHIS.html>, 2013).

## 2.3 Precipitation stable water isotopes data and equilibrium vapour isotopic calculations

Monthly historical isotope observations of precipitation in Grønnedal are available through the GNIP/IAEA network from 1961 to 1974 inclusive.

In September 2011, two rain gauges were installed, one at Ivittuut and one at Grønnedal. Water is sampled manually at an approximately weekly frequency for the Grønnedal rain gauge and an approximately bi-weekly frequency for Ivittuut rain gauge. Water samples are stored in glass bottles closed with plastic caps and packed in cellophane film after sampling. They are then shipped and analysed at LSCE using a mass spectrometer or Picarro liquid water isotope analyser, with accuracies of 0.7 ‰ for  $\delta D_p$  and 0.025 ‰ for  $\delta^{18}O_p$  (resulting in 0.9 ‰ for  $d_p$ ). The type of precipitation (liquid or snow) is recorded, depending of the water phase in the collector at the time of sampling, as well as the precipitation amount. Both rain gauges sustained damage caused by winter storms, leading to gaps in the precipitation data. The most complete data set is the one from Grønnedal, ranging from

October 2011 to November 2012, with a gap from June to August 2012.

Some samples were discarded as their isotopic compositions were suspected of having evolved in the collector between the time of the precipitation event and of the sampling: either they were frozen in the collector or their isotopic composition deviated from the meteoric water line, leading to the suspicion of evaporation. For the latter case, we discarded samples for which the isotopic  $\delta D/\delta^{18}O$  ratio was above a threshold of 9.5. We finally obtained six validated samples in Ivittuut from 15 September 2012 to 1 March 2012 and 39 validated samples in Grønnedal from 16 September 2011 to 5 November 2012.

Theoretical water vapour isotopic composition is calculated at equilibrium with precipitation, using the fractionation coefficient at equilibrium  $\alpha$ , for  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$ , from Majoube (1971a, b) and Merlivat and Nief (1967). For each precipitation sample, with an isotopic ratio denoted  $R_p$ , we use this fractionation coefficient to calculate a theoretical isotopic ratio of vapour denoted  $R_v$ , which is given by  $R_v = R_p/\alpha$ . Fractionation coefficients between either solid and vapour or liquid and vapour were used. As no direct observation of the physical phase of the condensates in the clouds is available, we made the simple assumption that the condensates were formed in the same phase as found in the collector. We used fractionation coefficients between liquid and vapour for liquid samples, and between solid and vapour phases for snow samples. Because the exact time and dates of the precipitation events were not known, or the altitude of the condensation of water vapour in the cloud, the temperatures used to calculate the  $\alpha$  coefficients were approximated. The temperature used was the surface temperature observed at the station, averaged between two precipitation samplings. The precision of each theoretical water vapour isotopic composition at equilibrium was calculated using a Monte Carlo simulation, taking into account the variation of temperature during the sampling period (impacting on  $\alpha$  coefficients) and the precision of precipitation isotopic composition measurements.

## 2.4 Water vapour isotope monitoring

A Picarro brand model L2120-*i* wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) analyser, hereafter Picarro, was installed in September 2011 at Ivittuut station, in the basement of the building to ensure a better temperature stability in the room. The experimental design and data treatment procedure are similar to those described in Gribanov et al. (2013). Ambient air is sampled through a 10 m long and 3/8 inch diameter O'Brien analytical True Tube EPS (inox 316L chromium electropolished), a material chosen to limit wall effects between the inner tube and the water vapour in the air sample. Air is sampled about 5 m a.g.l. The sampling line is temperature autoregulated (Wheatstone bridge) and protected against rain, snow and insects by a hard cover

**Table 1.** Theoretical values and humidity correction coefficients for “GREEN” and “EPB” standards, for  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . The  $a$ ,  $b$  and  $c$  are the coefficients used in Eq. (2).

Name	GREEN		EPB	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
Value (‰)	$-32.99 \pm 0.05$	$-256.0 \pm 0.5$	$-6.12 \pm 0.05$	$-43.2 \pm 0.5$
$a$	$188.3 \times 10^4$	$159.6 \times 10^5$	$117.2 \times 10^3$	$467.2 \times 10^2$
$b$	444.0	-13 948.0	-618.0	-29 562.9
$c$	-29.1	-234.6	-4.2	-34.7

**Table 2.** Summary of experimental difficulties and evolutions which occurred to the Picarro instrument between 21 September 2011 and 31 May 2013.

Beginning	End	Failure description	Solution applied	Effects
12 Nov 2011	6 Feb 2012	Ambient air sampling head destroyed by wind	Head replaced, inlet line dried	No ambient air measurement
6 Feb 2012	1 Apr 2012	Calibration system water saturation	Calibration system dried	No calibration
Jul 2012	21 Feb 2013	Leaks on one calibration system SDM syringe	Calibrations with one standard alternated every week (9 Nov 2012 to 21 Feb 2013)	Unstable standard measurements
1 Sep 2012	9 Nov 2012	Simultaneous leaks on both SDM syringes	Syringe cleaned	No calibration
29 Mar 2013	12 Apr 2013	Leaks on calibration air drying system	DRIERITE replaced	No calibration
Date	System evolution		Effects	
25 Oct 2012	Manual dry air flow regulator replaced by fixed flow restrictor		Calibrations more stable	
21 Feb 2013	SDM ceramic syringes replaced by glass syringes		No more leaks on SDM syringes, calibrations more stable	

and a net. An automatic calibration system using the Picarro brand standard delivery module (SDM) is used to measure the isotopic composition of vaporized water standards, calibrated on the VSMOW scale by accurate laboratory mass spectrometer measurements. Two water standards, EPB and GREEN (Table 1), are injected by SDM in the Picarro brand vaporizer and vaporized at 140 °C, then mixed with dry air (room air desiccated with DRIERITE changed every 1 or 2 months depending of the ambient air humidity) and measured by the analyser. Adjusting the liquid water and/or dry air flow levels makes it possible to measure the water standards at different humidity levels. Several adjustments during our observation period, summarized in Table 2, led to more stable calibrations.

The influence of the humidity level on laser-spectroscopic stable isotope measurements has been identified in several recent calibration studies, and appears to be dependent on the instrument and the calibration system (Aemisegger et al., 2012; Tremoy et al., 2011; Steen-Larsen et al., 2013). To assess the humidity–isotope response function of our instrument, both water standards were measured at different humidity levels from 1000 to 17 000 ppmv (Fig. 2). This test was performed on field in October 2012 and is assumed to

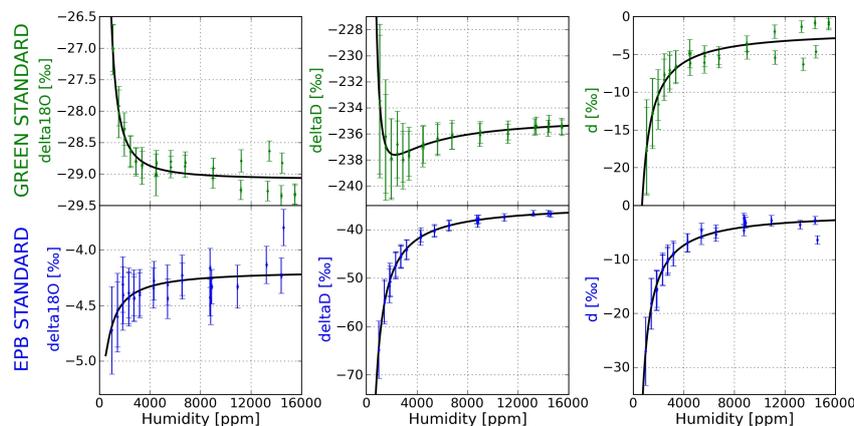
remain stable. The response functions were fitted for each isotope and each standard, with the best fit obtained using the following equations giving  $\delta X$  (either  $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta\text{D}$ ) as a function of humidity  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}}$ :

$$\delta X = a + \frac{b}{\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}}} + \frac{c}{(\text{H}_2\text{O}_{\text{ppmv}})^2}. \quad (2)$$

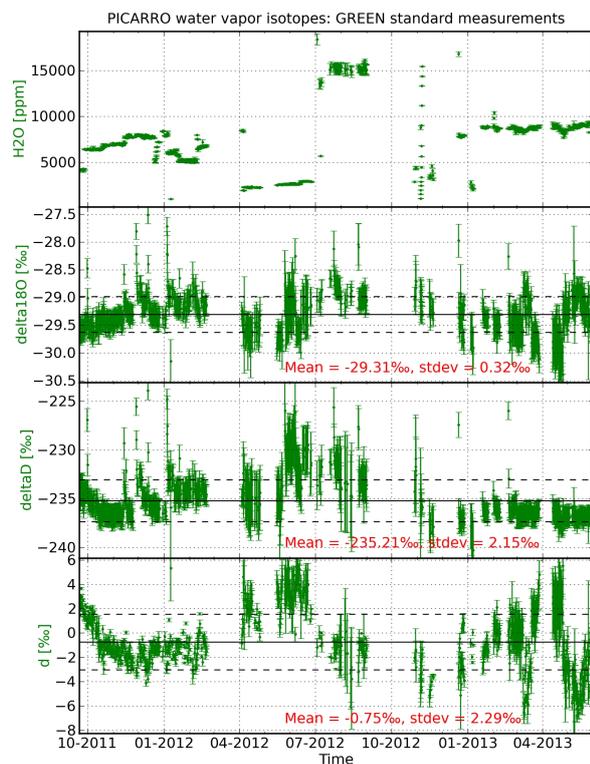
Table 1 shows the coefficients of the humidity correction function obtained for each standard and each isotope.

A classical measurement sequence consists of 6 to 9 h of ambient air measurements, followed by successive measurements of each water standard for the calibration of the system. The instrument is thus frequently calibrated at a given humidity level to correct data from a potential instrumental drift. However, a leak on one of the SDM syringes (from July 2012 to 21 February 2013, Table 2) constrained us to measure only one standard during a calibration sequence. For each injection of water standard (lasting 30 min), the isotopic measurements are integrated over the last 20 min to account for the stabilization time of the system.

Figure 3 illustrates the humidity levels and the isotopic compositions of all calibrations during our observation period, averaged over this 20 min period, for the GREEN



**Fig. 2.** PICARRO measurements of two reference waters (GREEN and EBP standards) as a function of the humidity mixing ratio, controlled through injection flow of liquid water. The different response functions for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  at low humidity levels (below 2000 ppmv) are likely an artifact of residual humidity in the dry air (dried by DRIERITE).



**Fig. 3.** Successive measurements of GREEN standard for PICARRO calibration: averaged values on the last 20 min of each measurement sequence. Isotopic values are all corrected by Eq. (2) at an arbitrary humidity mixing ratio of 10 000 ppmv. Top to bottom panels: humidity mixing ratio (ppmv),  $\delta^{18}\text{O}$  (‰),  $\delta\text{D}$  (‰) and  $d$  (‰).

standard. The humidity level at which calibrations were performed was modified several times. Initially, the aim was to make standard measurements at the same humidity level as ambient air, but the technical difficulties inherent in the frequent adjusting of humidity level required us to rather use a constant humidity level. Figure 3 shows the raw measured humidity levels, whereas the isotopic composition values are corrected using Eq. (2) and reported for a constant humidity level of 10 000 ppmv. As seen in Fig. 3, there is no high-frequency variability in water standard measurements. The typical variability timescale is above 1 week.

Instabilities can occur if air bubbles perturb the liquid water delivery system of the SDM, or if the dry air flow is not stable. In order to validate calibration sequences, an automatic criterion was applied to select stable standard measurements. This criterion is based on the standard deviations of the measurements of humidity,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ , and depends on the mean humidity level (it was noticed that instabilities were in general higher for higher average humidity levels). Standard measurements are not taken into account if one of the standard deviations of  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  or humidity level exceeds respectively 1 ‰, 6 ‰, and  $\sigma_{\text{humidity,max}}$  (expressed in ppmv).  $\sigma_{\text{humidity,max}}$  is empirically defined as

$$\sigma_{\text{humidity,max}} = 0.043 \times \langle \text{humidity} \rangle + 57, \quad (3)$$

where  $\langle \text{humidity} \rangle$  is the average humidity level during all the injection time.

Every single ambient air measurement is independently calibrated following a series of steps. After each water standard measurement, no ambient air measurement is taken into account for 5.5 min (to avoid memory effects from the previous standard). For ambient air calibration, we search the two closest validated measurements of each water standard (one standard measurement prior and one standard measurement after the ambient air measurement). At least one of both

standard measurements must be closer than 1.5 days from the ambient air measurement, otherwise this calibration is not used and the ambient air data are invalidated. The isotopic values of these standard measurements are first corrected using the humidity response function (Eq. 2) to the ambient air humidity level. Then, these two corrected standard measurements are interpolated at the time of the ambient air measurement. A linear regression curve is computed against their theoretical values, for each isotope. This regression is finally applied to calibrate the ambient air value.

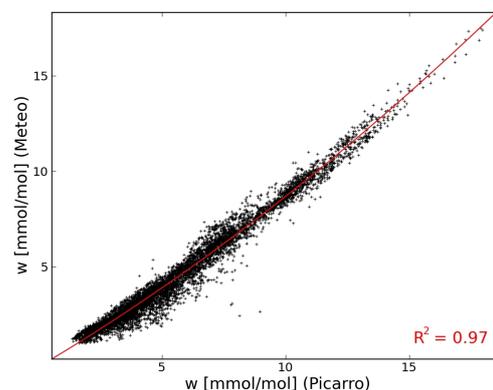
## 2.5 Data gaps and data quality control

The instrument installation was completed on 21 September 2011. All experimental difficulties which occurred up to 31 May 2013 are summarized in Table 2. Several problems interrupted the water vapour isotopic monitoring and the performance of the calibration system, sometimes leading to data gaps over several months due to delays in shipping material to the station and to the low frequency of maintenance missions. In this 618 days period, we have validated water vapour isotopic measurements during 351 days (an overall performance of about 57 % in a semi-autonomous run).

The main issue identified here is a difference in the humidity response function for low humidity levels ( $< 2000$  ppmv) obtained for the two water standards (Fig. 2). This is probably due to residual humidity in the dry air injected (through DRIERITE). This contrasts with other studies based on dry air from tank cylinders (Aemisegger et al., 2012). The impact of this process is detected for humidity  $< 4000$  ppmv and is significant for humidity  $< 2000$  ppmv. This calls for a cautious interpretation of ambient air data obtained at humidity  $< 2000$  ppmv, which are only encountered episodically. During our observation period, 3 % of hourly humidity measurements are below 2000 ppmv when isotopic measurements are available (distributed over 53 days).

Calibrations were conducted at low humidity levels ( $< 3000$  ppmv) in the period April–June 2012 (Fig. 3). During this period, the standard deviation of each measurement is larger than for medium humidity levels (5000–10 000 ppmv). The humidity correction introduced a small but significant effect on  $d$  measurements, as evidenced by systematic positive anomalies of the standard measurements (around 3 to 4 ‰). This may result in an effect on  $d$  values which might be artificially too low during this period.

The repetition of measurements of both calibration water standards is the only test we could perform to estimate the instrument stability. The standard deviations of all water standards measurements are similar for both standards and are presented in Fig. 3 for GREEN standard. They are around 0.3 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and 2.2 ‰ for  $\delta\text{D}$ , leading to a standard deviation of about 2.3 ‰ for  $d$ .



**Fig. 4.** Black crosses: hourly averaged observations at Ivittuut station from 21 September 2011 to 31 May 2013, Picarro vs. meteorological sensor mixing ratio ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ). Red curve: second-order polynomial regression (Eq. 4).

## 2.6 Independent humidity measurements

The Picarro humidity mixing ratio values are compared to those derived from the meteorological sensor relative humidity and temperature measurements. Hereafter, the humidity measurements are reported in water vapour molar mixing ratio (in  $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ). As seen in Fig. 4, hourly averaged data from those two independent sensors over the full data sets from 21 September 2011 to 31 May 2013 are fitted by the following second-order polynomial function with a high determination coefficient ( $R^2 = 0.97$ ):

$$y = 0.013x^2 + 0.77x - 0.25, \quad (4)$$

where  $y$  gives meteorological sensor mixing ratio and  $x$  the Picarro mixing ratio.

In the 1–18  $\text{mmol mol}^{-1}$  range, our comparison shows a nonlinear relationship between the Picarro instrument and the meteorological sensor. Earlier studies have reported different results when comparing Picarro measurements with independent humidity observations. Aemisegger et al. (2012) showed a linear response of the analysers using a dew point generator to control humidity level in a 4–31  $\text{mmol mol}^{-1}$  range. Tremoy et al. (2011) showed a nonlinear response of the analyser compared to humidity based on meteorological sensor temperature and relative humidity observations, in a 5–36  $\text{mmol mol}^{-1}$  range.

In order to report humidity when the Picarro is not working, the meteorological sensor data are homogenized using Eq. (4). Our final humidity data set is composed of an average of Picarro and meteorological sensor corrected values.

## 2.7 Lagrangian moisture source diagnostic

The origin and transport of water vapour to Ivittuut is studied using a Lagrangian moisture source diagnostic (Sodemann

et al., 2008b). Air parcels are traced backward from a box over Ivittuut (61.0° N, 48.9° W to 61.4° N, 47.8° W and from 0 to 500 m a.g.l.) with a 3 h timestep for 10 days. Parcel trajectories have been calculated using the FLEXPART model v8.1 (Stohl et al., 2005), forced by ECMWF ERA-Interim reanalysis data, similar to the setup described in Sodemann and Stohl (2009). Moisture origin is then diagnosed from specific humidity increases from one time step to the next along the air parcel trajectories, and made quantitative by relating the increase to the total humidity in the air parcel, and any precipitation events occurring en route. Further details on the method are available in Sodemann et al. (2008b).

From this water transport simulation, the “moisture uptake” is computed as the amount of water injected in the air masses within the boundary layer, then going to Ivittuut, for each horizontal grid cell, and reported in mm day<sup>-1</sup>. This can be interpreted as the contribution of total evaporation at the moisture sources to water vapour in Ivittuut.

## 2.8 Water isotope enabled AGCM

The use of an isotope enabled AGCM provides us with additional large-scale information for interpretation of our local observations. Simulations of atmospheric water vapour isotopic composition are extracted from the isotope enabled version of LMDZ4 (Hourdin et al., 2006), named LMDZiso and developed at the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) by Risi et al. (2010a). Model inter-comparisons conducted against data acquired at NEEM showed that the performance of LMDZiso is similar to that of other models at the seasonal and inter-annual scales (Steen-Larsen et al., 2011, 2013). It has been used over Greenland by Casado et al. (2012) to assess the impact of precipitation intermittency on NAO-temperature signals and by Ortega et al. (2014) to characterize the influence of weather regimes on ice core signals.

The model has a uniform resolution of 3.75° in longitude and 2.5° in latitude and 19 vertical levels. The simulation was nudged by three-dimensional fields of horizontal winds of ECMWF operational analyses for the period after 2002, and of ERA-40 for the period 1961–1974, ensuring realistic synoptic and long-term variability. Risi et al. (2010a) observed no noticeable discontinuity linked to the change of nudging atmospheric data.

Daily outputs, for comparison with Ivittuut observations, are provided for the September 2011 to December 2012 period. Monthly outputs over the 1961–1974 period are used for comparison with GNIP/IAEA data presented in Supplement Sect. A. Hereafter, grid cell coordinates correspond to the western border of the cell for longitudes, and to the center of the cell for latitudes (LMDZiso model convention). For the comparison of daily outputs with Ivittuut observations (Sect. 4.1), we use LMDZiso model outputs from two different grid cells: the ice sheet grid cell closest to the station (62.11° N, 48.75° W), hereafter called

“Ivittuut terrestrial grid cell”, and the nearest oceanic grid cell (62.11° N, 52.5° W) located in the Labrador sea, hereafter called “nearest oceanic grid cell”. Outputs from the lowest model layer are used. Over Greenland, the top of this first layer is at about 15 hPa above the ground level.

## 3 Results: stable water isotopes, local climate and moisture transport

Hourly averaged measurements of  $\delta D_v$  and  $\delta^{18}O_v$  over the complete observation period show a slope of 6.8 ‰ ‰<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.97$ ;  $N = 7889$ ), which is close to the 6.5 ‰ ‰<sup>-1</sup> value reported by Steen-Larsen et al. (2013) for central Greenland in summer.

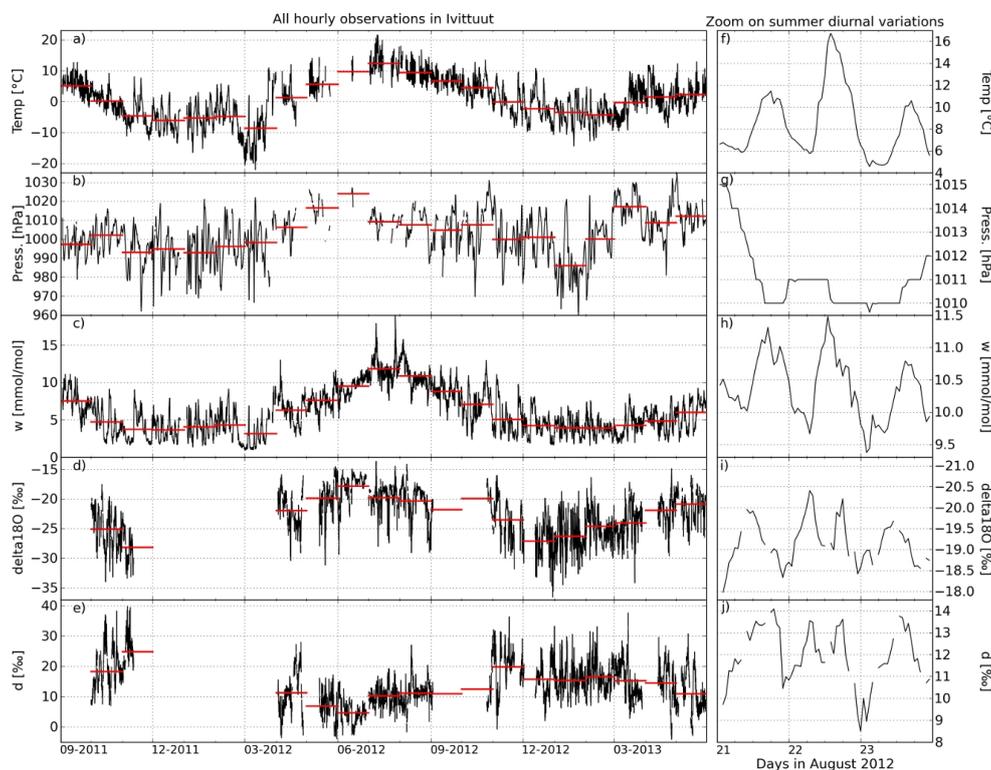
Figure 5 presents the time series of all validated hourly observations at Ivittuut station. We observe small diurnal variations in summer (Sect. 3.1). Synoptic variations are reported throughout the year on meteorological parameters and isotopes (Sect. 3.2), with particularly strong heat waves in summer 2012 (Sect. 3.3). Seasonal variations with similar magnitudes as synoptic variations are observed with different timings of extrema for  $\delta^{18}O_v$  and  $d_v$  (Sect. 3.4). Given the length of our record, the mean seasonal cycle is affected by the particular events occurring during the year.

The water vapour isotopic content variations are compared to variations of precipitation isotopic content in Sect. 3.5. Then, the statistical relationships between Ivittuut water vapour isotopic composition and meteorological parameters are described in Sect. 3.6.

### 3.1 Diurnal variability

During the summer months (June to August), a diurnal cycle is observed in humidity mixing ratio,  $\delta^{18}O_v$  and  $d_v$  when no large pressure change is observed. This was the case during 35 days in summer 2012 from June to August (16–28 June, 16–20 July, 22–27 July and 14–26 August). Figure 5f–j depicts a close-up of 21–23 August 2012, where a diurnal cycle is observed. The amplitude of the diurnal cycle is of about 1 mmol mol<sup>-1</sup> on humidity mixing ratio, 1 ‰ on  $\delta^{18}O_v$  and 5 ‰ on  $d_v$ . The minima and maxima occur respectively around 08:00 and 18:00 UTC (05:00 and 15:00 LT) for temperature and humidity mixing ratio, at 00:00 and 12:00 UTC (21:00 and 09:00 LT) for  $\delta^{18}O$ , and at 00:00 and 18:00 UTC (21:00 and 15:00 LT) for  $d_v$ .

These amplitudes of diurnal variations are on the same order of magnitude as those found by Welp et al. (2012) for six mid-latitude continental sites in different environments (forest, urban, grassland and agricultural land). Welp et al. (2012) linked the diurnal variations to plant transpiration and boundary layer dynamics. The amplitudes of the diurnal variations are also similar to those of Steen-Larsen et al. (2013) at the NEEM site in terms of  $d_v$ , but lower for humidity and  $\delta^{18}O$ . For the NEEM site, these variations are attributed to



**Fig. 5.** Hourly observations time series in Ivittuut from the Picarro instrument and meteorological measurements (black). Monthly averages are shown as red bars. Left column panels: data from 21 September 2011 to 31 May 2013. Right column panels: data from 21 to 23 August 2013. Time is in UTC. Top to bottom panels: temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) (a, f), pressure (hPa) (b, g), humidity mixing ratio averaged from Picarro and meteorological sensor corrected values ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ) (c, h),  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) (d, i) and  $d$  (‰) (e, j). Note that the right and left graphs have different vertical scales.

exchanges of humidity between the air and the snow surface, and also boundary layer dynamics. In our case, the effects of surface fluxes (plant transpiration, snow–air exchanges) are probably less important than the influence of the advection of marine humidity. Further analysis of the boundary layer processes is limited by the lack of monitoring of the boundary layer height.

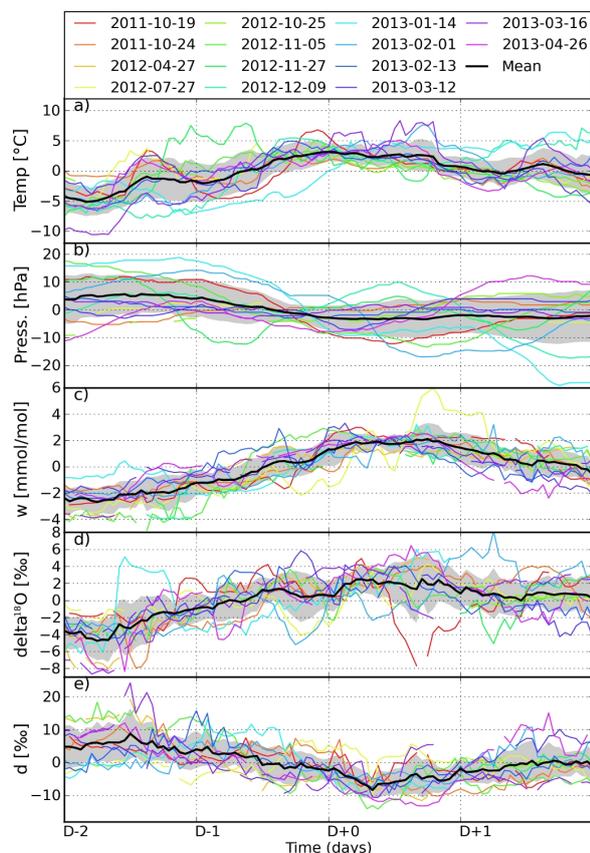
The diurnal cycle is generally smaller than the day-to-day variations which are governed by large-scale advection processes.

### 3.2 Synoptic timescale variability and moisture source diagnostic

In this section, we focus on the variations occurring at a timescale of a few days (synoptic events). Several events of humidity increase were observed, related to low-pressure systems. We selected 14 events based on an automatic criterion of humidity increase higher than  $3 \text{ mmol mol}^{-1}$  within 2 days. One event was selected in summer season, 5 events in autumn, 4 in winter and 4 in spring. Figure 6 presents the time series of meteorological and isotopic anomalies during

4 days surrounding each event. A composite synoptic event is calculated as an aggregation of all events (black line on Fig. 6). This composite event depicts an increase in temperature ( $+7^{\circ}\text{C}$ ), humidity ( $+4 \text{ mmol mol}^{-1}$ ) and isotopes ( $+5\text{‰}$  in  $\delta^{18}\text{O}_v$ ), as well as a decrease in atmospheric pressure ( $-9 \text{ hPa}$ ) and in  $d_v$  ( $-15\text{‰}$ ).

Figure 7 presents the daily moisture uptake and the sea level pressure, averaged from the different events, from D–3 to D+1, where D+0 corresponds to the time of the humidity increase. Only the first eight events are used, as the back-trajectory simulation ends on 31 December 2012. The same time scale is used as for the composite series of Fig. 6. These events correspond to the arrival of a low-pressure system in southern Greenland (see mean sea level pressure map, Fig. 7). At D–3, moisture is mainly coming from North Atlantic (around Iceland) and the Labrador Sea. Between D–2 and D+0, there is a strong increase in moisture uptake further south over the Atlantic Ocean, along the low-pressure cell. At D+1, this southern moisture uptake vanishes, and the influences of North Atlantic and Labrador Sea sources increase again. The change in moisture origin observed during

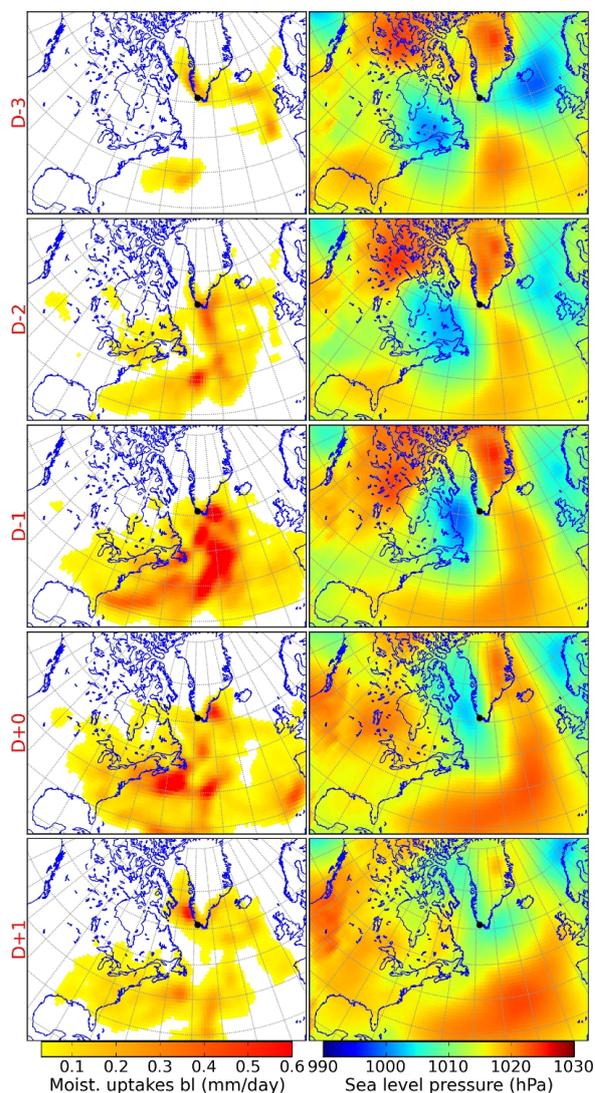


**Fig. 6.** Four-day time series of 14 synoptic events (colour curves) observed at Ivittuut station and composite event mean value (thick black curve) and standard deviation (grey shade). Anomalies are calculated as the difference between hourly values and the averaged values over the 4 days surrounding the humidity increase. Top to bottom: temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), pressure (hPa), humidity ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ),  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) and  $d$  (‰).

this high humidity spike probably explains the large variability of  $d_v$  values. Section 4.4 investigates the relationship between  $d_v$  and surface climate in the area of strong moisture uptake in the Atlantic (south of Greenland).

### 3.3 Summer 2012 heat wave

In summer 2012, successive strong heat waves have been observed in Ivittuut (Fig. 5) and over all Greenland, which led to a record melt of the Greenland ice sheet accentuated by positive feedbacks from changes in snow albedo and liquid cloud content (Fettweis et al., 2013; Bennartz et al., 2013; Nghiem et al., 2012; Neff et al., 2013). During these events, very high humidity spikes are observed in our records, whereas the associated signal of  $\delta^{18}\text{O}_v$  is small compared to usual synoptic variations. Moisture source analysis



**Fig. 7.** Moisture uptake sources in  $\text{mm day}^{-1}$  for air masses arriving in Ivittuut (left panels) and sea level pressure from ECMWF ERA-Interim reanalyses (right panels) during 5 days surrounding eight synoptic events in the period 21 September 2011 to 31 December 2012.

(not shown here) confirms dry air back-trajectory simulations by Neff et al. (2013) and reveals that these events are associated with dry air coming from North America, shifting towards the western subtropical Atlantic, where moisture uptake takes place, further transported towards southern Greenland. The Greenland melt event is therefore associated with a long-distance transport path, associated with on-way distillation and leading to relatively low  $\delta^{18}\text{O}_v$  levels despite high local humidity values.

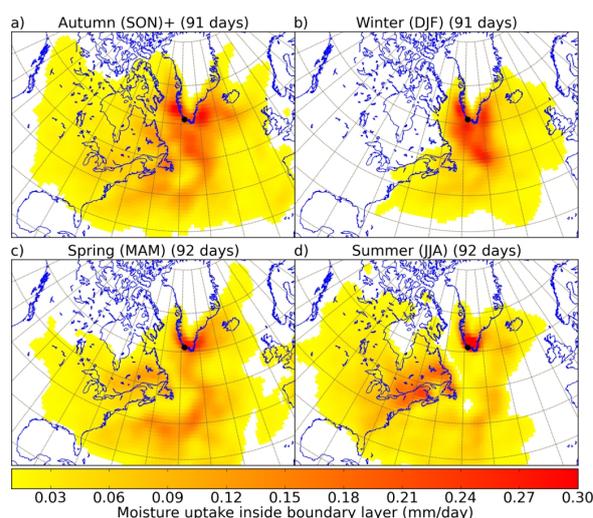
**Table 3.** Statistics of  $\delta^{18}\text{O}_v$ ,  $d_v$ , temperature ( $T$ ), humidity mixing ratio ( $w$ ) at Ivittuut station from hourly data from October 2011 to May 2013: monthly averages (Avg), minimal values (Min), maximal values (Max) and number of hourly data ( $N$ ).  $N_{\text{iso}}$  corresponds to the number of  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$  data,  $N_T$  and  $N_w$  correspond respectively to the number of  $T$  and  $w$  data.

Month	$\delta^{18}\text{O}_v$ (‰)			$d_v$ (‰)			$N_{\text{iso}}$	$T$ (°C)				$w$ (mmol mol <sup>-1</sup> )			
	Avg	Min	Max	Avg	Min	Max		Avg	Min	Max	$N_T$	Avg	Min	Max	$N_w$
Oct 2011	-25.1	-34.0	-17.6	18.4	6.2	38.3	682	0.2	-6.0	9.2	720	4.6	1.5	8.6	682
Nov 2011	-28.1	-33.4	-22.3	24.9	14.6	43.6	249	-5.7	-11.2	-0.2	264	2.5	1.4	4.9	249
Apr 2012	-21.9	-30.4	-15.9	11.4	-3.6	28.0	542	1.5	-8.0	12.0	297	6.4	2.7	13.0	604
May 2012	-19.8	-31.2	-14.5	6.9	-3.9	17.2	417	5.3	-0.1	14.2	232	7.6	3.4	11.7	608
Jun 2012	-17.8	-29.4	-14.9	4.7	-3.9	15.1	602	9.7	6.6	14.7	34	9.5	5.2	12.0	647
Jul 2012	-19.7	-28.0	-13.6	10.3	1.6	19.3	665	12.4	4.6	21.6	437	11.9	7.6	18.9	676
Aug 2012	-20.3	-29.1	-14.1	11.2	-1.7	27.1	681	9.5	3.6	17.9	548	10.9	6.6	15.9	687
Nov 2012	-23.5	-31.8	-16.0	19.9	-0.8	36.4	510	-0.3	-8.5	9.6	600	5.3	2.2	10.7	569
Dec 2012	-27.1	-36.6	-19.3	15.8	2.0	27.4	468	-2.2	-10.7	10.7	744	4.2	1.5	8.1	567
Jan 2013	-26.3	-34.5	-18.7	15.4	6.2	33.3	704	-3.6	-14.4	4.4	720	4.0	1.6	8.9	708
Feb 2013	-24.6	-30.3	-16.3	16.6	7.0	33.1	627	-4.3	-12.8	4.8	672	4.2	1.4	8.4	627
Mar 2013	-24.0	-34.2	-17.2	15.2	2.8	37.7	605	-0.7	-9.5	9.7	672	4.2	1.6	8.2	605
Apr 2013	-21.9	-29.7	-14.9	14.6	-4.1	29.6	396	-0.4	-8.4	7.5	408	4.6	1.8	7.9	396
May 2013	-20.9	-27.8	-16.0	11.0	-3.0	33.7	592	2.6	-4.8	12.9	624	6.3	2.7	8.6	592

### 3.4 Seasonal variability and moisture source diagnostic

The mean values of  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$  computed from full hourly data record are respectively of  $-22.7$  and  $13.6$ ‰. From monthly averaged values of  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$ , presented in Table 3, we observe a seasonal amplitude of  $10.3$ ‰ for  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $20.2$ ‰ for  $d_v$ . Minima in  $\delta^{18}\text{O}_v$  are observed in the period November–December, while maxima occur in June–July. Regarding  $d_v$ , minimum values are in May–June and the maximum in November. During autumn periods,  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$  values are respectively approximately  $5$ ‰ below and  $6$ – $12$ ‰ above long-term mean values. Those extreme values are not always simultaneous. In 2011, extrema in  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$  were both observed in November, whereas in 2012, they were respectively observed in December and November (Fig. 5d and e).

Moisture source diagnostic records over the four seasons in 2012 (Fig. 8) highlight seasonal shifts of moisture sources for Ivittuut, potentially influencing the observed water vapour isotopic signal in Ivittuut. In winter, sources are centered in the North Atlantic, south of Greenland. In spring and autumn, moisture also originates from the North American continent, together with a larger contribution from the subtropical ocean. In summer, the dominant moisture sources appear to be northeastern America and South Greenland. This is consistent with the long-distance transport from North America to southern Greenland identified in summer from pollen observations by Rousseau et al. (2003). Along trajectories from North America to the Atlantic Ocean, dry autumn air masses (compared to summer where evapotranspiration is more intense) could cause enhanced kinetic fractionation and contribute to the observed autumnal maximum in  $d_v$ . High  $d_v$  values in autumn have already been observed in Arctic water



**Fig. 8.** Moisture uptake sources (in  $\text{mm day}^{-1}$ ) for air masses arriving in Ivittuut, averaged by season for year 2012.

vapour (Kurita, 2011), attributed to oceanic evaporation at the sea–ice border.

This motivates further investigation of the relationships between water vapour isotopes and local climate season by season, as described in Sect. 3.6.

### 3.5 Precipitation isotopic composition and equilibrium with vapour

Our precipitation data show a  $\delta D_p/\delta^{18}\text{O}_p$  slope of  $7.5$ ‰‰<sup>-1</sup> ( $R^2=0.92$ ,  $N=39$ ). This is similar to the results

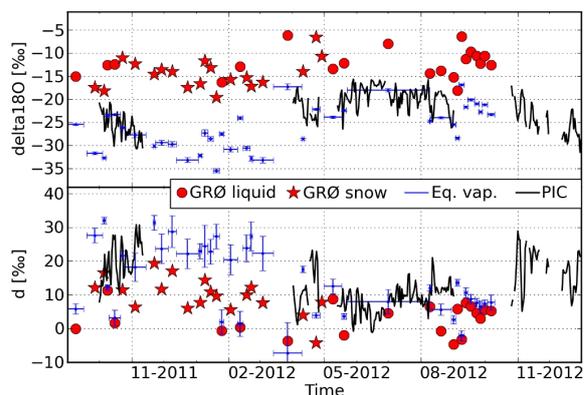
obtained from high-latitude precipitation data, such as those from NEEM (Steen-Larsen et al., 2011).

We want to establish whether the water vapour is in isotopic equilibrium with the precipitation and is thus representative of the vapour used to form condensates. As described in Sect. 2.3, a theoretical water vapour isotopic composition is calculated from precipitation isotopic measurements, supposing phase change at equilibrium. Figure 9 presents the time series of the isotopic composition of the observed precipitation (denoted by subscript p), together with the observed water vapour (denoted in this section by subscript v, obs) and with water vapour calculated at equilibrium with precipitation data (denoted by subscript v, eq), from November 2011 to December 2012.

Concerning precipitation isotopic measurements,  $\delta^{18}\text{O}_p$  values are in the range of  $-20$  to  $-5$  ‰, with quite low values compared to the GNIP/IAEA mean seasonal cycle (described in Supplement Sect. A).  $d_p$  varies from about  $-5$  to  $+20$  ‰, with higher values for snow samples in autumn 2011, compared to the climatological average. During winter, snow precipitation samples show generally higher  $d_p$  than liquid precipitation. If the liquid (snow) samples correspond to liquid (ice) clouds, this  $d_p$  difference between snow and liquid samples might reflect the different equilibrium fractionation coefficients for solid or for liquid phases. Unfortunately, no direct cloud observations are available at Ivittuut. However, this hypothesis is consistent with remote sensing data suggesting the predominance of low-altitude clouds in this area (Liu et al., 2012).

A clear seasonal cycle can be seen for  $\delta^{18}\text{O}_{v,eq}$ , with lower values in winter than in summer, which is consistent with the  $\delta^{18}\text{O}_{v,obs}$  seasonal cycle. The small magnitude of the seasonal cycle of precipitation  $\delta^{18}\text{O}_p$  in the GNIP/IAEA long-term measurements (described in Supplement Sect. A) and in our precipitation data can now be understood through a large seasonal cycle in vapour  $\delta^{18}\text{O}_v$ , partly erased by the impact of seasonal variations of temperature on vapour to liquid (or solid) fractionation. Regarding  $d_{v,eq}$ , the seasonal cycle observed on water vapour measurements of  $d_{v,obs}$  is partly reproduced by this theoretical vapour, with maximum values observed in autumn. We note that a 1-month lag between  $d$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of central Greenland surface snow has been depicted in shallow ice core seasonal cycles (Hoffmann et al., 1998). However, diffusion processes may affect the ice core record (Johnsen et al., 2000), which is not the case for our measurements. We finally note that the observed water vapour  $d_{v,obs}$  is located in between the theoretical values derived from liquid and solid samples.

We conclude from this comparison that surface water vapour may be at equilibrium with precipitation. While such equilibrium may arise from exchanges between rainfall and surface vapour, we cannot rule out that surface vapour may also be representative from moisture at the cloud altitude, in an area with a predominance of low-altitude clouds (Liu et al., 2012). Our comparison is nevertheless restricted by



**Fig. 9.** Top panel,  $\delta^{18}\text{O}$  (‰); bottom panel,  $d$  (‰). Black curves represent water vapour observations daily averaged values ( $\delta_v$  and  $d_v$ ); red circles and stars represent precipitation samplings isotopic composition liquid and snow samples respectively ( $\delta_p$  and  $d_p$ ); blue crosses represent water vapour isotopic composition calculated from precipitation measurements supposing phase change at equilibrium ( $\delta_{v,eq}$  and  $d_{v,eq}$ ), with associated standard deviation taking into account standard deviation on temperature and precision of precipitation isotopic composition measurement.

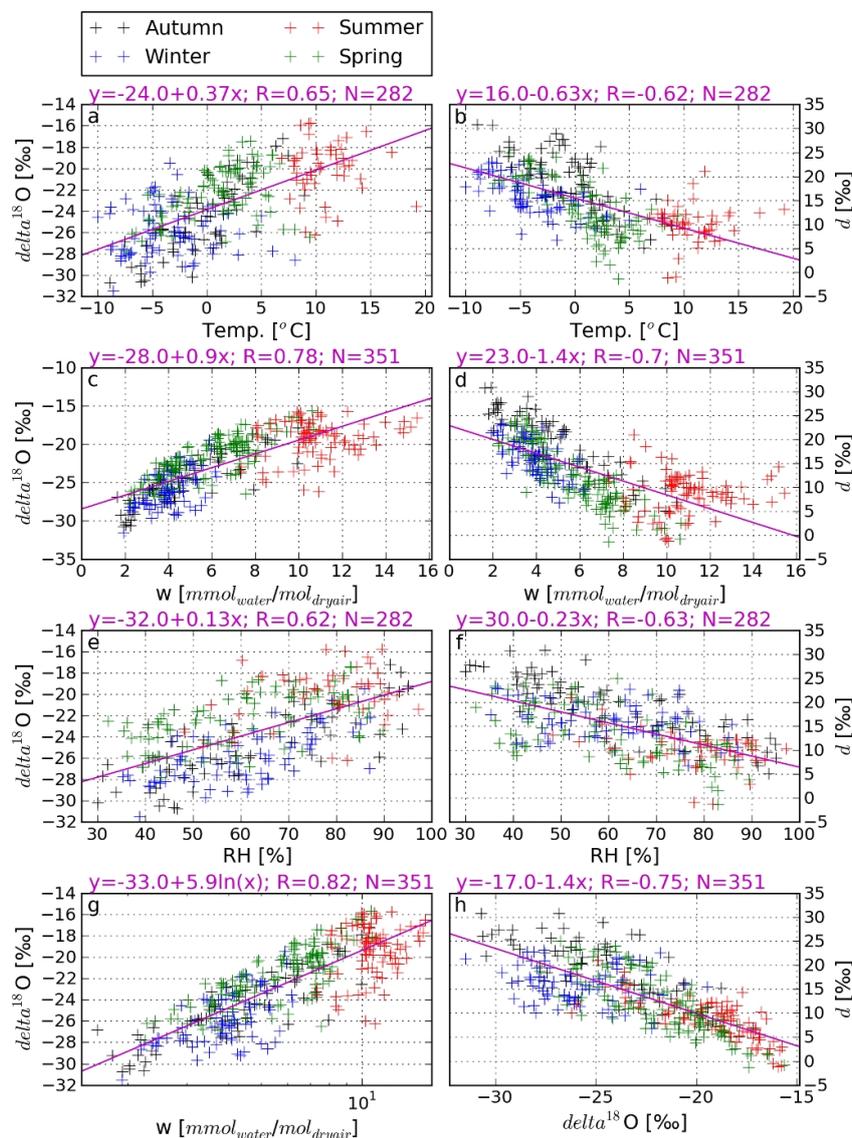
the lack of direct observations of cloud height and types of condensates.

### 3.6 Statistical relationships between water vapour isotopes and local climate

We now explore the relationships between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and local climate parameters on different timescales. In this section, linear statistical analyses are conducted, and correlation coefficients ( $R$ ) and slopes are reported (see Table 4).

From all daily data, the linear regression between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and local temperature gives a low slope of  $0.37$  ‰ °C $^{-1}$  ( $R=0.65$ ,  $N=282$ , see Fig. 10a). Note that, for Rayleigh distillation, the slope between water vapour and temperature is very close to the slope between precipitation isotopic composition and temperature. For Ivittuut, the slope obtained for vapour is at the lowest end of the slopes usually obtained for precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  and temperature relationships: for ice core reconstructed  $\delta^{18}\text{O}$  and temperatures (Vinther et al., 2010; Masson-Delmotte et al., 2011; Kindler et al., 2013), or for isotopically enabled atmospheric models simulations (Sime et al., 2013). It is also two times lower than the spatial relationship observed on the Greenland ice sheet (Sjolte et al., 2011). A stronger linear correlation is observed between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and humidity mixing ratio  $w$  over the complete series ( $R=0.78$ ,  $N=351$ , Fig. 10c). The best correlation with humidity is obtained using a log–linear relationship ( $R=0.82$ ,  $N=351$ ). The corresponding regression equation giving  $\delta^{18}\text{O}_v$  in ‰ as a function of  $w$  in  $\text{mmol mol}^{-1}$  is

$$\delta^{18}\text{O}_v = -33.0 + 5.9 \ln(w). \quad (5)$$



**Fig. 10.** Crosses: daily averaged observations at Ivittuut station from 21 September 2011 to 31 May 2013 for spring (green), summer (red), autumn (black) and winter (blue). Magenta: linear regression curves (or log–linear regression for **g**).  $\delta^{18}\text{O}_v$  (‰) vs. temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) (**a**),  $d_v$  (‰) vs. temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) (**b**),  $\delta^{18}\text{O}_v$  (‰) vs.  $w$  ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ) (**c**),  $d_v$  (‰) vs.  $w$  ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ) (**d**),  $\delta^{18}\text{O}_v$  (‰) vs. RH (%) (**e**),  $d_v$  (‰) vs. RH (%) (**f**),  $\delta^{18}\text{O}_v$  (‰) vs.  $w$  ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ) in log scale (**g**),  $\delta^{18}\text{O}_v$  (‰) vs.  $d_v$  (‰) (**h**), (**i**).

This result is consistent with Rayleigh distillation during air mass advection, with similar coefficients as calculated by Lee et al. (2006) for a 1-year observation period in New Haven.

Beyond the correlation between  $\delta^{18}\text{O}$  and Ivittuut relative humidity ( $R=0.62$ ,  $N=282$ ), we observe that, for a given level of humidity,  $\delta^{18}\text{O}$  is higher in spring–summer and more depleted in autumn–winter (Fig. 10c, e and g). Moreover, seasonal maxima and minima do not occur in phase for  $\delta^{18}\text{O}$  and local relative humidity.

Within a given season, we explore the relationships at the synoptic timescale (see Table 4) between surface water vapour isotopic composition and local climate. Anomalies are computed against the 15-day running average in order to remove seasonal effects. The relationships are computed for the four seasons, based on daily averaged values: Spring (March, April, May), Summer (June, July, August), Autumn (September, October, November), Winter (December, January, February). We first observe a strong correlation

**Table 4.** Values of slopes, correlation coefficients ( $R$ ) and number of data points ( $N$ ) for relationships between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and temperature,  $\delta^{18}\text{O}_v$  and the logarithm of humidity mixing ratio,  $d_v$  and temperature,  $d_v$  and  $\delta^{18}\text{O}_v$ ,  $d_v$  and relative humidity. These values are computed for different timescales using different average data frequencies (from left to right): for the observed diurnal cycle (from 21 to 23 August 2012 data) based on hourly data, for the composite synoptic event based on hourly data, for the four seasons based on daily detrended data (anomalies from 15-day running average data) from 21 September 2011 to May 2013, for the complete observation period from 21 September 2011 to May 2013 based on daily data, and for daily LMDZiso outputs at Ivittuut terrestrial grid cell from 21 September 2011 to May 2013.

		Observations						LMDZiso	
		Diurnal cycle (hourly)	Composite event (hourly)	Detrended signal on one season (daily)				Complete period (daily)	Complete period (daily)
				Spring	Summer	Autumn	Winter		
$\delta^{18}\text{O}/T$	Slope	−0.01	0.76	0.25	−0.20	0.73	0.03	0.37	0.28
	$R$	−0.06	0.91	0.35	−0.16	0.63	0.04	0.65	0.48
	$N$	64	97	89	50	67	76	282	467
$\delta^{18}\text{O}/\ln(w)$	Slope	2.3	6.2	6.0	9.0	5.5	5.2	5.9	4.4
	$R$	0.18	0.95	0.69	0.46	0.78	0.59	0.82	0.7
	$N$	64	97	117	88	70	76	351	467
$d_v/T$	Slope	0.19	−1.46	−1.15	0.55	−2.11	−0.64	−0.63	−0.056
	$R$	0.43	−0.84	−0.64	0.32	−0.76	−0.57	−0.62	−0.13
	$N$	64	97	89	50	67	76	282	467
$d_v/\delta^{18}\text{O}$	Slope	−1.60	−1.87	−1.76	−0.92	−1.85	−0.34	−1.40	−0.55
	$R$	−0.65	−0.90	−0.73	−0.65	−0.77	−0.20	−0.75	−0.72
	$N$	64	97	117	88	70	76	351	467
$d_v/\text{RH}$	Slope	−0.04	−0.30	−0.20	−0.18	−0.29	−0.09	−0.23	−0.10
	$R$	−0.37	−0.95	−0.56	−0.64	−0.85	−0.32	−0.63	−0.55
	$N$	64	97	89	50	67	76	282	467

between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and temperature in autumn ( $R = 0.63$ ,  $N = 67$ , slope  $0.7\text{‰}\text{°C}^{-1}$ ) which is weaker in spring and vanishes in summer and winter. The relationship between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and the logarithm of specific humidity is more robust throughout autumn, winter and spring than during summer, where we have reported a decoupling during the heat wave event (see also Sect. 3.3). A strong anti-correlation between  $d_v$  and  $\delta^{18}\text{O}_v$  is seen in spring, summer and autumn, but is reduced in winter. We conclude from Table 4 that the strongest correlations between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and temperature or the logarithm of humidity and between  $d_v$  and relative humidity are observed in autumn, marked by large-amplitude synoptic events. Note that the relationship between  $d_v$  and North Atlantic relative humidity is investigated in Sect. 4.4.

Interestingly, the statistical relationships observed in autumn are also closest to those extracted from the composite synoptic event, based on hourly averaged values (Table 4, Sect. 3.2). The overall correlations reported from all daily data therefore combine two effects, one linked with seasonal cycles and another one linked with synoptic events (with higher  $\delta^{18}\text{O}_v$ –temperature slopes), clearly visible within autumn data. Longer records will be needed to deconvolve these two effects.

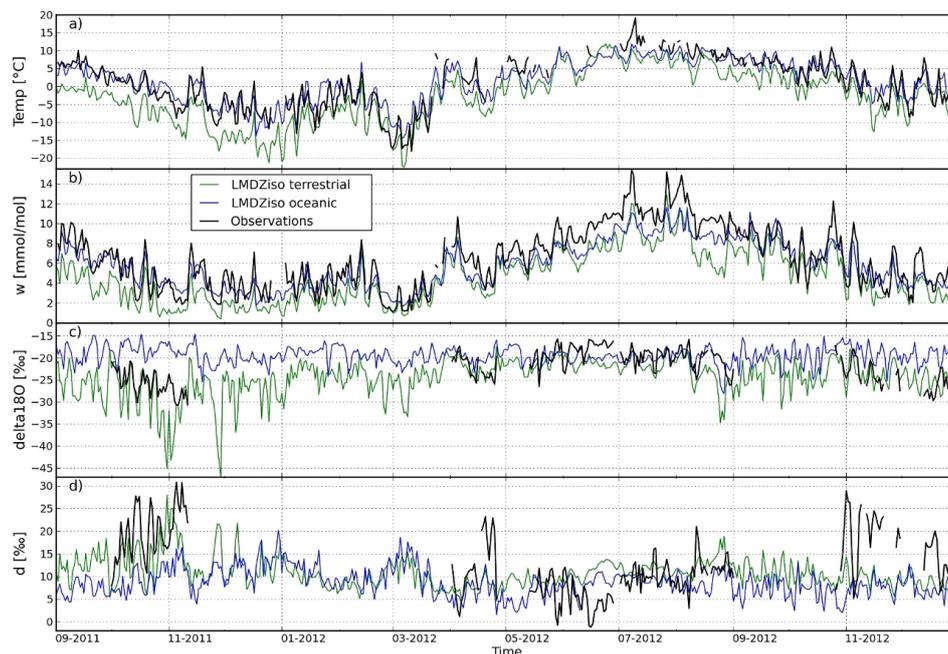
Finally, we note that different patterns emerge from diurnal cycles, based on hourly averaged data, where our

statistical analysis only reveals a significant anti-correlation between  $d_v$  and  $\delta^{18}\text{O}_v$ .

#### 4 Discussion: comparison with LMDZiso simulations

In this section, Ivittuut observations are compared to LMDZiso simulations in order to test the realism of these simulations, to provide large-scale information for the interpretation of our observations and to estimate the spatial representativeness of our observations. The comparison of LMDZiso and GNIP/IAEA climatologies (presented in Supplement Sect. A) shows that LMDZiso has a cold bias and overestimates precipitation amount. For precipitation isotopic composition, the simulated  $\delta^{18}\text{O}_p$  values are too depleted, consistent with climate biases. Moreover, LMDZiso strongly underestimates the magnitude of  $d_p$  seasonal variations.

Section 4.1 compares our observations with outputs from the model first vertical level. Section 4.2 is dedicated to relationships between simulated water vapour and local climate variables. Section 4.3 investigates the spatial representativeness of our observations, and Sect. 4.4 focuses on the influence of relative humidity at the moisture source on  $d_v$ .



**Fig. 11.** Time series (from 1 September 2011 to 31 December 2012) of LMDZiso at Ivittuut terrestrial grid cell ( $62.11^{\circ}$  N,  $48.75^{\circ}$  W) (green curves), LMDZiso at the nearest oceanic grid cell ( $62.11^{\circ}$  N,  $52.5^{\circ}$  W) (blue curves) and observations in Ivittuut (black curves). Temperature ( $^{\circ}$ C) (a), humidity mixing ratio ( $\text{mmol}_{\text{water}} \text{mol}_{\text{dry air}}^{-1}$ ) (b),  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) (c) and  $d$  (‰) (d). Observed humidity mixing ratio is computed as the average from Picarro and meteorological sensor derived measurements.

#### 4.1 Comparison of LMDZiso lowest layer isotopic composition with Ivittuut observations at synoptic and seasonal scales

Figure 11 presents the daily averaged time series of Ivittuut observations, compared to both oceanic and Ivittuut terrestrial grid cells model output.

The Ivittuut terrestrial grid cell shows a cold and dry bias (in terms of  $w$ ), probably explained by the grid size covering part of the ice cap (orography and land sea masks do not exactly represent the situation of the station). The nearest oceanic grid cell represents well temperature and humidity mean levels and seasonal cycles, with smaller temperature variability linked with ocean inertia. For  $\delta^{18}\text{O}_v$ , the variations of both model grid cells are close, but the magnitude of these variations are larger on the Ivittuut terrestrial grid cell. The seasonal variability is better represented by the Ivittuut terrestrial grid cell. The oceanic grid cell shows too smooth  $\delta^{18}\text{O}_v$  variations, possibly due to insufficient distillation (driven by air temperature variations). For both model grid cells, LMDZiso strongly underestimates the synoptic and seasonal variability of  $d_v$ . This was also observed at NEEM site by Steen-Larsen et al. (2013) for Arctic air masses and in Saclay (France, 20 km southwest of Paris) by Risi et al. (2010a).

For all parameters except  $d_v$ , the synoptic variability is well represented by the Ivittuut terrestrial grid cell. For some periods (25 October to 5 November 2011 and 11 to 27 August 2012), the discrepancies between Ivittuut terrestrial grid cell and observations increase and the variations are better represented by the nearest oceanic grid cell, or eventually by a weighted average of both nearest oceanic and Ivittuut terrestrial grid cells. This highlights the need for downscaling methodologies in order to make best use of such station data. Simulations performed at a spatial resolution smaller than the distance from the ocean to the ice cap ( $\sim 20$  km) would help to solve this problem.

#### 4.2 Statistical relationships with local climatic parameters in LMDZiso

The correlations between isotopic values and local meteorological parameters have been computed from daily LMDZiso outputs at the Ivittuut terrestrial grid cell from 21 September 2011 to 31 December 2012, for comparison with correlations obtained for observations (see Sect. 3.6). These correlations are presented for the whole data set in the rightmost column of Table 4.

The  $\delta D_v - \delta^{18}\text{O}_v$  slope (not presented in Table 4) is higher in LMDZiso simulations than in observations (7.5 for LMDZiso against  $6.8 \text{‰‰}^{-1}$  for observations) and the

correlation is similar ( $R^2=0.99$ ,  $N=488$  in LMDZiso). The  $\delta^{18}\text{O}_v-w$  relationship in the model is best reproduced by a log-linear function ( $R=0.7$ ,  $N=467$ ), as seen for observations, reproducing the influence of Rayleigh distillation on  $\delta^{18}\text{O}_v$ , although with a lower slope than observed.

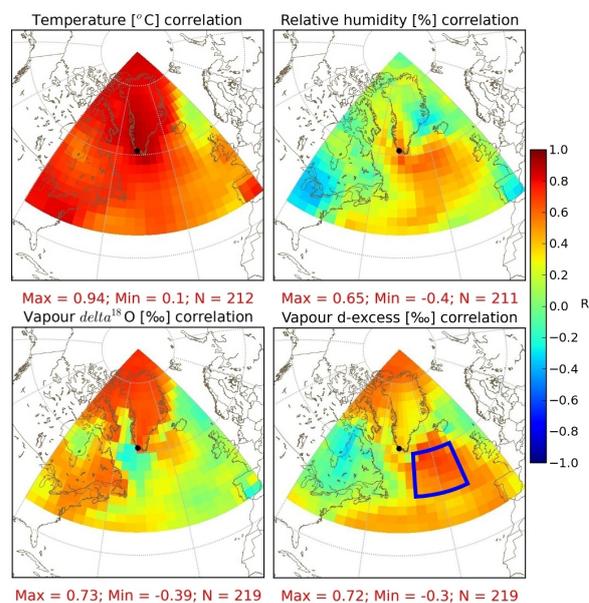
We have already seen that LMDZiso underestimates  $d_v$  variability. As a result, the relationships between  $d_v$  in LMDZiso and other parameters lead to lower slopes compared to observations. The correlation becomes low with temperature and  $w$ , compared to observations. The model nevertheless produces a strong anti-correlation between  $d_v$  and  $\delta^{18}\text{O}_v$ , although with a lower slope ( $-0.55\text{‰‰}^{-1}$ ) than observed.

### 4.3 Spatial representativeness of Ivittuut observations in LMDZiso

Figure 12 shows correlation coefficient maps between Ivittuut observations and model outputs of surface air temperature, relative humidity,  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$ , calculated from daily values from 21 September 2011 to 31 December 2012. For temperature and  $\delta^{18}\text{O}_v$ , the correlations are high at Ivittuut terrestrial grid cell ( $R=0.91$ ,  $N=212$  and  $R=0.63$ ,  $N=219$ , respectively) and over all Greenland. For  $\delta^{18}\text{O}_v$ , the correlation abruptly disappears at the nearest oceanic grid cell ( $R=-0.21$ ,  $N=219$ ), consistent with the different behaviours between oceanic and continental grid cells, as previously seen from Fig. 11. The reason for this strong spatial structure remains unexplained. Concerning relative humidity and  $d_v$ , the maxima of correlation between the model and our observations are not located around the station, but over the Atlantic Ocean, in the region represented by the blue square in Fig. 12 (lower right box). Hereafter, we call “Zone 1” this Atlantic region going from  $49.44^\circ\text{N}$ ,  $41.25^\circ\text{W}$  to  $59.58^\circ\text{N}$ ,  $22.5^\circ\text{W}$  approximately. From FLEXPART back-trajectories, we had seen that this region of high correlation is an important moisture source for our station (Figs. 7 and 8). The next section focuses on the impact on Ivittuut  $d_v$  of the meteorological conditions of this region.

### 4.4 Relationships between deuterium excess and North Atlantic surface relative humidity

Here, we investigate the relationships between Zone 1 relative humidity (normalized to sea surface temperature (SST), from LMDZiso data) and Ivittuut  $d_v$  (from observations and LMDZiso), summarized in Table 5. The observations show that  $d_v$  is closely related to relative humidity of Zone 1 (with a slope of  $-1.1\text{‰‰}^{-1}$ ). This result is confirmed when using relative humidity from ECMWF data (not shown here). The strength of the correlation is similar to that observed in Israel vapour, compared to relative humidity at the surface of Mediterranean moisture sources (Pfahl and Wernli, 2008). Our methodology however differs as their calculation relies on the humidity at the exact source identified from



**Fig. 12.** Maps of correlations between Ivittuut daily observations and LMDZiso simulated daily values at different grid cells, for temperature, relative humidity,  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$ . Colour indicates  $R$  correlation coefficient. Blue square on lower right box represents the region called “Zone 1”.

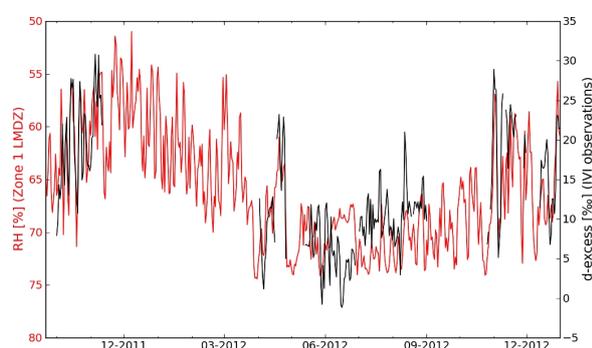
each trajectory, while we used a fixed location. The slope that we obtain is higher than the slope found by Pfahl and Wernli (2008). It is also higher than the theoretical value (Merlivat and Jouzel, 1979) and the global empirical relationship observed from other studies (Pfahl and Sodemann, 2013). We have computed the correlation of  $d_v$  observed at Ivittuut with relative humidity in Zone 1, applying different time lags ( $-5$  to  $+5$  days). The best result is obtained when no lag time is applied. We conclude that the transport of the signal from Zone 1 to Ivittuut occurs in less than 24 h, consistent with FLEXPART back-trajectory analyses.

In LMDZiso,  $d_v$  in Zone 1 is closely anti-correlated with relative humidity at the ocean surface (with a slope of  $-0.5\text{‰‰}^{-1}$ ). This is consistent with the theoretical behaviour of evaporation. However, this link between the simulated  $d_v$  and Zone 1 relative humidity is lost during transportation to Ivittuut, as illustrated by the weak correlation between  $d_v$  simulated at Ivittuut and both Zone 1 relative humidity ( $R=-0.28$ ) and Ivittuut observed  $d_v$  ( $R=0.37$ ). We therefore infer that LMDZiso loses part of the  $d_v$  source signal until air masses reach Ivittuut.

Figure 13 illustrates the fact that seasonal and synoptic variations of relative humidity in Zone 1 may explain the seasonal cycle of Ivittuut  $d_v$  and its lag with respect to the seasonal cycle of  $\delta^{18}\text{O}_v$  or climate variables in Ivittuut, as well as its minimum summer variability. Half of the  $d_v$

**Table 5.** Correlation coefficients  $R$  between the different data sets of relative humidity (RH) and  $d_v$  from observations, LMDZiso outputs at Ivittuut and in Zone 1. Note that Zone 1 relative humidity from LMDZiso is normalized to SST.

		IVI				Zone 1	
		$d_v$ obs	RH obs	$d_v$ LMDZiso	RH LMDZiso	$d_v$ LMDZiso	RH <sub>SST</sub> LMDZiso
IVI	$d_v$ obs	–	–0.75	0.37	–0.38	0.71	–0.76
	RH obs	–	–	–0.15	0.20	–0.53	0.69
	$d_v$ LMDZiso	–	–	–	–0.55	0.39	–0.28
	RH LMDZiso	–	–	–	–	–0.11	0.20
Zone 1	$d_v$ LMDZiso	–	–	–	–	–	–0.84
	RH LMDZiso	–	–	–	–	–	–

**Fig. 13.** Red: relative humidity (normalized to SST) (%) averaged over Atlantic region from 49.4366° N, 41.25° W to 59.5775° N, 22.5° W, extracted from LMDZiso simulations, from September 2011 to December 2012. Black:  $d_v$  (%) observed at Ivittuut station on the same period. Note that LMDZiso relative humidity is very similar to that from ECMWF analyses.

variance can be explained by the variability of Zone 1 relative humidity.

Altogether, we know (i) that the strong correlation between observed  $d_v$  and the relative humidity of Zone 1 suggests a key role for this source area; (ii) there are significant changes in moisture sources for Ivittuut, both at synoptic and seasonal scales (Figs. 7 and 8); (iii) despite biases of LMDZiso for  $d_v$ , the spatial distribution of simulated  $d_v$  (see  $d_v$  maps issued from LMDZiso outputs in Supplement Fig. B.2) suggests that Arctic moisture is characterized by very high  $d_v$  in autumn; (iv) changes in the fraction of North Atlantic vs. Arctic moisture therefore contribute to the full magnitude of  $d_v$  variability at Ivittuut. If LMDZiso does not resolve these source changes properly,  $d_v$  variations could be underestimated. The effect of horizontal mixing between different sources might also play an important role in the final Ivittuut  $d_v$  signal. A misrepresentation of horizontal mixing could be linked with the model resolution, as highlighted by Werner et al. (2011) for Antarctica. In our case, small-scale storms channelled along the South Greenland coast are not resolved at the model resolution.

Our analysis confirms other studies suggesting that AGCMs fail to reproduce the magnitude of synoptic and seasonal  $d_v$  variations in Greenland (Steen-Larsen et al., 2013; Sjolte et al., 2011; Werner et al., 2011), and calls for a careful use of such model results for the quantitative interpretation of ice core records.

## 5 Conclusions

We have reported here a year-round monitoring of water vapour isotopic composition conducted in semi-autonomous conditions in southern Greenland, with only annual maintenance. After a first adjustment phase where data acquisition was interrupted by a storm and problems with the calibration system, the system has been fully operational. The accuracy of the validated data (0.3 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ , 2.2 ‰ for  $\delta\text{D}$  and 2.3 ‰ for  $d$ ) is sufficient to resolve diurnal, synoptic and seasonal variations in  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$ . The small diurnal cycle suggests limited effects of local processes (such as evapotranspiration, boundary layer dynamics) and the comparisons between our data, back-trajectory calculations and LMDZiso simulations confirm that the surface vapour isotopic composition is reflecting changes in large-scale moisture advection.

For  $\delta^{18}\text{O}_v$ , our data show that its variability is strongly driven by changes in local air temperature and humidity, as expected from Rayleigh distillation. However, we observe relatively small  $\delta^{18}\text{O}_v$ - $T$  slope (0.37 ‰ °C<sup>-1</sup>) and changing relationships through seasons, likely due to seasonal shifts of moisture sources. Temperature variations only explain at best (in autumn) half of the  $\delta^{18}\text{O}_v$  variance. We report specifically a divergence between  $\delta^{18}\text{O}_v$  and temperature during the summer 2012 heat wave, associated with long-distance transport from an exceptional atmospheric river. The comparison between the isotopic measurements at Ivittuut with those acquired above the ice sheet (e.g. NEEM, Steen-Larsen et al., 2013) will offer an isotopic benchmark to test the parameterizations of atmospheric models for this event.

Based on vapour measurements and vapour calculated at equilibrium from precipitation isotopic composition measurements, we identify a difference in the seasonal cycle

of  $\delta^{18}\text{O}_v$  (in phase with local temperature) and  $d_v$ . Beyond an anti-phase with  $\delta^{18}\text{O}_v$  at the synoptic scale,  $d_v$  is minimum in spring and maximum in autumn. Variations of  $d_v$  appear strongly correlated at the synoptic and seasonal scale with relative humidity at the surface of a North Atlantic area, south of Iceland. Calculated from FLEXPART, moisture sources are identified in the Labrador Sea, the subtropical Atlantic and the North Atlantic. Shifts in evaporation conditions probably explain the variance of  $\delta^{18}\text{O}_v$  which is not linearly related to Ivittuut meteorological data (temperature and humidity), and deviations from slopes expected from pure Rayleigh distillations.

The response function of the measurements against humidity suggests effects due to the use of DRIERITE in our calibration introduction system, for low humidity levels. While this does not impact the results reported here, further studies would benefit from an alternative calibration method using e.g. dry air cylinders.

Testing the robustness of our findings (such as the  $d_v$  peak in autumn) over longer time periods motivates an extension of the surface water vapour monitoring in Ivittuut over several years. This would make it possible to investigate the local fingerprint of changes in weather regimes and explore inter-annual variations.

The mismatch between LMDZiso simulated  $d_v$  and our data should be further investigated. The fact that LMDZiso simulates too small  $d_v$  variations at Ivittuut could be linked either to an underestimation of the variability of  $d_v$  at the moisture source and/or to an inadequate representation of the moisture sources mixing. A first test could be to run simulations at higher resolution, in order to explore how changes in model resolution would impact moisture transportation, as small-scale storms are known to transport moisture from the North Atlantic, below Iceland, towards South Greenland. A second test would be to investigate the isotopic signal associated with different moisture sources, using water tagging diagnostics (Risi et al., 2010b). This model–data comparison would benefit from similar comparisons with water vapour measurements from other locations along North Atlantic/Arctic air mass trajectories, especially in locations close to moisture sources, such as Bermuda (Steen-Larsen et al., 2014b).

**Supplementary material related to this article is available online at <http://www.atmos-chem-phys.net/14/4419/2014/acp-14-4419-2014-supplement.zip>.**

*Acknowledgements.* Thanks to partnerships established with local authorities (Kommuneqarfik Sermersooq) and the Danish navy (Grønland Kommando, GLK), the atmospheric observatory has been installed with logistical support from both sides. Precious logistic help has been provided to the station by Grønland Kommando since 2007. We want to thank them greatly for this very fruitful collaboration. We also acknowledge Sonia Falourd and

Bénédicte Minster for the isotopic measurements of precipitation samples. We finally warmly acknowledge the helpful comments and suggestions of Amaelle Landais, Guillaume Tremoy and Françoise Vimeux. LMDZ simulations were performed on the NEC supercomputer of the IDRIS computing centre. This research was funded by the ANR CEPS Green Greenland project (grant number ANR-10-CEPL-0008). Ivittuut station is funded by IPEV, CARBOOCEAN, ICOS.

Edited by: M. Heimann



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

## References

- Aemisegger, F., Sturm, P., Graf, P., Sodemann, H., Pfahl, S., Knohl, A., and Wernli, H.: Measuring variations of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  in atmospheric water vapour using two commercial laser-based spectrometers: an instrument characterisation study, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1491–1511, doi:10.5194/amt-5-1491-2012, 2012.
- Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Merlivat, L., Risi, C., Steen-Larsen, H. C. and Vimeux, F.: Deuterium excess in marine water vapor: dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 119, 584–593, doi:10.1002/2013JD020535, 2014.
- Bennartz, R., Shupe, M. D., Turner, D. D., Walden, V. P., Steffen, K., Cox, C. J., Kulie, M. S., Miller, N. B., and Pettersen, C.: July 2012 Greenland melt extent enhanced by low-level liquid clouds, *Nature*, 496, 83–86, doi:10.1038/nature12002, 2013.
- Casado, M., Ortega, P., Masson-Delmotte, V., Risi, C., Swingedouw, D., Daux, V., Genty, D., Maignan, F., Solomina, O., Vinther, B., Viovy, N., and Yiou, P.: Impact of precipitation intermittency on NAO-temperature signals in proxy records, *Clim. Past*, 9, 871–886, doi:10.5194/cp-9-871-2013, 2013.
- Craig, H. and Gordon, L. I.: Isotopic oceanography, Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere Proceedings Third Spoleto Nuclear Geology Conference C.N.D.R., Pisa, 9–130, 1966.
- Cuffey, K. M., Alley, R. B., Grootes, P. M., and Anandakrishnan, S.: Toward using borehole temperatures to calibrate an isotopic paleothermometer in central Greenland, *Global Planet. Change*, 6, 265–268, doi:10.1016/0921-8181(92)90042-9, 1992.
- Dahl-Jensen, D., Mosegaard, K., Gundestrup, N., Clow, G. D., Johnsen, S. J., Hansen, A. W., and Balling, N.: Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science*, 282, 268–271, doi:10.1126/science.282.5387.268, 1998.
- Dansgaard, W.: Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436–468, doi:10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x, 1964.
- Fettweis, X., Hanna, E., Lang, C., Belleflamme, A., Ericum, M., and Gallée, H.: *Brief communication* “Important role of the mid-tropospheric atmospheric circulation in the recent surface melt increase over the Greenland ice sheet”, *The Cryosphere*, 7, 241–248, doi:10.5194/tc-7-241-2013, 2013.

- Gribanov, K., Jouzel, J., Bastrikov, V., Bonne, J.-L., Breon, F.-M., Butzin, M., Cattani, O., Masson-Delmotte, V., Rokotyan, N., Werner, M., and Zakharov, V.: ECHAM5-wiso water vapour isotopologues simulation and its comparison with WS-CRDS measurements and retrievals from GOSAT and ground-based FTIR spectra in the atmosphere of Western Siberia, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 2599–2640, doi:10.5194/acpd-13-2599-2013, 2013.
- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Kindler, P., Orsi, A., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Buchardt, S. L., Capron, E., Leuenberger, M., Martinerie, P., Prié, F., and Vinther, B. M.: Spatial gradients of temperature, accumulation and  $\delta^{18}\text{O}$ -ice in Greenland over a series of Dansgaard–Oeschger events, *Clim. Past*, 9, 1029–1051, doi:10.5194/cp-9-1029-2013, 2013.
- Hoffmann, G., Stievenard, M., Jouzel, J., White, J., and Johnsen, S.: Deuterium excess record from central Greenland: modeling and observations, in: *International Symposium on Isotopes Techniques in the Study of Past and Current Environmental changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, 14–18 April 1997, IAEA, Vienna, 591–602, 1998.
- Hourdin, F., Musat, I., Bony, S., Braconnot, P., Codron, F., Dufresne, J.-L., Fairhead, L., Filiberti, M.-A., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., Krinner, G., LeVan, P., Li, Z.-X., and Lott, F.: The LMDZ4 general circulation model: climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection, *Clim. Dynam.*, 27, 787–813, doi:10.1007/s00382-006-0158-0, 2006.
- Jacob, H. and Sonntag, C.: An 8-year record of the seasonal variation of  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany, *Tellus B*, 43, 291–300, doi:10.1034/j.1600-0889.1991.t01-2-00003.x, 1991.
- Johnsen, S. J.: Stable isotope homogenization of polar firn and ice, in: *Isotopes and Impurities in Snow and Ice*, IAHS-AISH Publ. 118, I.U.G.G. XVI, General Assembly, Grenoble August/September 1975, Washington, D.C., 210–219, 1977.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C. U., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B., and Steffensen, J. P.: Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core, *Nature*, 359, 311–313, 1992.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Cuffey, K. M., Hoffmann, G., Schwander, J., and Creyts, T.: Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: the isotope effect in firn diffusion, *Phys. Ice Core Rec.*, 159, 121–140, 2000.
- Jouzel, J.: Water stable isotopes: atmospheric composition and applications in polar ice core studies, *Treat. Geochem.*, 4, 213–243, doi:10.1016/B0-08-043751-6/04040-8, 2003.
- Jouzel, J., Stievenard, M., Johnsen, S., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Sveinbjornsdottir, A., Vimeux, F., von Grafenstein, U., and White, J.: The GRIP deuterium-excess record, *Quaternary Sci. Rev.*, 26, 1–17, doi:10.1016/j.quascirev.2006.07.015, 2007.
- Jouzel, J., Delaygue, G., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Risi, C., and Vimeux, F.: Water isotopes as tools to document oceanic sources of precipitation, *Water Resour. Res.*, 49, 7469–7486, doi:10.1002/2013WR013508, 2013.
- Kindler, P., Guillevic, M., Baumgartner, M., Schwander, J., Landais, A., and Leuenberger, M.: NGRIP temperature reconstruction from 10 to 120 kyr b2k, *Clim. Past Discuss.*, 9, 4099–4143, doi:10.5194/cpd-9-4099-2013, 2013.
- Krinner, G. and Werner, M.: Impact of precipitation seasonality changes on isotopic signals in polar ice cores: a multi-model analysis, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 216, 525–538, doi:10.1016/S0012-821X(03)00550-8, 2003.
- Krinner, G., Genthon, C., and Jouzel, J.: GCM analysis of local influences on ice core delta signals, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2825–2828, doi:10.1029/97GL52891, 1997.
- Kurita, N.: Origin of Arctic water vapor during the ice-growth season, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L02709, doi:10.1029/2010GL046064, 2011.
- Lee, X., Smith, R., and Williams, J.: Water vapour  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratio in surface air in New England, USA, *Tellus B*, 58, 293–304, doi:10.1111/j.1600-0889.2006.00191.x, 2006.
- Liu, Y., Key, J. R., Ackerman, S. A., Mace, G. G., and Zhang, Q.: Arctic cloud macrophysical characteristics from CloudSat and CALIPSO, *Remote Sens. Environ.*, 124, 159–173, doi:10.1016/j.rse.2012.05.006, 2012.
- Majoube, M.: Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l’eau et sa vapeur, *J. Chim. Phys.*, 68, 1423–1436, 1971a.
- Majoube, M.: Fractionnement en oxygène 18 entre la glace et la vapeur d’eau, *J. Chim. Phys.*, 68, 625–636, 1971b.
- Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S. J., White, J. W. C., Werner, M., Sveinbjornsdottir, A., and Fuhrer, K.: GRIP Deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin, *Science*, 309, 118–121, doi:10.1126/science.1108575, 2005.
- Masson-Delmotte, V., Braconnot, P., Hoffmann, G., Jouzel, J., Kageyama, M., Landais, A., Lejeune, Q., Risi, C., Sime, L., Sjolte, J., Swingedouw, D., and Vinther, B.: Sensitivity of interglacial Greenland temperature and  $\delta^{18}\text{O}$ : ice core data, orbital and increased  $\text{CO}_2$  climate simulations, *Clim. Past*, 7, 1041–1059, doi:10.5194/cp-7-1041-2011, 2011.
- Merlivat, L. and Jouzel, J.: Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 84, 5029–5033, doi:10.1029/JC084iC08p05029, 1979.
- Merlivat, L. and Nief, G.: Fractionnement isotopique lors des changements d’état solide-vapeur et liquide-vapeur de l’eau à des températures inférieures à  $0^\circ\text{C}$ , *Tellus*, 19, 122–127, doi:10.1111/j.2153-3490.1967.tb01465.x, 1967.
- Midhun, M., Lekshmy, P. R., and Ramesh, R.: Hydrogen and oxygen isotopic compositions of water vapor over the Bay of Bengal during monsoon, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 6324–6328, doi:10.1002/2013GL058181, 2013.
- NEEM Community Members: Eemian interglacial reconstructed from a Greenland folded ice core, *Nature*, 493, 489–494, doi:10.1038/nature11789, 2013.
- Neff, W., Compo, G., Martin Ralph, F., and Shupe, M.: Continental heat anomalies and the extreme melting of the Greenland ice surface in 2012 and 1889, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, submitted, 2013.
- Nghiem, S. V., Hall, D. K., Mote, T. L., Tedesco, M., Alibert, M. R., Keegan, K., Shuman, C. A., DiGirolamo, N. E., and Neumann, G.: The extreme melt across the Greenland ice sheet in 2012, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L20502, doi:10.1029/2012GL053611, 2012.

- Ortega, P., Swingedouw, D., Masson-Delmotte, V., Risi, C., Vinther, B., Vautard, R., and Yoshimura, K.: Characterizing atmospheric circulation signals in Greenland ice cores: insights from the weather regime approach, *Clim. Dynam.*, doi:10.1007/s00382-014-2074-z, in press, 2014.
- Persson, A., Langen, P. L., Ditlevsen, P., and Vinther, B. M.: The influence of precipitation weighting on interannual variability of stable water isotopes in Greenland, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, D20120, doi:10.1029/2010JD015517, 2011.
- Pfahl, S. and Sodemann, H.: What controls deuterium excess in global precipitation?, *Clim. Past Discuss.*, 9, 4745–4770, doi:10.5194/cpd-9-4745-2013, 2013.
- Pfahl, S. and Wernli, H.: Air parcel trajectory analysis of stable isotopes in water vapor in the eastern Mediterranean, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D20104, doi:10.1029/2008JD009839, 2008.
- Risi, C., Bony, S., and Vimeux, F.: Influence of convective processes on the isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D19306, doi:10.1029/2008JD009943, 2008.
- Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., and Jouzel, J.: 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, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115, D12118, doi:10.1029/2009JD013255, 2010a.
- Risi, C., Landais, A., Bony, S., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., and Vimeux, F.: Understanding the o-17 excess glacial-interglacial variations in Vostok precipitation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115, D10112, doi:10.1029/2008JD011535, 2010b.
- Rousseau, D.-D., Duzer, D., Cambon, G., Jolly, D., Poulsen, U., Ferrier, J., Schevin, P., and Gros, R.: Long distance transport of pollen to Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1765, doi:10.1029/2003GL017539, 2003.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., and Gonfiantini, R.: Isotopic patterns in modern global precipitation, in: *Geographical Monograph Series*, edited by: Swart, P. K., Lohmann, K. C., McKenzie, J., and Savin, S., vol. 78, American Geophysical Union, Washington, D.C., 1–36, 1993.
- Severinghaus, J. P. and Brook, E. J.: Abrupt climate change at the end of the Last Glacial Period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930–934, 10542141, doi:10.1126/science.286.5441.930, 1999.
- Sime, L. C., Risi, C., Tindall, J. C., Sjolte, J., Wolff, E. W., Masson-Delmotte, V., and Capron, E.: Warm climate isotopic simulations: what do we learn about interglacial signals in Greenland ice cores?, *Quaternary Sci. Rev.*, 67, 59–80, doi:10.1016/j.quascirev.2013.01.009, 2013.
- Sjolte, J., Hoffmann, G., Johnsen, S. J., Vinther, B. M., Masson-Delmotte, V., and Sturm, C.: Modeling the water isotopes in Greenland precipitation 1959–2001 with the meso-scale model REMO-iso, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, D18105, doi:10.1029/2010JD015287, 2011.
- Sodemann, H. and Stohl, A.: Asymmetries in the moisture origin of Antarctic precipitation, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L22803, doi:10.1029/2009GL040242, 2009.
- Sodemann, H., Schwierz, C., and Wernli, H.: Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: Lagrangian moisture diagnostic and North Atlantic Oscillation influence, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D12111, doi:10.1029/2007JD008503, 2008a.
- Sodemann, H., Masson-Delmotte, V., Schwierz, C., Vinther, B. M., and Wernli, H.: Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: 2. Effects of North Atlantic Oscillation variability on stable isotopes in precipitation, *J. Geophys. Res.*, 113, D03107, doi:10.1029/2007JD009416, 2008b.
- Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Sjolte, J., Johnsen, S. J., Vinther, B. M., Bréon, F.-M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Falourd, S., Fettweis, X., Gallée, H., Jouzel, J., Kageyama, M., Lerche, H., Minster, B., Picard, G., Punge, H. J., Risi, C., Salas, D., Schwander, J., Steffen, K., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., and White, J.: Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM shallow firn/ice cores in northwest Greenland, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, D06108, doi:10.1029/2010JD014311, 2011.
- Steen-Larsen, H. C., Johnsen, S. J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., Balslev-Clausen, D., Blunier, T., Dahl-Jensen, D., Ellehøj, M. D., Falourd, S., Grindsted, A., Gkinis, V., Jouzel, J., Popp, T., Sheldon, S., Simonsen, S. B., Sjolte, J., Steffensen, J. P., Sperlich, P., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Vinther, B. M., and White, J. W. C.: Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4815–4828, doi:10.5194/acp-13-4815-2013, 2013.
- Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Hirabayashi, M., Winkler, R., Satow, K., Prié, F., Bayou, N., Brun, E., Cuffey, K. M., Dahl-Jensen, D., Dumont, M., Guillevic, M., Kipfstuhl, S., Landais, A., Popp, T., Risi, C., Steffen, K., Stenni, B., and Sveinbjörnsdóttir, A. E.: What controls the isotopic composition of Greenland surface snow?, *Clim. Past*, 10, 377–392, doi:10.5194/cp-10-377-2014, 2014a.
- Steen-Larsen, H. C., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Peters, A. J., Masson-Delmotte, V., Guishard, M. P., Hsiao, G., Jouzel, J., Noone, D., Warren, J. K., and White, J. W. C.: Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 2363–2401, doi:10.5194/acpd-14-2363-2014, 2014b.
- Steffensen, J. P., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Popp, T., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Ruth, U., Stauffer, B., Siggaard-Andersen, M.-L., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., and White, J. W. C.: High-resolution Greenland ice core data show abrupt climate change happens in few years, *Science*, 321, 680–684, doi:10.1126/science.1157707, 2008.
- Stephens, B. B., Keeling, R. F., Heimann, M., Six, K. D., Murnane, R., and Caldeira, K.: Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  concentration, *Global Biogeochem. Cy.*, 12, 213–230, doi:10.1029/97GB03500, 1998.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461–2474, doi:10.5194/acp-5-2461-2005, 2005.
- Thomas, E. R., Wolff, E. W., Mulvaney, R., Johnsen, S. J., Steffensen, J. P., and Arrowsmith, C.: Anatomy of a Dansgaard-Oeschger warming transition: high-resolution analysis of the North Greenland Ice Core Project ice core, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 114, D08102, doi:10.1029/2008JD011215, 2009.

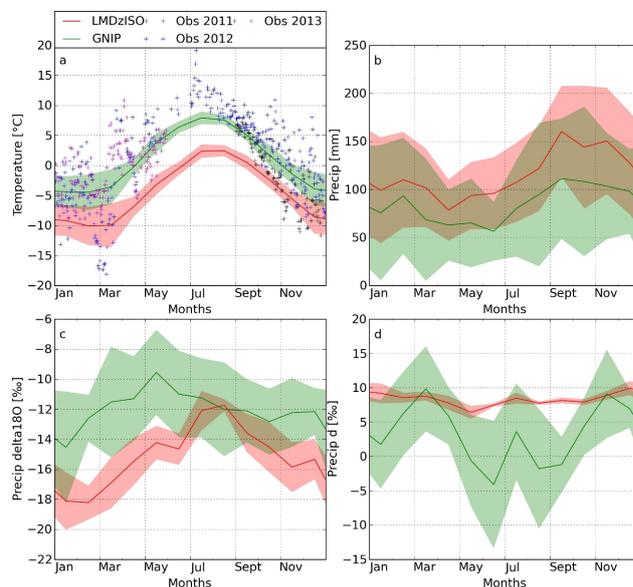
- Tremoy, G., Vimeux, F., Cattani, O., Mayaki, S., Souley, I., and Favreau, G.: Measurements of water vapor isotope ratios with wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy technology: new insights and important caveats for deuterium excess measurements in tropical areas in comparison with isotope-ratio mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectr.*, 25, 3469–3480, doi:10.1002/rcm.5252, 2011.
- Uemura, R., Matsui, Y., Yoshimura, K., Motoyama, H., and Yoshida, N.: Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D19114, doi:10.1029/2008JD010209, 2008.
- Vinther, B., Jones, P., Briffa, K., Clausen, H., Andersen, K., Dahl-Jensen, D., and Johnsen, S.: Climatic signals in multiple highly resolved stable isotope records from Greenland, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 522–538, doi:10.1016/j.quascirev.2009.11.002, 2010.
- Welp, L. R., Lee, X., Griffis, T. J., Wen, X.-F., Xiao, W., Li, S., Sun, X., Hu, Z., Martin, M. V., and Huang, J.: A meta-analysis of water vapor deuterium-excess in the midlatitude atmospheric surface layer, *Global Biogeochem. Cy.*, 26, GB3021, doi:10.1029/2011GB004246, 2012.
- Werner, M., Langebroek, P. M., Carlsen, T., Herold, M., and Lohmann, G.: Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model: toward high-resolution isotope modeling on a global scale, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, D15109, doi:10.1029/2011JD015681, 2011.

## Supplementary Materials

### Appendix A Meteorological and precipitation climatologies from observations and LMDZiso

From GNIP/IAEA data, the mean seasonal cycle of temperature, precipitation amount and isotopic composition has been calculated for Grønnedal. As shown in Figure A.1, mean temperature varies from  $-5^{\circ}\text{C}$  (from December to March) to  $+8^{\circ}\text{C}$  (peaking in July-August). The mean precipitation amount is 85 mm/year, with maximum values in autumn. On the same Figure are also presented the daily temperatures obtained during our observation period. This period is characterised by temperatures mainly in the range of GNIP observations, but with temperatures unusually high in summer 2012 associated with Greenland ice melt record, and unusually low in March 2012 (but there is no water vapour isotopic measurement on this period). A  $\delta^{18}\text{O}_p$  seasonal cycle of  $\sim 4\text{‰}$  is depicted, with maximum values in June and minimum values in January. A high level of variability (or noise) is seen on  $d_p$ , which seems minimum in summer and maximum in spring and autumn, with an overall amplitude of  $10\text{‰}$ .

Model climatologies were extracted from monthly LMDZiso outputs at Ivittuut terrestrial grid cell (see Section 2.8). The period 1961-1974 is used for comparison with the GNIP/IAEA observations (Figure A.1). Only months where GNIP/IAEA data are available were used to compute mean values and standard deviations. This comparison shows that LMDZiso has a cold and wet bias (in terms of precipitation amount), especially in summer. This may be due to the representation of the topography and surface albedo of the model grid point, which encompasses part of the Greenland ice sheet. Consistent with the cold bias, LMDZiso produces precipitation  $\delta^{18}\text{O}_p$  which are significantly more depleted than observed, with the exception of its peak summer level (in August). Finally, the simulated  $d_p$  seasonal cycle appears particularly flat, compared to the GNIP/IAEA data, with a small ( $2\text{‰}$ ) magnitude, an early summer minimum and a winter maximum.

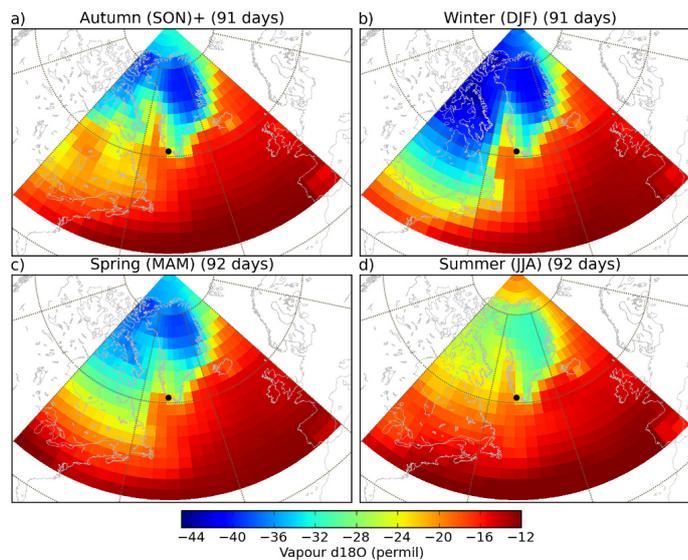


**Fig. A.1.** Climatology on period 1961 to 1974 from GNIP/IAEA (green) observations at Grønnedal and from LMDZiso simulations on periods over data coverage by GNIP/IAEA data at grid cell  $62.11^{\circ}\text{N}$ ,  $48.75^{\circ}\text{W}$  (red): mean values (curves) and standard deviations (shades). For temperature, observations daily values from 01-09-2011 to 31-05-2013 are represented (black, blue and magenta crosses for years 2011, 2012 and 2013 respectively). Temperature (a), precipitation amount (b),  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation (c) and  $d$  in precipitation (d).

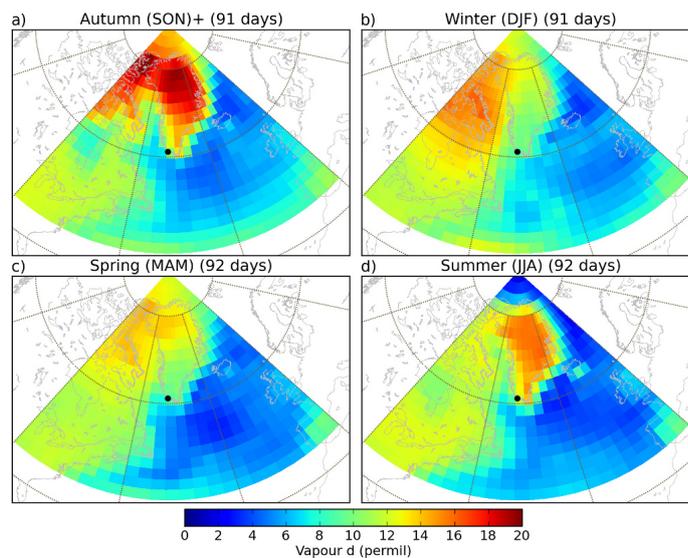
### Appendix B Maps of isotopic values in LMDZiso

25 Figures B.1 and B.2 display maps of  $\delta^{18}\text{O}_v$  and  $d_v$  from the first vertical layer of LMDZiso model, averaged over each season of 2012. For  $\delta^{18}\text{O}_v$ , we observe strongly depleted values over Greenland and Canada, and less depleted values over the Atlantic Ocean and the southern United States. For  $d_v$ , LMDZiso produces high values above high latitude continents (Canada, Greenland), and low values at the surface of the Atlantic ocean. Intermediate  $d_v$  values are simulated over the United States.

30 States.



**Fig. B.1.** Seasonal  $\delta^{18}\text{O}_v$  maps from LMDZiso outputs in 2012. Autumn (September, October, November); winter (December, January, February); spring (March, April, May); summer (June, July, August).



**Fig. B.2.** Same as Figure B.1 for  $d_v$ .

## Summary

South Greenland is a key region placed under Arctic and Northern Atlantic influences, which is poorly documented in terms of atmospheric monitoring. The aim of my thesis is to conduct and use the first regional atmospheric observations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and isotopic composition of water vapour and precipitation performed in Ivittuut, a coastal site in south-west Greenland. Which information can we infer from these atmospheric observations, in terms of local atmospheric processes and large scale atmospheric transport variations? Can we use these observations to document the surface-air exchanges of these compounds, which represent an important part of the water and carbon biogeochemical cycles?

After validating the observations regarding international precision recommendations, I have been able to analyse the variabilities at different time scales, resulting from different specific processes. This highlighted the fact the atmospheric composition of our site is weakly influenced by local processes, either for local greenhouse gases sources or small scale atmospheric variations affecting water vapour isotopic composition. This facilitates the interpretation of our observations in terms of large scale atmospheric transport signals.

To better understand the observed variations, I related our data series with other observations originating from different sites, and with outputs from different atmospheric models. I have first witnessed the links between variations of atmospheric composition and large synoptic scale atmospheric transport changes. Then, I have identified the spatial representativity of our observations and contributed to the evaluation of atmospheric models. The case study of a strong heat wave covering Greenland during summer 2012 allowed me to study the transport of water vapour within an air mass between different stations. It allowed me to provide the first experimental observation of deuterium excess conservation during atmospheric transport.

Finally, combining observations and atmospheric simulations, I have documented surface-air exchanges of the observed compounds: first by the attribution of observed values of  $\text{CH}_4$  and water vapour isotopic composition to their simulated potential origins, secondly by the comparison of observed variations with the direct simulation of atmospheric transport of either  $\text{CH}_4$  sources estimated from inventories or simulated  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  air-sea fluxes from an ocean model.

**Keywords:** Greenland, continuous atmospheric observations, carbon cycle,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , APO,  $\text{CH}_4$ , hydrologic cycle, water stables isotopes