



HAL
open science

Estimation des émissions et puits de méthane par inversion atmosphérique multi-contraintes du transport et de la chimie atmosphérique à l'aide d'un ensemble d'observations

Joël Thanwerdas

► **To cite this version:**

Joël Thanwerdas. Estimation des émissions et puits de méthane par inversion atmosphérique multi-contraintes du transport et de la chimie atmosphérique à l'aide d'un ensemble d'observations. Océan, Atmosphère. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASJ015 . tel-03546754

HAL Id: tel-03546754

<https://theses.hal.science/tel-03546754v1>

Submitted on 28 Jan 2022

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.

Estimation des émissions et puits de méthane par inversion atmosphérique multi-contraintes du transport et de la chimie atmosphérique à l'aide d'un ensemble d'observations

Estimating methane emissions and sinks by multi-constraint inversion of atmospheric transport and chemistry assimilating an ensemble of observations

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 129, Sciences de l'environnement d'Île-de-France (SEIF)
Spécialité de doctorat : Météorologie, océanographie, physique de l'environnement
Unité de recherche : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
Réfèrent : Université de Versailles -Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 15 décembre 2021, par

Joël THANWERDAS

Composition du jury :

Valérie Daux Professeure, LSCE/UVSQ	Présidente
Vincent-Henri Peuch Directeur de recherche, ECMWF	Rapporteur & Examineur
Peter Rayner Professeur, Université de Melbourne (Australie)	Rapporteur & Examineur
Guillaume Monteil Chercheur, Université de Lund (Suède)	Examineur
Martina Schmidt Directrice de recherche, Université de Heidelberg (Allemagne)	Examinatrice

Direction de la thèse :

Philippe Bousquet Professeur, LSCE/UVSQ	Directeur
Marielle Saunois Enseignante-Chercheuse, LSCE/UVSQ	Co-encadrante
Antoine Berchet Ingénieur-Chercheur, LSCE/CEA	Invité



Remerciements

Je tiens premièrement à remercier Vincent-Henri Peuch pour son implication à la fois dans mon comité de thèse et dans l'évaluation de ce manuscrit, ainsi que Sander Houweling pour son engagement dans mon comité de thèse. Un grand merci également à Peter Rayner d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit. Enfin, merci à Guillaume Monteil et Martina Schmidt d'avoir accepté de faire partie du jury d'évaluation de cette thèse.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants.”

— Isaac Newton

Pendant ces travaux de thèse, j'ai eu la chance d'être encadré par quatre brillant.e.s chercheur.se.s que je tiens à remercier chaleureusement. Marielle, Antoine, Isabelle, Philippe, vos connaissances et votre expertise n'ont d'égales que votre humilité et votre gentillesse. Philippe, merci d'avoir été aussi présent malgré tes nombreuses responsabilités. Merci pour tes conseils ainsi que pour tes nombreux mots d'encouragement qui m'ont porté tout au long de ma thèse. Isabelle, merci pour tes conseils réguliers et toujours judicieux qui résonneront encore longtemps dans mon esprit. Merci aussi de transmettre autour de toi ta motivation et ton entrain à toute épreuve. Antoine, merci d'avoir été aussi présent et de n'avoir montré aucun signe d'impatience devant un petit thésard ignare en quête de connaissances. Tu resteras longtemps un de mes modèles d'excellence, autant techniquement que scientifiquement. Enfin, merci mille fois Marielle pour ton temps, ta gentillesse, ton écoute et ta disponibilité. Tu as su me transmettre patiemment une rigueur de travail que j'étais loin de posséder au commencement de cette thèse. Par ailleurs, je n'ai jamais cessé d'être impressionné par l'étendue de tes connaissances sur le méthane. Merci à vous quatre de m'avoir tant apporté et de m'avoir accordé une telle confiance.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Frédéric Chevallier. Merci d'avoir toujours gardé ta porte ouverte. Merci pour tes conseils avisés et tes explications toujours claires qui ont régulièrement réussi à allumer une lumière dans mon esprit. Rien ne vaut une bonne discussion de couloir !

Merci à l'équipe IT et au personnel administratif pour leur soutien et leur efficacité. J'ai eu de nombreuses occasions au cours de ces trois années de venir solliciter votre aide et vous avez toujours su répondre avec gentillesse à ces demandes.

Merci aux doctorants, post-doctorants, CDD, permanents et stagiaires du LSCE qui m'ont fait rire le temps d'un repas, d'une pause, d'un débat de société ou d'une soirée sportive ou festive (le foot et le volley restant les deux meilleurs anti-dépresseurs). Merci tout particulièrement à Leslie, Audrey, Élise et Grégoire pour votre présence, votre soutien et pour l'ensemble des fous rires partagés tout au long de

cette thèse. Merci à toi Franck, petit oiseau parti trop vite (peut-être pour le bien de ma thèse), pour cet humour qui restera gravé dans ma mémoire.

Merci aux groupes GTEE et climactions pour avoir considérablement enrichi ma réflexion sur les impacts environnementaux de la recherche et, plus généralement, sur le lien entre changement climatique et société. Merci aussi de m'avoir montré tous les bénéfices de l'action en groupe. Merci pour votre motivation sans faille, votre indignation raisonnée et votre espoir.

Merci à l'ensemble du corps enseignant qui m'a formé, a éveillé ma curiosité et m'a appris à me questionner. Merci d'avoir façonné l'esprit qui me permet aujourd'hui de comprendre le monde dans lequel je vis et de pouvoir participer à la construction de celui dans lequel j'aimerais vivre. Merci aussi au système éducatif français qui m'a permis d'accéder (presque) gratuitement à cet enseignement.

Merci à mon équipe de volley pour tous les bons moments passés à câbler, zipper, fixer, piper, plonger, passer, accélérer, enrôler, smasher, corser et bloquer pendant ces trois années. Rien ne vaut un bon entraînement de volley pour se libérer du poids d'une thèse !

Merci aussi à tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé. Finalement, je l'ai trouvé cette atmosphère. Enfin, je crois.

Merci à Aliyah et Philippe pour leur soutien et leur infinie gentillesse en toute situation. Merci aussi pour ces belles semaines passées à rédiger dans les montagnes de la Haute-Savoie.

Merci à ma famille d'avoir toujours accepté mes choix et cru en moi. Merci à vous d'être si ouvert.e.s d'esprit et d'accepter la remise en question. Merci pour ces débats bienveillants qui m'enrichissent et me font grandir. Merci pour votre soutien inconditionnel pendant ces trois années, surtout dans les périodes les plus sombres. Merci Papa et Maman de m'avoir transmis votre amour du vivant. Merci Maman et Mamie, d'avoir été si précurseurs sur bien des sujets importants. Merci Mamie pour toute ta tendresse, ton ouverture d'esprit et ton ironie. Merci Rémi et Juliet pour cette complicité dont je ne saurais me passer. Merci Papi et Mamaya pour vos sourires, votre intelligence et votre fierté à l'égard de vos petits-enfants. Merci à vous tous d'avoir pavé ma voie.

Enfin, merci à Yona. Merci de me tirer vers le haut au quotidien, par ta profondeur de réflexion, par ton questionnement, par ton indignation, par tes valeurs et surtout par ta gentillesse et ta motivation. Vivre les désespoirs et les accomplissements de cette thèse avec toi m'a permis d'aller jusqu'au bout.

Table des matières

Remerciements	ii
Table des matières	iii
Table des figures	viii
Liste des tableaux	x
Introduction	3
Partie I Introduction générale	5
I Évolution et impacts du méthane atmosphérique	7
1 Le méthane à travers l’histoire de la Terre	8
1.1 Découverte contemporaine	8
1.2 Origine du méthane sur Terre	10
1.3 Les variations de concentrations atmosphériques de méthane...	11
1.3.1 ... des 800 000 dernières années	11
1.3.2 ... du dernier millénaire	12
1.3.3 ... des dernières décennies	13
2 Les impacts du méthane sur notre environnement	14
2.1 Le rôle du méthane dans la chimie atmosphérique	14
2.2 Le rôle du méthane dans le réchauffement climatique	14
II Le cycle biogéochimique du méthane	17
1 Les sources d’émission de méthane	18
1.1 Les sources biogéniques	18
1.1.1 Les zones humides	19
1.1.2 La culture du riz	20
1.1.3 Les déchets	20
1.1.4 Le bétail	20
1.1.5 Les termites	21
1.1.6 Les eaux douces	21

1.1.7	Le permafrost	21
1.2	Les sources thermogéniques	21
1.2.1	Gaz naturel, pétrole et charbon	22
1.2.2	Sources géologiques	22
1.2.3	Hydrates de méthane	22
1.3	Les sources pyrogéniques	23
1.3.1	La combustion de biomasse	23
1.3.2	La combustion de biocarburants	23
2	Les puits de méthane	24
2.1	L'oxydation par des radicaux libres	24
2.1.1	Le radical hydroxyle OH	24
2.1.2	L'oxygène atomique O(¹ D)	26
2.1.3	Le chlore atomique Cl	27
2.2	L'oxydation par le sol	27
III	Estimer le budget du méthane : approches classiques et intérêts des isotopologues	29
1	La quantification du bilan de méthane	30
1.1	Approche montante	30
1.2	Approche descendante	30
1.3	Liens et incertitudes	31
2	Les isotopologues du méthane : caractéristiques et intérêts	32
2.1	Définition et présentation des différents isotopologues du méthane	32
2.2	Le fractionnement isotopique d'un puits	33
2.3	La signature isotopique d'une source	34
2.4	Les variations temporelles des signaux isotopiques atmosphériques	36
2.4.1	Équation d'évolution temporelle du rapport isotopique atmosphérique	36
2.4.2	Observation de l'évolution temporelle des signaux isotopiques	37
3	L'utilisation des observations isotopiques au cœur des objectifs de cette thèse	38
3.1	La contrainte isotopique	38
3.2	Plan de thèse	39
Partie II	Matériels et méthodes	41
IV	Modélisation et observation du méthane atmosphérique	43
1	Présentation du modèle de chimie-transport LMDz-SACS	44
1.1	Introduction à la modélisation atmosphérique	44
1.2	Équation de continuité et approche eulérienne	45
1.3	Le modèle de transport LMDz	46
1.4	Le module de chimie simplifiée SACS	47
2	Les ingrédients d'une simulation avec LMDz-SACS	48
2.1	Conditions initiales	48
2.2	Sources	49
2.3	Puits	50
2.4	Signatures isotopiques de sources	51
3	L'observation du méthane atmosphérique	53
3.1	Les mesures in-situ et flacon	53
3.2	Les mesures par télédétection	55
3.3	Présentation des observations utilisées	56
V	L'inversion atmosphérique	59
1	Le problème d'inversion atmosphérique	60

1.1	Un problème inverse	60
1.2	Espace de contrôle et espace des observations	61
1.3	Variables et paramètres du problème discrétisé	61
1.4	Définition des erreurs	62
1.4.1	Erreur d'ébauche	62
1.4.2	Erreur d'observation	63
1.4.3	Erreur d'analyse	65
1.5	Exemple simple d'application	65
1.5.1	Problème direct	65
1.5.2	Problème inverse	66
1.5.3	Résolution	67
1.5.4	Application numérique	68
2	Résolution du problème inverse	68
2.1	Le formalisme bayésien	68
2.2	L'hypothèse gaussienne	69
2.3	La fonction de coût	70
2.4	L'opérateur adjoint	70
2.5	Les méthodes de résolution	72
2.5.1	La méthode analytique	72
2.5.2	La méthode d'ensemble	72
2.5.3	La méthode variationnelle	73
2.6	Le système d'inversion CIF-LMDz-SACS	74

Partie III Applications et développements scientifiques **77**

VI Implémentation et étude du puits par le chlore dans LMDz-SACS **79**

1	Travaux préliminaires	80
1.1	Architecture de LMDz-SACS au sein du CIF	80
1.2	Généralisation du module SACS	81
1.3	Tests de validation des codes tangent-linéaire et adjoint	83
1.4	Test de dérive du signal isotopique	83
2	Présentation de l'article 1	84
2.1	Introduction	84
2.2	Résumé	85
3	Article 1 : How do Cl concentrations matter for simulating CH ₄ , δ ¹³ C(CH ₄) and estimating CH ₄ budget through atmospheric inversions ?	86
3.1	Introduction	87
3.2	Methods	89
3.2.1	The chemistry-transport model	89
3.2.2	Description of Cl fields	90
3.2.3	Description of simulations	91
3.2.4	Observations	92
3.3	Results	93
3.3.1	Quantification of the Cl sink	93
3.3.2	CH ₄ surface concentrations	94
3.3.3	δ ¹³ C(CH ₄) signal at the surface	96
3.3.4	CH ₄ and δ ¹³ C(CH ₄) seasonal cycles	97
3.3.5	CH ₄ vertical profiles	98
3.3.6	XCH ₄ columns	99
3.4	Conclusions	100
4	Travaux additionnels	102

4.1	Profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$	102
4.2	Simulations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$	103
5	Conclusions et perspectives	103
VII Conception d'un système d'inversion variationnelle avec contrainte isotopique		107
1	Travaux et réflexions préliminaires	108
1.1	Choix de la méthode variationnelle	108
1.2	Incertitudes sur les signatures isotopiques de sources	108
1.3	Développements techniques dans notre système d'inversion	109
2	Présentation de l'article 2	110
2.1	Introduction	110
2.2	Résumé	111
3	Article 2 : Variational inverse modelling within the Community Inversion Framework to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH_4	112
3.1	Introduction	112
3.2	Methods	114
3.2.1	Theory of variational inversion	114
3.2.2	The chemistry-transport model	114
3.2.3	Technical implementation of the isotopic constraint	115
3.2.4	Setup of the reference simulation	117
3.2.5	Control vector \mathbf{x} and \mathbf{B} matrix	117
3.2.6	Observation vector \mathbf{y} and \mathbf{R} matrix	119
3.2.7	Spin-up	120
3.2.8	Sensitivity tests	120
3.3	Results	121
3.3.1	Minimization of the cost function	121
3.3.2	CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ fitting	123
3.3.3	Global and regional emission increments	124
3.3.4	Global and regional source signature increments	127
3.3.5	Posterior uncertainties	129
3.4	Conclusions	129
4	Conclusions et perspectives	131
VIII Étude de l'augmentation des concentrations de méthane après 2007		133
1	Développements préliminaires	134
2	Présentation de l'article 3	135
2.1	Introduction	135
2.2	Résumé	135
3	Article 3 : Investigation of the post-2007 methane renewed growth with high-resolution 3-D variational inverse modelling and isotopic constraints	136
3.1	Introduction	137
3.2	Methods	139
3.2.1	The chemistry-transport model	139
3.2.2	Inverse modelling with a variational approach	140
3.2.3	Prior emissions and signatures	140
3.2.4	Uncertainties in source signatures	142
3.2.5	Observations	142
3.2.6	Initial conditions	144
3.2.7	Description of the sensitivity inversions	144
3.2.8	Computational burden	145
3.3	Results and discussion	146
3.3.1	Analysis period	146

3.3.2	Model-observation agreement	146
3.3.3	Evaluation of the optimized atmospheric methane	147
3.3.4	Posterior-prior emission differences	148
3.3.5	Posterior-prior source signature differences	149
3.3.6	Posterior regional CH ₄ emissions trends	150
3.3.7	The global source isotopic signature shift	150
3.3.8	Sensitivity to the isotopic constraint	152
3.3.9	Sensitivity to the OH IAV	154
3.4	Conclusion	156
4	Conclusion et perspectives	157
 Partie IV Conclusions et perspectives		159
 Bibliographie		169
 Annexes		189
A Acronymes et notations courantes		191
B Démonstrations		197
1	Équation d'évolution temporelle de la masse totale de méthane atmosphérique	197
2	Formules de séparation d'un flux total en flux isotopiques	198
3	Équation d'évolution temporelle du rapport isotopique atmosphérique	198
4	Équation de Rayleigh	200
5	Signature apparente du puits par le sol	201
6	Facteur de fractionnement isotopique moyen	202
C Recette d'un code adjoint		203
D Liste des communications		207
E Liste des papiers		211
F Liste des stations de surface		215
G Matériel supplémentaire		221

Table des figures

I.1	Évolution des concentrations relatives de dioxyde de carbone, méthane et dioxygène dans l’atmosphère à travers l’histoire géologique de la Terre	10
I.2	Évolution des concentrations atmosphériques de méthane au cours des 800 000 dernières années	11
I.3	Évolution des concentrations atmosphériques de méthane au cours du dernier millénaire	12
I.4	Évolution des concentrations atmosphériques de méthane à la surface entre 1984 et 2020	13
I.5	Contribution des émissions de composants au forçage radiatif pour la période 1750-2019	15
II.1	Estimations des puits et des émissions mondiales de CH ₄ pour la période 2008-2017 . .	19
II.2	Schéma des interactions chimiques entre le CH ₄ et d’autres espèces atmosphériques . .	25
III.1	Répartitions par catégories des émissions mondiales estimées par approches montante et descendante pour la période 2000-2009	31
III.2	Distributions normalisées des densités de probabilité des signatures isotopiques de sources pour différentes catégories d’émissions	35
III.3	Évolution temporelle de la moyenne mondiale de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$	37
IV.1	Représentation schématique de la structure du modèle LMDz	46
IV.2	Représentation schématique des réactions incluses dans l’ancienne version de SACS . .	47
IV.3	Conditions initiales de CH ₄ , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à la surface utilisées pour le mois de Janvier 1998	48
IV.4	Émissions de CH ₄ pour cinq catégories d’émissions et puits de CH ₄ par le sol moyennés sur la période 2000-2017	49
IV.5	Moyenne zonale des concentrations des radicaux Cl, OH, O(¹ D)	51
IV.6	Signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ moyennées sur la période 2000-2017 pour cinq catégories d’émissions	52
IV.7	Emplacement des stations de surface du réseau GGGRN du NOAA GML.	53
IV.8	Cartes mondiales de colonnes de CH ₄ entre 2017 et 2019	57
V.1	Représentation schématique d’un exemple d’erreur de représentativité	64
V.2	Représentation schématique de l’exemple d’application d’un problème d’inversion . . .	66
V.3	Représentation schématique de la compilation des informations à disposition grâce à la formule de Bayes	69
V.4	Représentation schématique du processus d’inversion par méthode variationnelle . . .	75

VI.1	Représentation schématique de l'architecture du modèle de chimie-transport LMDz-SACS au sein du CIF	81
VI.2	Exemple de configuration du module de chimie SACS pour simuler les deux traceurs $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$	82
VI.3	Changement relatif de la masse totale des traceurs $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et CH_4 et dérive du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$	84
VI.4	<i>Annual mean meridional cross-section and tropospheric Cl concentrations for the four 3-D fields Cl-INCA, Cl-Wang, Cl-Sherwen and Cl-Taki</i>	91
VI.5	<i>CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases</i>	94
VI.6	<i>Seasonal cycles of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases</i>	97
VI.7	<i>Observed and simulated CH_4 vertical profiles</i>	99
VI.8	<i>XCH₄ annual bias in 2018 for SimNoCl</i>	100
VI.9	Comparaison entre observations et simulations de profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. .	102
VI.10	Comparaison entre valeurs simulées et observées de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à 15 stations réparties dans le monde	104
VII.1	<i>The minimization iteration process in the newly designed system.</i>	118
VII.2	<i>Locations of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ surface stations</i>	119
VII.3	<i>Minimization of the cost function for all configurations</i>	122
VII.4	<i>Globally-averaged CH_4 mole fractions and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values between 2012 and 2017</i> .	123
VII.5	<i>RMSE distribution over the surface stations</i>	125
VII.6	<i>REF and NOISO emission increments for the 2014-2015 period</i>	126
VII.7	<i>REF flux-weighted source signature increments for the 2014-2015 period</i>	128
VIII.1	<i>Prior estimates of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ isotopic signatures for the five categories of emissions averaged over the 1998-2018 period</i>	143
VIII.2	<i>Locations of CH_4, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ surface stations</i>	144
VIII.3	<i>Time-series of the global volume-weighted tropospheric OH annual concentrations for the 1998-2018 period</i>	145
VIII.4	<i>Mean CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ model-observation biases for INV_REF at the surface stations over the 2002-2014 period and observed and simulated globally-averaged trends of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$</i>	147
VIII.5	<i>XCH₄ posterior model-observation differences in 2010 gridded at the model resolution</i>	148
VIII.6	<i>Prior and posterior contributions from the tropics, northern mid-latitudes and high-latitudes to the CH_4 emissions of WET, BB, FFG and AGW categories and total emissions</i>	149
VIII.7	<i>Map of posterior emissions change between 2002-2007 and 2007-2014 and time-series of posterior emission estimates for multiple regions and all categories</i>	151
VIII.8	<i>Contribution from CH_4 emissions and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source isotopic signatures changes to the global source signature shift between 2002-2007 and 2007-2014</i>	153
VIII.9	<i>Comparison between INV_REF and INV_LOCKED results</i>	155
G.1	<i>Locations and numbers of CH_4 vertical profiles retrieved using the AirCore technique</i> .	221
G.2	<i>Time-series of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source isotopic signatures inferred with multiple sensitivity inversions for each emission category</i>	222

Liste des tableaux

III.1	Valeurs des KIE associés aux puits de CH ₄	34
IV.1	Valeurs des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ utilisées pour les différentes catégories et sous-catégories d'émissions	52
IV.2	Liste des principaux réseaux de mesures fournissant des observations de CH ₄ , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$	54
IV.3	Caractéristiques des satellites conçus dans le but de mesurer les colonnes atmosphériques de CH ₄	56
VI.1	<i>Reaction rate constants and KIEs of CH₄ chemical sinks</i>	90
VI.2	<i>Global CH₄ emissions and associated flux-weighted isotopic signatures by source category</i>	92
VI.3	<i>Nomenclature and description of the sensitivity tests.</i>	92
VI.4	<i>Percentage of contribution from Cl oxidation to total chemical oxidation (Cl, O(¹D) and OH) and sink intensity</i>	94
VI.5	<i>Global adjustment values of global CH₄ source and global source isotopic signature $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ inferred from CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases at the surface</i>	96
VI.6	<i>Mean bias relative to SimREF for CH₄ vertical profiles in the troposphere and stratosphere as well as in the Northern and Southern Hemisphere</i>	98
VI.7	Valeurs de signatures isotopiques de source $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ prescrites pour plusieurs catégories d'émissions	103
VII.1	<i>Emissions and flux-weighted isotopic signatures of the CH₄ sources averaged over 2012-2017 for different categories and their sub-categories.</i>	117
VII.2	<i>Nomenclature and characteristics of the configurations</i>	121
VII.3	<i>Global CH₄ emissions by source category and region for the REF configuration</i>	127
VIII.1	<i>Emissions and flux-weighted isotopic signatures averaged over 1998-2018 for different categories and sub-categories</i>	141
VIII.2	<i>Global flux-weighted values and references for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source signatures associated to the different emission categories and subcategories</i>	142
VIII.3	<i>Description of the sensitivity inversions</i>	146
VIII.4	<i>Changes in emissions and isotopic signatures between 2002-2007 and 2007-2014 and contributions from emissions and isotopic signatures changes to the global source signature shift</i>	154

A.1	Acronymes et abréviations utilisés dans le rapport	191
A.2	Notations scientifiques et mathématiques	194
F.1	Listes des stations de surface utilisées dans les articles 1, 2 et 3 et ayant fourni des observations de concentrations atmosphériques de CH ₄ entre 1998 et 2018	216
F.2	Listes des stations de surface utilisées dans les articles 1, 2 et 3 et ayant fourni des observations du signal isotopique δ ¹³ C(CH ₄) entre 1998 et 2017	218
F.3	Listes des stations de surface utilisées dans le chapitre 1 et l'article 3 et ayant fourni des observations du signal isotopique δD(CH ₄) entre 2004 et 2010	219
F.4	Listes des stations de surface utilisées dans l'article 2 en plus des stations du tableau F.1 et ayant fourni des observations de concentrations atmosphériques de CH ₄ entre 2012 et 2017	220
G.1	<i>Providers, locations and number of vertical profiles of CH₄ retrieved using the AirCore technique between 2012 and 2018</i>	222
G.2	<i>Global CH₄ emissions for each emissions category and for all configurations</i>	223
G.3	<i>Global δ¹³C(CH₄)_{source} source isotopic signatures by emission category for all configurations</i>	223



Introduction

Le méthane est une espèce chimique présente sous forme de gaz dans l'atmosphère terrestre actuelle, représentant environ 0.0002 % de l'ensemble des molécules la composant. Pourtant, en dépit de cette faible proportion, le méthane a un impact notable sur le climat de notre planète, sur les écosystèmes et sur la santé des populations. Depuis le début de la révolution industrielle, cette molécule a été rejetée massivement dans l'atmosphère par les activités humaines, menant à une multiplication par un facteur 2.6 de ses concentrations atmosphériques. Du fait de cette augmentation et de son potentiel d'absorption du rayonnement infrarouge, le méthane est aujourd'hui le deuxième gaz d'origine anthropique responsable du réchauffement climatique après le dioxyde de carbone. De plus, il contribue à dégrader la qualité de l'air, à endommager les écosystèmes et à diminuer les rendements agricoles via la production d'ozone troposphérique et la réduction de la capacité oxydante de l'atmosphère. Après s'être stabilisées entre 1999 et 2006, les concentrations atmosphériques de méthane ont augmenté de nouveau à partir de 2007 avec des taux d'accroissement élevés. L'étude et la compréhension des facteurs pilotant ces variations sont cruciales afin d'expliquer les évolutions passées des concentrations, d'anticiper les évolutions futures et ainsi de pouvoir limiter efficacement les effets néfastes provoqués par l'accumulation du méthane dans l'atmosphère.

Le méthane suit un cycle biogéochimique complexe faisant intervenir des sources (rejetant du méthane dans l'atmosphère) et des puits (détruisant le méthane atmosphérique) de natures très variées. Une variation des concentrations de méthane dans l'atmosphère est le résultat d'un déséquilibre entre ces sources et ces puits. Il est donc important de pouvoir les quantifier avec précision. Deux approches existent : l'approche dite « montante » et l'approche dite « descendante ». L'approche montante regroupe plusieurs méthodes visant à estimer indépendamment les sources de différentes catégories d'émissions (zones humides, culture du riz, énergies fossiles, bétail...) en essayant de représenter ou d'observer le processus d'émission et de l'agréger jusqu'à l'échelle souhaitée (nationale à mondiale). L'approche descendante, s'appuyant sur la théorie des problèmes inverses, minimise les différences entre simulations et observations (e.g., de concentrations atmosphériques de méthane) en ajustant les paramètres d'entrée d'un modèle (e.g., les flux à la surface). Cette approche permet ainsi de déduire des estimations de ces paramètres d'entrée qui sont les plus à même d'expliquer les observations à notre disposition compte tenu des incertitudes présentes. Même si ces deux approches permettent de quantifier les sources et les puits de méthane avec une certaine réussite, les estimations produites avec chaque approche conservent des incertitudes. De plus, les résultats des deux approches sont en désaccord pour certaines catégories d'émissions.

Dans le cas de l'approche descendante, les observations de concentrations atmosphériques de méthane n'apportent pas assez de contraintes pour permettre de séparer efficacement des catégories d'émissions

différentes entre elles. Pour améliorer cette discrimination, des observations de concentrations atmosphériques de différents isotopologues du méthane (observations isotopiques) peuvent être utilisées. En effet, les sources émettent du méthane plus ou moins riche en certains isotopologues (signatures isotopiques de source). Ces signatures isotopiques varient principalement suivant le processus de production de méthane (biogénique, thermogénique, pyrogénique) associé à la source. Ces différences de signatures isotopiques se répercutent ensuite sur la quantité d'isotopologues dans l'atmosphère (signaux isotopiques). Or, des réseaux de stations de mesures fournissent des observations de signaux isotopiques du méthane dans l'atmosphère à travers le monde depuis les années 90. Lorsqu'elles sont utilisées dans une inversion, ces observations isotopiques peuvent ainsi apporter une nouvelle contrainte au problème inverse (contrainte isotopique) et permettre de mieux séparer les catégories d'émissions entre elles. Les récentes augmentations de concentrations atmosphériques de méthane depuis 2007 sont par ailleurs associées à une décroissance d'un des principaux signaux isotopiques. Utiliser les observations isotopiques pourrait donc permettre de mieux comprendre les variations du bilan de méthane à l'échelle mondiale qui ont conduit à cette augmentation.

Le présent travail de thèse a eu pour objectif d'expliquer les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de méthane après 2007 en implémentant la contrainte isotopique au sein du système d'inversion développé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) afin de mieux séparer les principales catégories d'émissions de méthane entre elles. Le travail est organisé dans ce manuscrit en trois grandes parties.

La première partie, composée de trois chapitres, introduit les notions essentielles à la compréhension des enjeux autour du méthane et démontre l'intérêt du travail effectué. Le premier chapitre est consacré à la découverte du méthane, son évolution au cours du temps et l'impact de cette espèce atmosphérique sur notre environnement. Ce chapitre permet d'illustrer l'importance de l'étude du méthane atmosphérique. Le deuxième chapitre s'intéresse au cycle biogéochimique du méthane et à l'ensemble des sources et des puits le composant afin d'identifier les éléments pouvant influencer sur les concentrations de méthane atmosphérique. Enfin, le troisième chapitre introduit les problématiques ainsi que les questions scientifiques auxquelles nos travaux ont répondu. Ce chapitre présente par ailleurs les notions relatives aux isotopologues (signaux isotopiques, signatures isotopiques, fractionnement isotopique...) qui sont au cœur de ce travail de thèse.

La deuxième partie, composée de deux chapitres, présente le matériel et les méthodes qui ont été utilisés pour mener à bien les études composant ce travail de thèse. Le premier chapitre présente le modèle de chimie-transport, les estimations a priori des sources et des puits ainsi que les observations utilisés dans ces travaux. Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de l'inversion atmosphérique. Il décrit les notions, concepts et méthodes utiles pour résoudre un problème d'inversion et présente le système d'inversion utilisé au LSCE.

La troisième partie, composée de trois chapitres, décrit les applications et développements scientifiques réalisés. Le premier chapitre présente l'étude effectuée sur le puits par le chlore, qui a une grande influence sur les signaux isotopiques atmosphériques. Avant mes travaux, ce puits n'était pas inclus dans le schéma chimique de notre modèle de chimie-transport. L'implémentation de ce puits est détaillée et est complétée d'une étude présentant les différences entre les champs de chlore utilisés par la communauté de l'inversion atmosphérique ainsi que l'influence des concentrations de chlore sur les concentrations atmosphériques de méthane et ses signaux isotopiques (article 1). Le deuxième chapitre présente l'amélioration du système d'inversion utilisé au LSCE afin de pouvoir assimiler les signaux isotopiques atmosphériques en plus des concentrations atmosphériques de méthane tout en prenant en compte les fortes incertitudes sur les signatures isotopiques des sources. La description technique de l'implémentation de cette nouvelle contrainte isotopique est suivie d'une analyse détaillée de l'influence de certains paramètres de configuration sur les résultats d'une inversion (article 2). Enfin, le troisième et dernier chapitre décrit l'utilisation du nouveau système d'inversion dans le but 1) d'analyser la capacité de la nouvelle contrainte isotopique à séparer efficacement les principales catégories d'émissions de méthane entre elles et 2) de proposer une

explication aux évolutions des concentrations atmosphériques de méthane et de ses signaux isotopiques entre 2002 et 2014 (article 3).

Première partie

Introduction générale

Évolution et impacts du méthane atmosphérique

Sommaire

1	Le méthane à travers l’histoire de la Terre	8
1.1	Découverte contemporaine	8
1.2	Origine du méthane sur Terre	10
1.3	Les variations de concentrations atmosphériques de méthane...	11
1.3.1	... des 800 000 dernières années	11
1.3.2	... du dernier millénaire	12
1.3.3	... des dernières décennies	13
2	Les impacts du méthane sur notre environnement	14
2.1	Le rôle du méthane dans la chimie atmosphérique	14
2.2	Le rôle du méthane dans le réchauffement climatique	14

“It is unequivocal that human influence has warmed the atmosphere, ocean and land.”

— IPCC AR6 Working Group I, Summary for Policymakers

LE MÉTHANE EST UNE MOLÉCULE CHIMIQUE qui est rencontrée sous forme gazeuse dans les conditions de température et de pression de l’atmosphère terrestre. C’est un hydrocarbure appartenant à la famille des alcanes et qui est composé d’un atome de carbone et de quatre atomes d’hydrogène (CH₄). Dans ce chapitre, la nécessité d’étudier le méthane atmosphérique est démontrée. Nous introduisons dans un premier temps les étapes de la découverte de cette espèce ainsi que l’évolution de ses concentrations atmosphériques passées (section 1). Ensuite, nous décrivons les impacts de ce gaz sur notre environnement (section 2).

1 Le méthane à travers l’histoire de la Terre

Le méthane est un gaz dont l’existence et la nature ont été découvertes il y a seulement quelques siècles. Par ailleurs, sa présence dans l’atmosphère et l’évolution de ses concentrations atmosphériques n’est étudiée que depuis le siècle dernier.

1.1 Découverte contemporaine

En 1630, l’alchimiste, chimiste, physiologiste et médecin Jan Baptista van Helmont (1579-1644) mentionna pour la première fois dans ses écrits un gaz inflammable qui se formait durant la putréfaction d’un cadavre, dans le tube digestif (Partington, 1936). Un siècle plus tard, le méthane fut officiellement découvert par le scientifique Alessandro Volta (1745-1827). Durant ses vacances d’été 1776 au bord du lac Majeur en Italie, Volta prit son bateau et navigua le long des roseaux, près de la ville d’Angera. Il commença à toucher avec un bâton le sol boueux sous la surface de l’eau et s’aperçut que des bulles de gaz s’en échappaient et venaient éclater en surface. Il collecta une petite quantité de ce gaz et découvrit qu’il était inflammable. Il l’appela « gaz inflammable des marais » et fit le lien entre la formation de ce gaz et la putréfaction des plantes sous l’eau quand il s’aperçut que les quantités de bulles et de matière végétale étaient corrélées (Volta, 1777). Par ailleurs, il découvrit que le méthane, mélangé avec l’air, pouvait exploser en utilisant une étincelle électrique. Cette découverte permit par la suite de créer le pistolet de Volta dont François Isaac de Rivaz (1752-1828) s’inspira pour créer le premier moteur à combustion interne en 1807.

Au début du XIX^e siècle, le chimiste et météorologue John Dalton (1766-1844), un des pères de la théorie atomique moderne, établit la constitution du gaz des marais (ou de « l’hydrogène carburé » comme il l’appelait en son temps) que Volta avait isolé : il lui assigna une combinaison d’un atome de carbone et de deux atomes d’hydrogène (CH₂) (Hartley, 1967). On sait maintenant que cette formulation est erronée mais ceci fut, à l’époque, un pas conséquent vers la compréhension de ce gaz. Plus généralement, le système de notation établi par Dalton à la suite de l’étude du gaz des marais fut le premier à représenter des corps élémentaires de matière : les atomes. Les travaux de Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850), d’Amedeo Avogadro (1776-1856) et de Stanislao Cannizzaro (1826-1910) permirent ensuite d’estimer plus précisément les masses molaires des différents éléments et de comprendre que le gaz hydrogène (maintenant appelé dihydrogène) et l’oxygène de l’air sont en réalité des molécules diatomiques (O₂ et H₂). Cette information permit finalement à Cannizzaro de conclure que le méthane est composé d’un atome de carbone et de quatre atomes d’hydrogène (CH₄) (Leicester, 1965).

En 1806, le chimiste William Henry (1774-1836) découvrit que le fameux gaz des marais était en réalité le principal constituant du gaz de ville produit par pyrolyse du bois ou de la houille et utilisé pour l’éclairage dans les villes européennes au début du XIX^e siècle (et un peu plus tard pour le chauffage et la cuisson) (Mital, 1997). En 1868, Antoine Béchamp (1816-1908), un élève de Louis Pasteur (1822-1895), montra que le méthane était produit à partir de biomasse par l’action de micro-organismes (Ferry,

2012). Les volumes de gaz produits par des expérimentations convainquirent Pasteur que la fermentation de fumier par ces micro-organismes pourrait potentiellement fournir assez de gaz pour l'éclairage et le chauffage.

En parallèle, les concepts de base du bilan radiatif de la planète et de l'effet de serre (voir section 2.2, page 14) furent développés au début du XIX^e siècle par le scientifique Joseph Fourier (1768-1830), sans toutefois mentionner explicitement les gaz à effet de serre (Anderson et al., 2016). Fourier reconnut que l'atmosphère était opaque à une « chaleur noire » (radiation infrarouge) mais il fut incapable d'identifier les composants qui en étaient responsables. Quelques dizaines d'années plus tard, le physicien irlandais John Tyndall (1820-1893) découvrit, à l'aide d'une série d'expérimentations en laboratoire, que l'absorption des rayonnements infrarouges était due, en grande partie, à la vapeur d'eau (H₂O) et au dioxyde de carbone (CO₂) (Tyndall, 1861). C'est finalement le scientifique suédois Svante Arrhenius (1859-1927) qui construisit la première analyse mathématique de l'influence du CO₂ sur le bilan énergétique de la Terre en 1896 (Arrhenius, 1896). En se basant sur le rythme des émissions anthropiques de l'époque, il calcula notamment qu'un doublement des concentrations de CO₂ surviendrait dans 3000 ans. Selon ses dires, « cela permettra à nos descendants [...] de vivre sous un ciel plus chaud et dans un environnement moins rude que celui qui nous est donné. » (Rodhe et al., 1997). Il fallut ensuite attendre les travaux de Guy Stewart Callendar (1898-1964) pour avoir la preuve expérimentale du lien entre concentrations de gaz à effet de serre et réchauffement climatique. Il se servit des relevés de température de 147 stations à travers le globe pour montrer que l'augmentation de la température moyenne annuelle au dessus des continents entre 1880 et la fin des années 1930 avait été d'environ 0.3 °C (Callendar, 1938). Callendar prédit ensuite une augmentation de la température moyenne annuelle de 0.16 °C supplémentaire d'ici la fin du XX^e siècle. Ce chiffre est bas comparé à la réalité (0.6 °C de réchauffement supplémentaire depuis les années 1930) car il se basa sur des valeurs d'émissions trop conservatrices pour prédire les futures concentrations de CO₂. De plus, Callendar ne prit pas en considération les autres gaz à effet de serre et l'effet des aérosols.

La présence de méthane dans l'atmosphère terrestre fut découverte en 1948 (Migeotte, 1948) par l'astrophysicien Marcel Migeotte (1912-1992) en s'aidant des avancées faites dans les techniques infrarouges par les américains pendant la guerre. En essayant d'analyser la composition du Soleil à l'aide de son spectre lumineux, il découvrit des bandes d'absorption telluriques caractéristiques du méthane et du monoxyde de carbone (CO). Il estima ainsi une concentration moyenne de méthane dans l'atmosphère d'environ 2000 parties par milliard de parties d'air en volume (ppb pour *parts per billion*). Aujourd'hui, il est possible d'affirmer que les concentrations de méthane étaient d'environ 1100-1300 ppb à cette époque, relativement proche de l'estimation de Migeotte compte tenu de la précision des instruments de l'époque. Au même moment, la chimie analytique fut révolutionnée par l'invention en 1952 de la chromatographie en phase gazeuse (GC pour *gas chromatography*) et le développement ultérieur à la fin des années 1950 de systèmes de détection robustes et sensibles, tels que le détecteur à ionisation de flammes (FID pour *flame ionization detectors*) et le détecteur à capture d'électrons (ECD pour *electron capture detectors*) (Bartle and Myers, 2002). Les méthodes GC-FID furent développés dans les années 1960-1970 et permirent de réaliser des mesures précises des concentrations de méthane dans des échantillons d'air (Rasmussen and Khalil, 1981; Blake et al., 1982; Stephens, 1985). Les nouveaux instruments GC-FID étaient précis, robustes, peu coûteux et relativement faciles à automatiser. Cela favorisa la mise en place de mesures continues des concentrations de méthane atmosphérique à des emplacements clés et éloignés de la pollution des villes. Des échantillons d'air furent régulièrement prélevés dans des flacons puis analysés en laboratoire, conduisant aux développements des premiers réseaux d'observations. Le plus grand réseau de mesures du méthane est celui de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) qui a initié le prélèvement de flacons d'air à une fréquence quasi-hebdomadaire et à des emplacements répartis dans le monde entier à partir de juillet 1983 (Dlugokencky et al., 1994). En 1984, la moyenne annuelle mondiale des concentrations atmosphériques de méthane était ainsi estimée à 1644 ppb.

En parallèle de ces développements, le méthane fut identifié pour la première fois comme un important gaz à effet de serre en 1976 (Wang et al., 1976). À la fin des années 1980, il était clairement établi que

les niveaux de méthane atmosphérique augmentaient à un rythme de 1-2 % par an et que cette espèce chimique avait un impact non négligeable sur le climat de la planète.

1.2 Origine du méthane sur Terre

L'histoire géologique de la Terre est divisée en quatre éons : l'Hadéen (de -4600 Ma à -4000 Ma ; 1 Ma = 1 million d'années), l'Archéen (-4000 Ma à -2500 Ma), le Protérozoïque (-2500 Ma à -540 Ma) et le Phanérozoïque (-540 Ma à nos jours).

L'atmosphère durant les deux premiers milliards d'années de la Terre (Hadéen + Archéen) était anoxique, c'est-à-dire privée d'oxydants tels que le dioxygène (O_2). Des analyses isotopiques suggèrent des concentrations de O_2 dans l'air inférieures à 1 partie par million de parties d'air en volume (ppm pour *parts per million*) durant l'Archéen (Pavlov et al., 2000; Zahnle et al., 2006). O_2 représentait donc environ 0.0001 % de l'air à cette époque contre 21 % dans l'atmosphère actuelle. En l'absence d'oxydant, le méthane avait un temps de vie beaucoup plus long qu'à notre époque et pouvait donc s'accumuler plus facilement dans l'atmosphère.

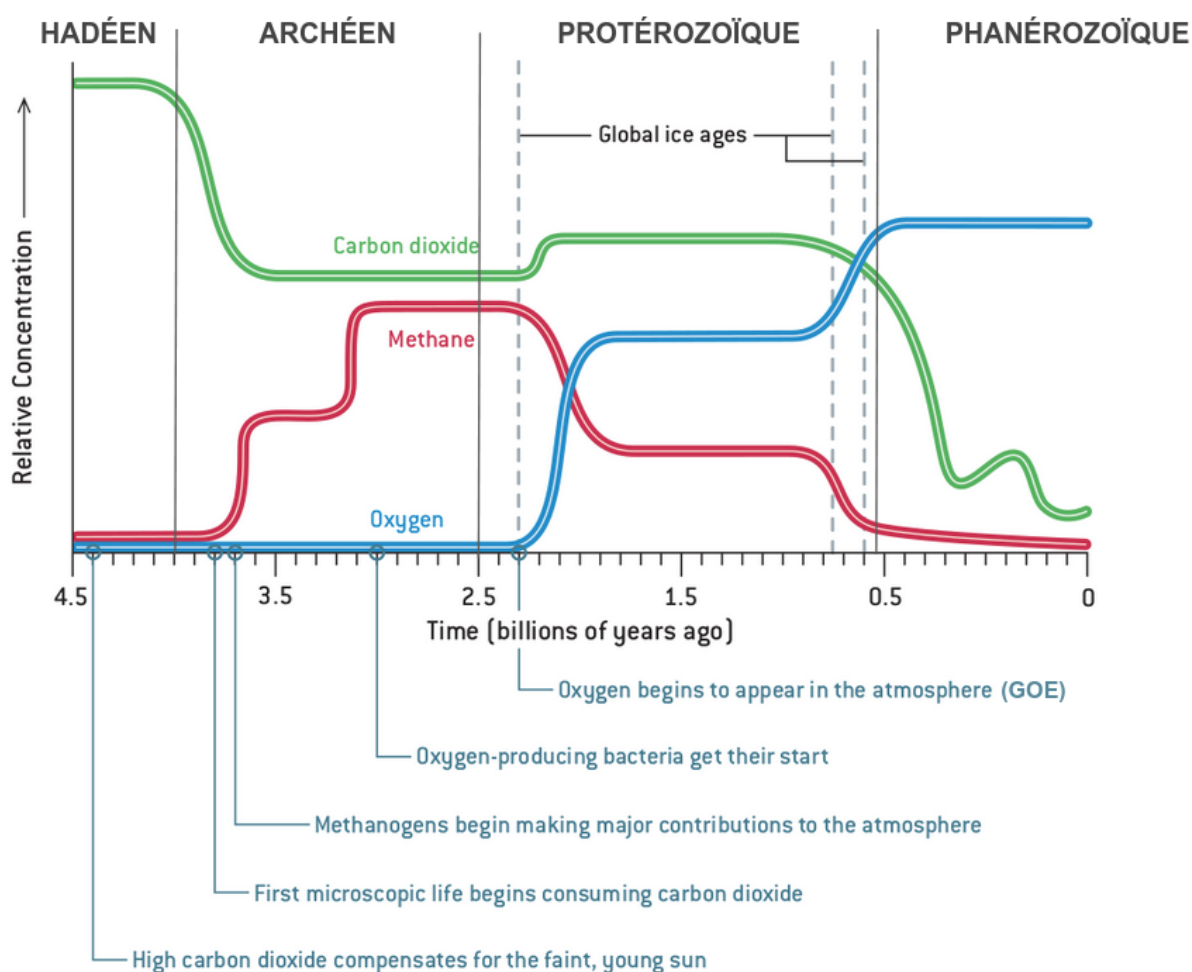


FIGURE I.1 – Évolution des concentrations relatives de dioxyde de carbone, méthane et dioxygène dans l'atmosphère à travers l'histoire géologique de la Terre. Figure adaptée de Kasting (2004).

Plusieurs indicateurs laissent penser que les niveaux de méthane atmosphérique pendant l'Hadéen et l'Archéen étaient largement supérieurs à ceux d'aujourd'hui (Catling and Zahnle, 2020). Premièrement, une analyse phylogénétique et isotopique de micro-organismes méthanogènes (créateurs de méthane) indique que leur apparition serait survenue avant -3500 Ma (Wolfe and Fournier, 2018; Stüeken and Buick, 2018), suggérant la présence de méthane déjà à cette époque. Ces micro-organismes sont décrits plus en

détail dans la section 1.1 du chapitre II, page 18. Le méthane était donc probablement généré en grandes quantités par ces micro-organismes méthanogènes qui, dans ce milieu privé de dioxygène, étaient libres de se développer. De plus, l'analyse isotopique du xénon concorde avec des niveaux de méthane de 5000 ppm, largement supérieurs aux valeurs actuelles (~ 1.8 ppm). Enfin, la température moyenne de la Terre pendant l'Archéen semblerait avoir été comprise entre 0 à 50 °C (contre ~ 15 °C actuellement) (Krissansen-Totton et al., 2018; Catling and Zahnle, 2020). Or, les niveaux de CO₂ estimés auraient difficilement pu expliquer à eux seuls de telles températures sachant que l'intensité du flux solaire était alors inférieure d'environ 25-30 % (Gough, 1981; Bahcall et al., 2001). La présence de méthane aurait donc augmenté l'effet de serre de l'époque, fournissant ainsi une explication plausible aux hautes températures.

Pour résumer, l'atmosphère terrestre était bien différente durant l'Hadéen et l'Archéen (voir figure I.1, page 10). On estime qu'elle était composée de dioxyde de carbone (CO₂), de méthane (CH₄), de diazote (N₂) mais ne contenait ni dioxygène (O₂) ni ozone (O₃). Le milieu réducteur de la Terre à ses origines favorisa l'apparition des bactéries méthanogènes lors du développement de la vie dans les océans. Celles-ci, en convertissant la matière organique et le dihydrogène en méthane, entraînèrent l'augmentation continue des concentrations de ce gaz dans l'atmosphère jusqu'à la fin de l'Archéen et la Grande Oxydation (GOE pour *Great Oxidation Event*) de l'atmosphère. Cet évènement décrit l'apparition très rapide (à l'échelle des temps géologiques) de grandes quantités de dioxygène dans l'atmosphère vers -2400 Ma, la transformant en un milieu oxydant inhospitalier pour les bactéries méthanogènes et réduisant considérablement le temps de vie du méthane atmosphérique. La décroissance brutale des concentrations de méthane et donc de l'effet de serre associé aurait notamment provoqué les premières glaciations (Pavlov et al., 2000). Après la Grande Oxydation, les quantités de méthane diminuèrent de manière continue tandis que les niveaux de dioxygène, à l'inverse, augmentèrent (voir figure I.1, page 10).

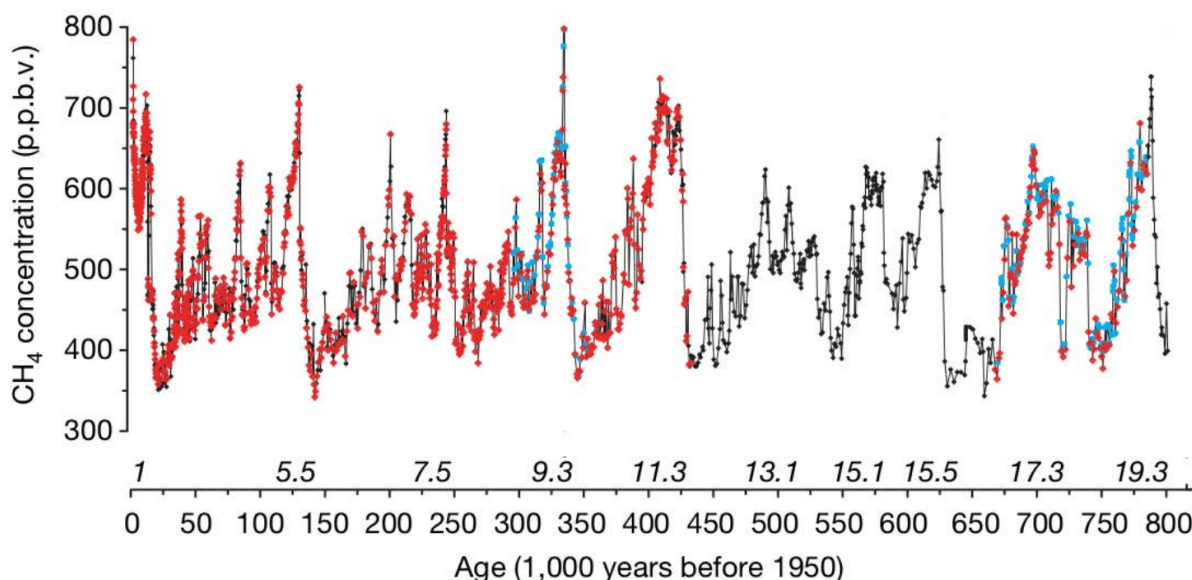


FIGURE I.2 – Évolution des concentrations atmosphériques de méthane au cours des 800 000 dernières années d'après Louergue et al. (2008). L'axe temporel est à lire de droite (800 000 ans avant 1950) à gauche (année 1950).

1.3 Les variations de concentrations atmosphériques de méthane...

1.3.1 ... des 800 000 dernières années

L'analyse des bulles d'air piégées dans certains glaciers permet de reconstruire l'évolution d'un gaz au cours des dernières centaines de milliers d'années. En effet, lorsque la neige s'accumule sur la surface d'un glacier, chaque nouvelle couche presse les couches inférieures. Les couches se densifient ainsi petit

à petit jusqu'à former du névé, qui est une accumulation de neige pas encore assez dense pour empêcher l'air de s'échapper. Cependant, une fois que la densité atteint une valeur d'environ $830 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$, le névé se transforme en glace et l'air ambiant, qui était présent au moment où la glace s'est formée, reste emprisonné (Paterson, 1994). Pour analyser cette stratification, des colonnes verticales appelées « carottes de glace » sont creusées dans le glacier.

Les carottes de glace sont prélevées majoritairement en Antarctique et au Groenland car les températures dans ces régions atteignent rarement des valeurs permettant à la neige de fondre. Il est aussi possible d'obtenir des informations sur l'environnement au temps de la formation de la glace car la carotte peut inclure de la suie, des cendres ou d'autres types de particules issues de feux de forêts ou de volcans. Les isotopes contenus dans le fragment de glace sont également une donnée précieuse pour étudier l'atmosphère du passé.

L'évolution des concentrations de méthane dans l'atmosphère au cours des 800 000 dernières années en utilisant cette technique a été fournie par l'analyse d'une carotte de glace prélevée au Dôme C, en Antarctique (Louergue et al., 2008). Les auteurs de cet article ont montré que les niveaux de méthane avaient oscillé entre 350 ppb et 800 ppb au cours des 800 000 dernières années sans jamais dépasser cette dernière valeur (voir figure I.2, page 11). Cette oscillation était essentiellement provoquée par des cycles glaciaires-interglaciaires de 100 000 ans qui faisait principalement varier l'étendue des zones humides tropicales qui représentent la principale source de méthane d'origine naturelle (voir section 1.1 du chapitre II, page 18). De plus, ces oscillations permettaient aussi aux zones humides boréales, habituellement recouvertes par la glace, d'émettre occasionnellement du méthane.

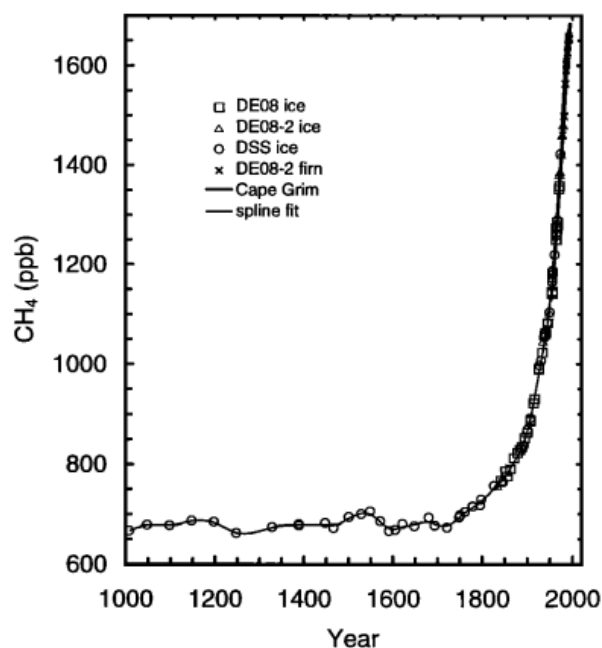


FIGURE I.3 – Évolution des concentrations atmosphériques de méthane au cours du dernier millénaire d'après Etheridge et al. (1998)

1.3.2 ... du dernier millénaire

D'après Etheridge et al. (1998), les concentrations atmosphériques de méthane sont restées proches de 695 ppb entre 1000 et 1800 apr. J.-C., oscillant au maximum de 40 ppb autour de cette valeur (voir figure I.3). À partir de 1945, le taux d'accroissement des concentrations a fortement augmenté, avec une valeur record de $17 \text{ ppb}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1981. Les niveaux de méthane ont ainsi dépassé la valeur de 1600 ppb au début des années 80. Le point d'inflexion visible au XIX^e siècle correspond notamment au début de la révolution industrielle.

1.3.3 ... des dernières décennies

Rasmussen and Khalil (1981) suggèrent, en ayant compilé l'ensemble des mesures effectuées pendant la période 1965-1981, que les concentrations atmosphériques de méthane dans l'hémisphère Nord ont augmenté à un rythme moyen de $+1.7 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$, passant d'environ 1280 ppb en 1965 à 1680 ppb en 1981. Les incertitudes sur ces estimations sont cependant importantes compte tenu du peu de mesures effectuées pendant cette période. Par ailleurs, le *Global Greenhouse Gas Reference Network* (GGGRN), qui fait partie du *Global Monitoring Laboratory* (GML) de la NOAA (NOAA GML) fournit des mesures continues des concentrations atmosphériques de méthane à la surface depuis 1983 (Dlugokencky et al., 1994) à plusieurs endroits dans le monde (voir figure IV.7 dans le chapitre IV, page 53). Ces mesures réparties sur le globe ont permis de construire une moyenne mondiale de ces concentrations depuis 1984 (voir figure I.4). Entre 1984 et 2019, cette moyenne a continuellement augmenté avec un taux d'accroissement moyen de $9 \text{ ppb}\cdot\text{an}^{-1}$ ($+0.5 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$) (Dlugokencky, 2021). Ce taux a cependant diminué entre 1992 et 2006 ($5 \text{ ppb}\cdot\text{an}^{-1}$) et les concentrations se sont stabilisées entre 1999 et 2006 autour de 1770 ppb, laissant penser qu'un plateau avait été atteint. Cependant, les concentrations de méthane ont augmenté à nouveau après 2006-2007, avec un taux d'accroissement moyen d'environ $8 \text{ ppb}\cdot\text{an}^{-1}$ et un maximum d'accroissement atteint récemment en 2020 ($+15.9 \text{ ppb}$). En 2020, la moyenne mondiale des concentrations à la surface était de 1879 ppb, 2.6 fois supérieure à la moyenne pré-industrielle. Les causes de ces variations récentes font l'objet de recherches importantes mais restent encore largement inexplicées. Cette thèse a pour but d'apporter des éléments de réponse.

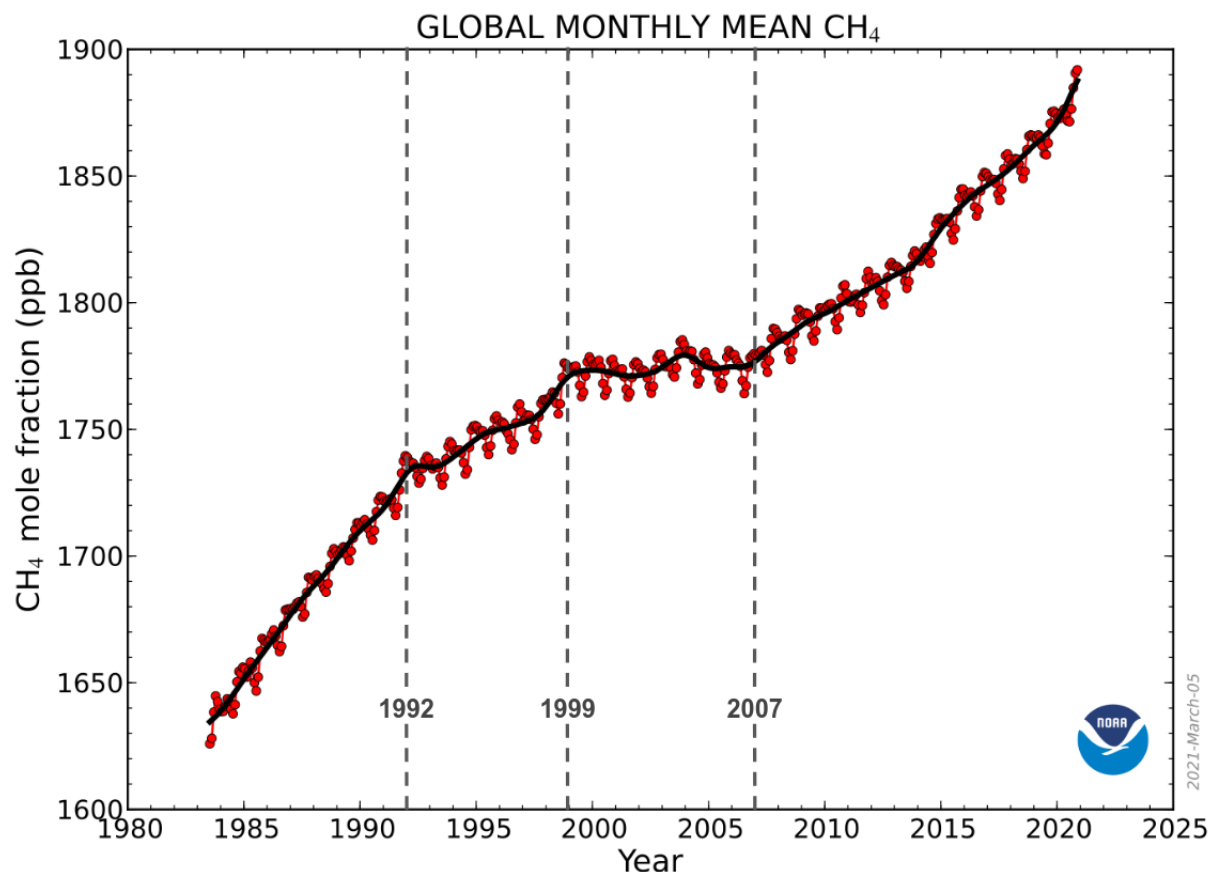


FIGURE I.4 – Évolution de la moyenne mondiale de concentrations atmosphériques de méthane à la surface entre 1984 et 2020. Cette moyenne est construite à partir des observations de surface du réseau GGGRN du NOAA GML d'après la méthode de Masarie and Tans (1995)

2 Les impacts du méthane sur notre environnement

Le méthane est une espèce très importante à la fois pour la chimie atmosphérique du fait de ses interactions avec d'autres espèces atmosphériques, et sur le climat du fait de ses propriétés radiatives.

2.1 Le rôle du méthane dans la chimie atmosphérique

Le méthane a une influence indirecte sur la santé des populations, les récoltes agricoles et plus généralement les écosystèmes car sa présence influence d'autres espèces chimiques dans l'atmosphère, comme le radical hydroxyle (OH) et l'ozone (O₃).

L'oxydation de CH₄ est un des puits de OH (voir section 2.1.1 du chapitre II, page 24). Myhre et al. (2013) estiment que pour une augmentation de 1 % des concentrations de CH₄ dans l'atmosphère, les concentrations de OH sont réduites de 0.32 %. Par ailleurs, OH est le principal oxydant de la troposphère, la diminution de ses concentrations peut donc entraîner l'accumulation de polluants atmosphériques ou d'espèces, tels que le CO, le CH₄ et plus généralement les Composés Organiques Volatils (COV) qui sont des précurseurs de O₃.

O₃ est créé dans la troposphère via des chaînes complexes de réactions photochimiques dont l'une d'elle est initiée par l'oxydation de CH₄ par OH (voir figure II.2 dans le chapitre II, page 25) et catalysée par les oxydes d'azote (NO_x) qui est une famille composée du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO₂) (Crutzen, 1974). L'ozone troposphérique ainsi créé est un irritant pulmonaire connu qui affecte les muqueuses respiratoires et oculaires, certains tissus pulmonaires et plus généralement les fonctions respiratoires (Ebi and McGregor, 2008). Il a été récemment établi que pour chaque teragramme (Tg = 10¹² grammes) de méthane émis, 1430 morts prématurées sont causées dans le monde par la présence d'ozone. Parmi ces 1430 morts, 740 sont causées par des problèmes respiratoires et 690 par des problèmes cardio-vasculaires (UNFCCC, 2021). Ainsi, en réduisant de 45 % les émissions anthropiques de CH₄, 255 000 morts prématurées par an pourraient être évitées (UNFCCC, 2021).

L'ozone affecte aussi la végétation. Le contact de cette molécule avec les stomates des plantes peut significativement réduire leur conductance (fermeture du stomate) et ainsi affecter la capacité photosynthétique de la plante (Osborne et al., 2016). L'introduction de l'ozone provoque aussi des réactions d'oxydation au sein de la plante qui endommagent le tissu végétal et peuvent accélérer la mort de la cellule (Osborne et al., 2016). De plus, cette fermeture peut aussi induire des changements dans l'émission de COV de types biogéniques qui favorisent en retour la création d'ozone, introduisant ainsi une boucle de rétroaction entre la végétation et la production d'ozone (Anav et al., 2011). Il est estimé que chaque teragramme de méthane émis en moins pourrait éviter la destruction par exposition avec l'ozone de 145 000 tonnes de blé, soja, maïs et riz (UNFCCC, 2021).

L'ozone cependant, lorsqu'elle est présente dans la stratosphère, est une espèce permettant de protéger la surface de la Terre des rayonnements ultra-violets (UV-B et UV-C) du Soleil très énergétiques. L'exposition prolongée à ces types d'UV augmente les risques de cancers de la peau, de suppression immunitaire et de troubles de l'œil comme la cataracte (Bais et al., 2018). L'ozone stratosphérique peut être détruite dans les zones polaires via une chaîne de réactions initiée par l'oxydation de la vapeur d'eau, dont la présence a augmenté en moyenne de 1.0 ± 0.2 ppm entre 1980 et 2010. L'accroissement des concentrations de méthane est la cause d'environ 25 % de cette augmentation de vapeur d'eau stratosphérique (Hurst et al., 2011). Toutefois, l'augmentation de méthane dans la stratosphère a aussi permis de réduire de 20 % l'impact des halocarbures sur l'ozone depuis 1950 (Portmann et al., 2012). Le bilan net de l'influence du méthane sur l'ozone stratosphérique est donc très incertain.

2.2 Le rôle du méthane dans le réchauffement climatique

Le rayonnement lumineux incident du Soleil qui atteint la surface de la Terre fournit en moyenne $170 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à la planète. Pour atteindre un équilibre radiatif, la surface émet en retour un rayonnement

infrarouge vers l'espace et certains gaz, comme le méthane, captent et ré-émettent une partie de ce rayonnement vers la surface, tout en étant transparent au rayonnement lumineux provenant du Soleil. Cette quantité d'énergie supplémentaire contribue ainsi à réchauffer la planète. Ce phénomène est baptisé « effet de serre », par analogie avec la serre du jardinier, et les gaz responsables sont appelés « gaz à effet de serre » (GES). L'effet de serre permet de conserver une température de surface proche de 15 °C à l'échelle mondiale. Sans cet effet, la température serait proche de -18 °C (à albédo constant) et les conditions de vie sur Terre seraient bien moins propices au développement de la vie. En effet, la différence de température entre le minimum de la dernière période glaciaire (il y a 22 000 ans) et la période actuelle n'était que de 5-6 °C (Tierney et al., 2020).

La vapeur d'eau est le principal gaz à effet de serre, participant à environ 50 % de l'effet de serre actuel, devant les nuages (~ 25 %), le CO₂ (~ 20 %) et le reste des GES (~ 5 %) tels que CH₄, N₂O et O₃ (Schmidt et al., 2010). Depuis le début de l'ère industrielle, les activités humaines émettent des grandes quantités de GES dans l'atmosphère. Ainsi, de manière similaire au CH₄, les niveaux de CO₂ et de N₂O ont augmenté de manière continue dans l'atmosphère depuis environ 250 ans. L'accumulation de ces gaz dans l'atmosphère entraîne une augmentation de l'effet de serre, appelée effet de serre additionnel, qui s'ajoute à l'effet de serre naturel.

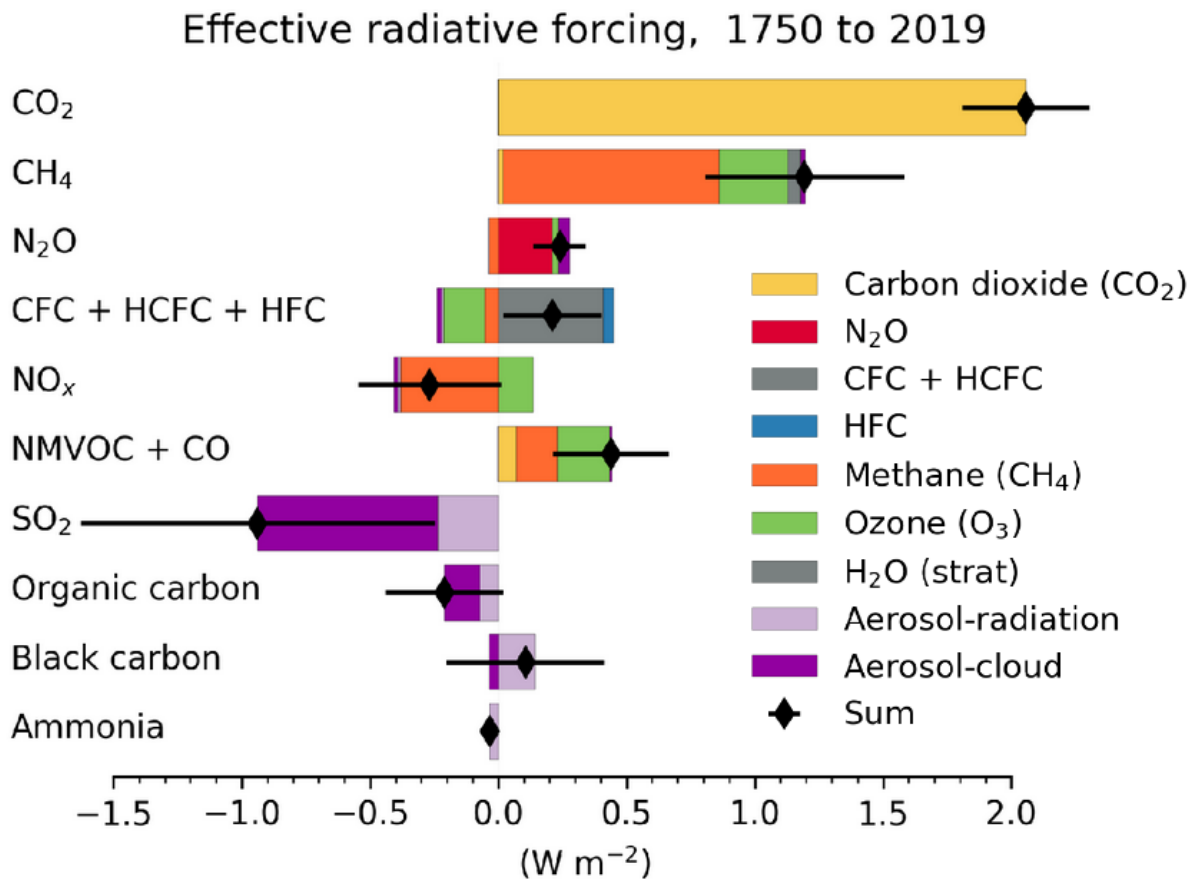


FIGURE I.5 – Contribution des émissions de composants (gaz, aérosols ou précurseurs d'aérosols) au forçage radiatif pour la période 1750-2019. Le forçage radiatif induit par les émissions de CH₄ est dû à l'accumulation de CH₄ dans l'atmosphère (orange) mais aussi à la production indirecte de O₃ (vert) et à d'autres composantes mineures (H₂O, aérosols, CO₂). Figure adaptée de Szopa et al. (2021). Version sujette à modification lors de l'édition finale du chapitre 6 du Sixième Rapport d'Évaluation du GIEC.

Pour quantifier la contribution de chaque GES à l'effet de serre additionnel, la notion de forçage radiatif (FR) a été introduite. Il est défini comme « la variation du flux radiatif descendant net au niveau de la tropopause par rapport à une valeur de référence » par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur

l'Évolution du Climat (GIEC). Le forçage radiatif induit par un GES définit donc la quantité d'énergie que l'augmentation de ses concentrations, depuis une période et des niveaux de référence, a permis de piéger et de renvoyer vers la surface.

En 2019, le forçage radiatif du CH₄ provoqué par son accumulation dans l'atmosphère depuis 1750 a été estimé à 0.54 [0.43-0.65] W·m⁻² (Szopa et al., 2021), soit 16 % du forçage anthropique des GES bien mélangés dans l'atmosphère (CO₂, CH₄, N₂O, composés halogénés). D'autres effets indirects qui résultent de l'émission de CH₄ dans l'atmosphère sont cependant à considérer. Les émissions de CH₄ augmentent le temps de vie du CH₄, mènent à une production de O₃, augmentent les quantités de H₂O dans la stratosphère (voir section 2.1, page 14) et influencent les aérosols ainsi que le temps de vie des composés halogénés (Szopa et al., 2021). Ainsi, le forçage radiatif induit par les émissions de CH₄ est considérablement plus élevé que le forçage radiatif résultant seulement de l'augmentation de ses concentrations (voir figure I.5, page 15). Ce forçage radiatif a été estimé à 1.21 [0.90-1.51] W·m⁻² (Szopa et al., 2021).

La notion de Pouvoir de Réchauffement Global (PRG) a aussi été introduite pour comparer l'impact des GES entre eux. Le PRG est défini comme le forçage radiatif provoqué par l'émission ponctuelle d'une espèce donnée i , intégré dans le temps sur un horizon de temps H. Il est ensuite divisé par la même grandeur mais pour une émission ponctuelle de même masse de CO₂. Le PRG est donc une quantité qui est par définition relative au CO₂. Cela se traduit par la formule suivante :

$$\text{PRG}(H) = \frac{\int_0^H \text{FR}_i(t) dt}{\int_0^H \text{FR}_{\text{CO}_2}(t) dt} \quad (\text{I.1})$$

Le PRG du CH₄ sur 100 ans est de 28.5 ± 11 (Forster et al., 2021). Cela signifie que rejeter 1 kg de CH₄ dans l'atmosphère est équivalent, sur un horizon de 100 ans, à rejeter ~ 28.5 kg de CO₂. Ainsi, réduire de 1 kg les émissions de CH₄ aura un impact équivalent à réduire de 28.5 kg les émissions de CO₂. Sur un horizon de 20 ans, la valeur du PRG du CH₄ est de 81.7 ± 25.8 (Forster et al., 2021) en raison de son faible temps de vie comparé à celui du CO₂. Diminuer les émissions de CH₄ est donc un moyen extrêmement efficace de combattre le réchauffement climatique.

Conclusion du chapitre

Les concentrations atmosphériques de méthane ont été multipliées par 2.6 depuis le début la révolution industrielle, dépassant largement le maximum atteint au cours des 800 000 dernières années. Le méthane a un impact important à la fois sur le réchauffement climatique (directement) ainsi que sur les écosystèmes et la santé des populations (indirectement). Réduire les concentrations atmosphériques de méthane permettrait donc de réduire ces impacts délétères. Dans ce contexte, la compréhension du cycle biogéochimique du méthane est crucial afin d'identifier les facteurs qui influencent l'évolution de ses concentrations atmosphériques et d'établir des stratégies de réduction efficaces.

Le cycle biogéochimique du méthane

Sommaire

1	Les sources d'émission de méthane	18
1.1	Les sources biogéniques	18
1.1.1	Les zones humides	19
1.1.2	La culture du riz	20
1.1.3	Les déchets	20
1.1.4	Le bétail	20
1.1.5	Les termites	21
1.1.6	Les eaux douces	21
1.1.7	Le permafrost	21
1.2	Les sources thermogéniques	21
1.2.1	Gaz naturel, pétrole et charbon	22
1.2.2	Sources géologiques	22
1.2.3	Hydrates de méthane	22
1.3	Les sources pyrogéniques	23
1.3.1	La combustion de biomasse	23
1.3.2	La combustion de biocarburants	23
2	Les puits de méthane	24
2.1	L'oxydation par des radicaux libres	24
2.1.1	Le radical hydroxyle OH	24
2.1.2	L'oxygène atomique O(¹ D)	26
2.1.3	Le chlore atomique Cl	27
2.2	L'oxydation par le sol	27

“Limiting warming to 1.5 °C is possible within the laws of chemistry and physics but doing so would require unprecedented changes.”

— Jim Skea, *Co-Chair of IPCC Working Group III*

LE CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU CH₄ décrit les processus de création, transport et destruction qui interviennent dans les différents réservoirs du système Terre. Sa compréhension est fondamentale pour expliquer et anticiper l'évolution des concentrations atmosphériques de CH₄ et ainsi comprendre et réduire les impacts de ce gaz sur notre environnement. Le cycle biogéochimique du CH₄ est cependant complexe et fait intervenir de nombreux processus différents. La création et la destruction de CH₄ dans l'atmosphère est généralement simplifiée par l'équation de conservation de la masse II.1 qui permet de définir les notions de source et de puits (d'un point de vue atmosphérique) à l'échelle planétaire :

$$\frac{dB}{dt} = S - P \quad (\text{II.1})$$

B est ici la masse totale de CH₄ présente dans l'atmosphère. S est la somme des sources de CH₄ et P est la somme des puits de CH₄. Les sources émettent du CH₄ dans l'atmosphère tandis que les puits le détruisent. La section 1 introduit et énumère les sources de CH₄. La section 2 fait de même pour les puits.

1 Les sources d'émission de méthane

Une source d'émission de CH₄ est définie comme un processus d'origine naturelle et/ou anthropique entraînant la création et le rejet dans l'atmosphère de CH₄ sous forme gazeuse. Comparées aux sources d'émissions de CO₂, celles de CH₄ sont plus nombreuses, plus diffuses et mêlent origines anthropique et naturelle. On classe généralement ces sources de CH₄ en trois catégories suivant le processus naturel associé à la formation du CH₄ : biogénique, thermogénique et pyrogénique. Chacune de ces sources a notamment des composantes naturelles et anthropiques. Les estimations fournies dans cette section sont tirées de [Sauniois et al. \(2020\)](#). Cette étude a compilé de nombreuses données récentes pour fournir une synthèse des estimations des émissions mondiales associées à chaque type de source (voir figure II.1, page 19). Pour faciliter la présentation des différentes sources, seules les estimations réalisées en utilisant l'approche dite « montante » sont présentées ici. Les différentes approches de quantification ainsi que les incertitudes sur ces estimations ne sont abordées que dans le chapitre suivant.

1.1 Les sources biogéniques

Les sources biogéniques regroupent toutes les sources résultant de la décomposition en milieu anaérobie (i.e., sans présence de dioxygène) de matière organique.

Certains micro-organismes unicellulaires procaryotes, appelées archéens méthanogènes (ou seulement méthanogènes) sont capables, en milieu anaérobie, de transformer de la matière organique en CH₄ par méthanogénèse, un certain type de fermentation. La fermentation est un processus métabolique par lequel un ensemble de réactions oxydantes dégradent un substrat organique (généralement des glucides mais pas nécessairement) pour en tirer de l'énergie. Les produits de cette dégradation sont multiples (alcools, gaz, acides) et dépendent du type de fermentation.

Les micro-organismes responsables de la méthanogénèse furent considérés jusqu'en 1977, à tort, comme des bactéries. Ils appartiennent en fait à une autre classification phylogénétique : les archéens, capables d'obtenir de l'énergie uniquement par méthanogénèse ([Thauer, 1998](#)). Dans un premier temps, le glucose de la matière organique est transformé soit en acétate, CO₂ et H₂, soit en acétate, formate et H₂ par des bactéries anaérobies. Ces produits sont ensuite convertis en CH₄ par les archéens méthanogènes pour en tirer de l'énergie. Deux grandes voies de méthanogénèse ont été identifiées. La première, appelée

« voie hydrogénophile », utilise le couple H_2/CO_2 pour produire du H_2O et du CH_4 . La deuxième, dite « acétoclastique », dégrade l'acétate en CO_2 et CH_4 .

Ces milieux anaérobies propices au développement des archéens méthanogènes sont rencontrés dans les zones humides (rizières, tourbières, sources d'eau chaude d'origine volcanique, marais, marécages...), dans les tubes digestifs de certains animaux (ruminants, termites et en petite quantité chez les mammifères), dans les couches sédimentaires du fond océanique mais aussi dans les stations d'épuration et les décharges.

1.1.1 Les zones humides

Le CH_4 provenant des zones humides est un exemple de CH_4 biogénique d'origine naturelle. Ces écosystèmes, constitués de surfaces inondées et de végétation adaptée (marais, marécages, plaine d'inondation forestées ou non), ou de sols saturés d'eau (tourbières) favorisent le développement de zones anoxiques et permettent aux archéens méthanogènes de se développer. Le CH_4 produit par ces archéens rejoint l'atmosphère par diffusion, bullage ou via les plantes se développant dans ces écosystèmes. Le flux de CH_4 est toutefois limité par l'oxydation de bactéries méthanotrophes (voir section 2.2, page 27). Chaque type d'écosystème possède ses propres caractéristiques et émet une quantité variable de CH_4 qui dépend principalement de la quantité de matière organique à disposition, du niveau d'eau, mais aussi de la température et du pH. Les émissions des zones humides sur la période 2008-2017 sont estimées à 149 [102-182] $TgCH_4 \cdot an^{-1}$, soit environ 20 % des émissions totales de CH_4 .

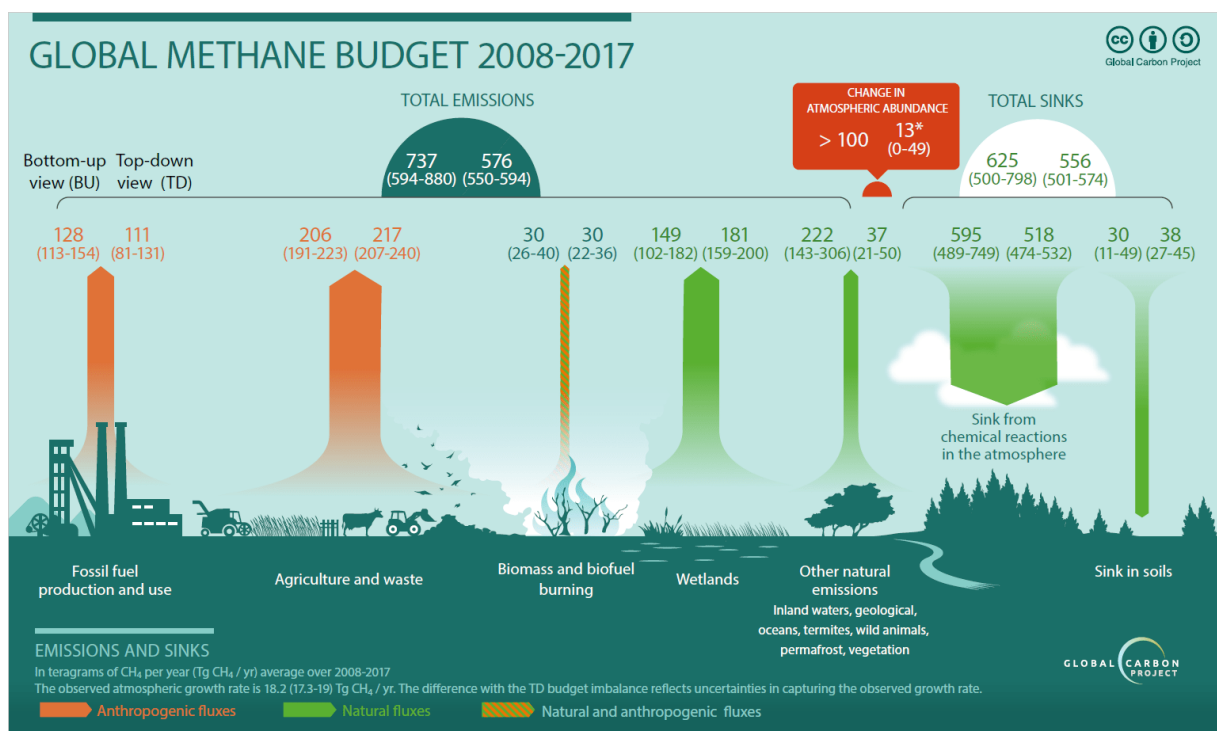


FIGURE II.1 – Estimations des moyennes annuelles des puits et des émissions mondiales de CH_4 pour la période 2008-2017 d'après Saunois et al. (2020). Les flèches oranges indiquent les émissions d'origine anthropique et les flèches vertes indiquent les émissions et les puits d'origine naturelle. Les valeurs moyennes estimées par approches montante et descendante (voir section 1 du chapitre III pour plus de détails, page 30) sont fournies côte à côte pour chaque puits et catégorie d'émission. Leurs incertitudes (minimum-maximum) sont aussi données en dessous des valeurs moyennes.

1.1.2 La culture du riz

La majorité du riz dans le monde est cultivé dans des zones inondées, appelées rizières (Liesack et al., 2000), dans lesquelles la présence de matière organique mène à la formation de CH₄. Les émissions de CH₄ provenant des rizières sont majoritairement localisées en Asie, contribuant à environ 94 % des émissions mondiales de cette catégorie (Zhang et al., 2016). À l'inverse des zones inondées naturelles, les rizières sont une conséquence de l'aménagement du sol dans un but agricole, catégorisant cette source comme anthropique. Les émissions associées à la culture du riz sur la période 2008-2017 sont estimées à 30 [25-38] TgCH₄·an⁻¹, soit environ 4 % des émissions totales de CH₄.

1.1.3 Les déchets

Du fait de l'accumulation de matière organique solide dans les décharges contrôlées ou non-contrôlées des conditions anaérobies peuvent se créer au fil du temps, laissant la place à un environnement propice à la production de CH₄. La quantité de CH₄ produite dépend du pH, de l'humidité et de la température de la matière. La nourriture, les feuilles et les déchets de jardinage fermentent facilement, tandis que le bois et les résidus de bois prennent plus de temps (USEPA, 2010).

Le traitement des eaux usées favorise aussi la production de CH₄ puisque, de manière similaire aux zones humides, de la matière organique se retrouve sous l'eau, en conditions anaérobies. La quantité de CH₄ produite dépend donc de la quantité de matière organique présente dans l'eau (André et al., 2014). Le développement rapide de certains pays dans le monde, principalement en Asie et en Afrique, contribuent à l'augmentation des émissions de CH₄ dues aux déchets.

Les émissions associées aux décharges et aux eaux usées sur la période 2008-2017 sont estimées à 65 [60-69] TgCH₄·an⁻¹, soit environ 9 % des émissions totales de CH₄.

1.1.4 Le bétail

La fermentation entérique

La fermentation entérique décrit le processus de formation du CH₄ au sein du tube digestif de certains animaux. En particulier, les ruminants sont capables de créer de grandes quantités de CH₄ par fermentation entérique. Un ruminant est un mammifère dont le tube digestif a la particularité de posséder quatre compartiments : le rumen, le réseau et le feuillet (pré-estomacs), placés en avant de la caillette, qui pourrait être vu comme l'équivalent de l'estomac d'un animal monogastrique comme l'humain. Ces milieux sont favorables à la prolifération de micro-organismes anaérobies. Ainsi, de nombreux protozoaires et bactéries anaérobies, présents dans le rumen, participent à la fermentation de la matière sèche alimentaire (Popova, 2011). Cette dégradation s'accompagne d'une production nette d'hydrogène qui est convertie par les enzymes des méthanogènes en CH₄.

Le CH₄ produit dans le rumen représente 87 % de la quantité totale et est majoritairement rejeté dans l'atmosphère par éructation (95 %). Le CH₄ produit dans le reste du tube digestif est soit rejeté par respiration (89 %) soit par flatulence (11 %) (Murray et al., 1976). Une vache laitière peut produire entre 300 et 400 g de CH₄ par jour (Bannink et al., 2011). À titre de comparaison, un humain n'émet qu'environ 150 mg de CH₄ par jour, 75 % par flatulence et 25 % par respiration (Polag and Keppler, 2019). Ce processus fait de la fermentation entérique une source majeure de CH₄, compte tenu de la population toujours grandissante de ruminants utilisée pour la production de lait ou de viande.

La gestion du fumier

Le captage, stockage, traitement et utilisation du fumier conduit à l'accumulation de matière organique et à la génération de conditions anaérobies propices à la production de CH₄. De nombreux facteurs comme le type de gestion (solides ou liquides), la température ambiante, l'humidité, l'alimentation du bétail et le temps de fermentation font varier la quantité de CH₄ émise.

Les émissions liées à la fermentation entérique et à la gestion du fumier sont agrégées dans les travaux de cette thèse. Ensemble, elles s'élèvent à 111 [106-116] TgCH₄·an⁻¹, soit environ 15 % des émissions totales de CH₄. Selon la *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), environ 10 % des émissions sont attribuables aux déchets agricoles et le reste à la fermentation entérique.

1.1.5 Les termites

Les termites sont un infra-ordre d'insectes (Isoptera), que l'on trouve principalement dans les latitudes tropicales et subtropicales (Abe et al., 2000). La production de CH₄ chez les termites est due à la fermentation anaérobie des différents constituants de la matière végétale (cellulose, hémicelluloses, lignine...) qui constitue leur alimentation. Cette dégradation anaérobie s'effectue dans l'intestin postérieur de la termite, plus particulièrement dans la parise, qui est un milieu anaérobie. Au niveau de cette parise se trouve une microflore fermentaire abondante et diversifiée, dont des archéens méthanogènes. Même si la production de CH₄ d'une seule termite est largement négligeable, on ne peut négliger celle de toute la population de termites à travers le monde (Rouland, 2012). Les émissions associées aux termites sur la période 2008-2017 sont estimées à 9 [3-15] TgCH₄·an⁻¹, soit environ 1 % des émissions totales de CH₄.

1.1.6 Les eaux douces

Les eaux douces (lacs, étangs, bassins, ruisseaux et rivières) contribuent aussi au rejet de CH₄ dans l'atmosphère, bien que les estimations actuelles de ces émissions soient très incertaines. Les processus impliqués dans la production, le transport et la consommation du CH₄ avant d'atteindre l'atmosphère varient fortement selon le type d'eau douce étudié (Rosentreter et al., 2021). En particulier, les voies de transport (diffusion, ébullition, médiation par plante), les interfaces physiques (eau-atmosphère, sédiment-atmosphère) et les échelles temporelles et spatiales impliquées contribuent fortement à la variété des données prélevées. Les grandes incertitudes proviennent également de la grande variété de typologie et d'échelle des systèmes d'eau douce, et de la difficulté à distinguer précisément les types d'écosystèmes entre eux, menant à des erreurs de « double comptabilisation » d'émissions.

Les émissions associées aux eaux douces sur la période 2008-2017 sont ainsi estimées à 159 [117-212] TgCH₄·an⁻¹, soit environ 22 % des émissions totales de CH₄. Ces estimations basées sur des extrapolations de données nécessairement partielles de zones émettrices conduisent probablement à une surestimation des émissions (Saunio et al., 2016, 2020). Des estimations basées sur les observations atmosphériques (voir section 1.2 du chapitre III, page 30) conduisent à des valeurs bien plus basses (20-30 TgCH₄·an⁻¹).

1.1.7 Le permafrost

Dans les hautes latitudes du globe, les conditions de température permettent de maintenir une partie du sol gelé tout au long de l'année. La surface de ce sol gelé, appelé « permafrost », est estimée à plus de 1 million de km² et la quantité de carbone présente dans ces sols à environ 1700 Pg (1 petagramme = 10¹⁵ grammes) (Schuur et al., 2015). Entre la surface et 3 mètres de profondeur, l'estimation est de 1035 ± 150 Pg de carbone (Hugelius et al., 2014). Le réchauffement climatique provoque la hausse rapide des températures à l'échelle mondiale, en particulier dans les régions polaires où le permafrost est localisé. La matière organique alors libérée est susceptible d'être utilisée par des micro-organismes, dont les méthanogènes, et de produire du CH₄. Cependant, les émissions associées au permafrost sont estimées à 1 [0-1] TgCH₄·an⁻¹ sur la période 2008-2017. Elles sont donc très faibles en comparaison avec d'autres sources.

1.2 Les sources thermogéniques

Lors de l'enfouissement de couches sédimentaires induit par le mouvement des plaques constituant la lithosphère terrestre, de la matière organique peut se retrouver piégée dans la croûte terrestre. En début de

sédimentation, cette matière morte est en premier lieu transformée par des bactéries en un composé solide appelé kérogène. A mesure que le kérogène s'enfouit plus profondément, la température et la pression augmentent. Ces conditions favorisent une nouvelle forme de dégradation : la pyrolyse. De nouveaux produits apparaissent, parmi lesquels les différents types de charbon, les hydrocarbures liquides (pétrole) et le gaz naturel qui est composé à 90-95 % de CH_4 . Une température plus élevée et un temps plus long de pyrolyse augmentent la fraction de gaz naturel produit. Ce processus s'étale sur plusieurs millions d'années. Le CH_4 ainsi produit peut s'échapper par des failles géologiques ou lors de l'extraction, le transport et l'utilisation des combustibles fossiles à des fins énergétiques (Tissot and Welte, 1978).

1.2.1 Gaz naturel, pétrole et charbon

Pendant l'exploitation minière du charbon, le CH_4 (aussi appelé grisou) est émis principalement par les puits de ventilation, par lesquels de grands volumes d'air sont pompés hors des mines pour des raisons de sécurité. Ces puits de ventilation permettent en effet de conserver un rapport de mélange du CH_4 dans l'atmosphère en dessous de 0.5 % afin d'éviter une inflammation accidentelle de l'air (explosion) et de garantir un apport d'air frais. Dans les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), le CH_4 ainsi prélevé est souvent ré-utilisé comme combustible. Cependant, dans de nombreux autres pays, il est encore simplement rejeté dans l'atmosphère. Des fuites se produisent aussi lors du traitement et du transport du charbon extrait (Saunois et al., 2020).

Des émissions fugitives ou planifiées de CH_4 peuvent arriver pendant le forage des puits dans les gisements de gaz naturel, l'extraction, le transport, le stockage, la distribution du gaz, la maintenance des réseaux ou même l'utilisation finale (Lamb et al., 2015). Pendant l'extraction du pétrole, du gaz naturel est torché (*flaring* en anglais) ou récupéré pour éviter les surpressions dans les réseaux d'extraction. Cependant, il est encore courant que le gaz naturel soit simplement rejeté sans être torché (*venting* en anglais). De plus, pendant le transport du pétrole, des émissions fugitives peuvent se produire dans les pétroliers, les camions-citernes et les gazoducs, attribuables à la corrosion et aux défauts de fabrication et de soudage. Les émissions liées à l'extraction de combustibles fossiles sur la période 2008-2017 sont estimées à 128 [113-154] $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$, soit environ 17 % des émissions totales de CH_4 .

1.2.2 Sources géologiques

Du CH_4 , produit dans la croûte terrestre, migre naturellement vers l'atmosphère à travers des failles géologiques. Ces sources peuvent être réparties en cinq catégories : les suintements de gaz et de pétrole, les volcans de boue, les micro-infiltrations diffuses, les manifestations géothermiques comme les volcans et les infiltrations sous-marines. Les quatre premières sont des sources terrestres tandis que la dernière est océanique (Etiopie et al., 2019). Tandis que les émissions liées aux sources géologiques terrestres sont estimées à 38 [13-53] $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$ (environ 5 % du total), celles liées aux sources géologiques océaniques sont estimées à 7 $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$ [5-12] (environ 1 % du total). Ces estimations ont été largement discutées ces dernières années, notamment via l'analyse de données paléoclimatiques qui a conduit à une révision à la baisse de cette source, en-dessous de 15.4 $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$ (Petrenko et al., 2017).

1.2.3 Hydrates de méthane

De grandes quantités de gaz naturel, composé principalement de CH_4 , peuvent se trouver dans les sédiments sous la forme d'hydrates de gaz. Ces composés sont solides, formés de cages rigides de molécules d'eau qui emprisonnent les molécules de gaz. Des sédiments contenant ces hydrates de gaz peuvent se former sous des conditions de température et de pression que l'on retrouve dans les régions recouvertes de permafrost et sous la mer, près des bordures continentales. La quantité totale de CH_4 contenue dans les hydrates de CH_4 est grande mais incertaine, les estimations allant de centaines à des milliers de pétagrammes de CH_4 (Klauda and Sandler, 2005; Wallmann et al., 2012). Du CH_4 peut ainsi s'échapper occasionnellement de ces hydrates de CH_4 . À l'échelle mondiale, les émissions estimées sont cependant largement négligeables (moins de 1 $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$).

1.3 Les sources pyrogéniques

Les sources pyrogéniques sont liées au processus de combustion incomplète de matière organique. Elles regroupent les feux de tourbières, de forêts, de savanes, de prairies ainsi que la combustion de biocarburants et de déchets agricoles (Levine, 1994; Saunois et al., 2020).

1.3.1 La combustion de biomasse

La combustion de biomasse fait intervenir différents processus physiques et chimiques et est généralement divisée en trois phases : l'allumage, la combustion vive et la combustion lente (respectivement *ignition*, *flaming* et *smoldering* en anglais). Pendant la phase d'allumage, des petits éléments de végétation tels que les feuilles, les épines ou les brindilles sont directement allumés par la biomasse déjà en feu et présente autour. Les plus gros éléments, comme les branches, subissent un forçage radiatif provoquant, à terme, la combustion. La durée de la phase d'allumage dépend fortement des propriétés du combustible, telles que sa teneur en eau, sa densité et sa taille (Levine, 1994). Puisque l'évaporation de la vapeur d'eau conserve efficacement des températures relativement basses et permet d'évacuer la chaleur, la plupart de l'eau doit nécessairement être dégazée hors du combustible avant qu'il ne puisse s'enflammer. Pendant cette phase de réchauffement initiale, le bois est craqué en centaines de différents produits solides (principalement du charbon) et gazeux. De grandes quantités de COV sont notamment libérées.

Une fois que le combustible est suffisamment sec, la combustion peut passer de la phase d'allumage à la phase de combustion vive pendant laquelle les produits gazeux créés lors de la phase d'allumage vont réagir avec le dioxygène (O_2) de l'air. Les principaux produits de cette dernière sont du CO_2 et de la vapeur d'eau. Cette phase nécessite une concentration de O_2 dans l'air d'au moins 10 %. La phase de combustion lente, elle, est caractérisée par une combustion sans flamme (oxydation en phase solide). Le composé principalement émis à ce stade est le CO mais d'autres composés tels que le CH_4 , les hydrocarbures non-méthaniques (NMHCs) et le carbone particulaire sont aussi émis en moindre quantité. À noter que les deux phases de combustion peuvent être éventuellement mélangées. Selon les données de Lobert et al. (1991), le CH_4 est formé à 27 % durant la phase de combustion vive et à 73 % durant la phase de combustion lente. De plus, le rapport d'émission du CH_4 défini comme le rapport des émissions du CH_4 sur celles de CO_2 varie entre 0.1 % à 1 % suivant le type de combustion.

Pour les feux de forêts, la phase de combustion vive dure généralement moins d'une heure tandis que la phase de combustion lente peut durer un peu plus d'un jour selon le type de combustible, sa teneur en eau, la vitesse du vent, la typographie et d'autres paramètres encore. Pour les prairies, les savanes et les déchets agricoles, la phase de combustion vive dure seulement quelques minutes tandis que la combustion lente dure jusqu'à une heure (Lobert et al., 1991).

Les émissions générées par la combustion de biomasse et de déchets agricoles sur la période 2008-2017 sont estimées à 17 [14-26] $TgCH_4 \cdot an^{-1}$, soit environ 2.5 % des émissions totales de CH_4 .

1.3.2 La combustion de biocarburants

Des biocarburants produits à partir de biomasse sont utilisés pour produire de l'énergie principalement dans le secteur résidentiel. Il est estimé que plus de deux milliards de personnes dans le monde, principalement dans les pays en voie de développement, utilisent du bois, du charbon, des déchets agricoles ou du fumier animal pour la cuisine ou le chauffage (André et al., 2014). Les émissions générées par ce type de combustion sont estimées à 12 [10-14] $TgCH_4 \cdot an^{-1}$, soit environ 2 % des émissions totales de CH_4 .

2 Les puits de méthane

Un puits, à l'opposé d'une source, est un processus par lequel le CH₄ est retiré de l'atmosphère. Le CH₄ étant une molécule, un puits décompose le CH₄ en ses différents atomes constituants et reforme d'autres produits à partir de ceux-ci (e.g., CO et CO₂). Le CH₄ atmosphérique est oxydé soit par des radicaux libres dans l'atmosphère soit par des organismes méthanotrophes présents dans le sol.

Afin de faciliter la compréhension, la figure II.2, page 25, fournit une représentation schématique de certaines interactions entre les différentes espèces chimiques introduites dans ce chapitre et le chapitre I. Toutes les interactions ne sont cependant pas représentées afin de garantir la lisibilité du schéma.

2.1 L'oxydation par des radicaux libres

Les radicaux libres sont des atomes, molécules ou ions qui possèdent au moins un électron non apparié. La présence de cet électron fait de ce radical une espèce hautement réactive. On les identifie généralement en les faisant suivre du symbole •. Trois radicaux réagissent avec le CH₄ dans l'atmosphère : le radical hydroxyle (OH•), le radical chlore (Cl•) et l'oxygène atomique (O(¹D)•). En modélisant les réactions chimiques avec les radicaux par des réactions bimoléculaires, l'intensité du puits dépend de la concentration des espèces en jeu suivant la relation suivante :

$$P_A = -k_A \times [A] \times [\text{CH}_4] \quad (\text{II.2})$$

[A] est ici la concentration dans l'atmosphère de l'espèce A réagissant avec le CH₄ en molécules·cm⁻³·s⁻¹ (ou plus simplement molec·cm⁻³·s⁻¹). P_A est l'intensité du puits de CH₄ par l'espèce A molec·cm⁻³, qui peut être aussi convertie en Tg·an⁻¹. k est la constante de réaction en cm³·molec⁻¹·s⁻¹. [CH₄] est la concentration de CH₄ en molec·cm⁻³. Pour plus de lisibilité, nous omettons les symboles • dans la suite du manuscrit.

Le temps de vie du CH₄ dans l'atmosphère relatif au puits chimique, noté τ_c, est défini comme le rapport de la quantité totale de CH₄ sur le puits total chimique P_{total} = P_{OH} + P_{O1D} + P_{Cl}. Il est donc égal à :

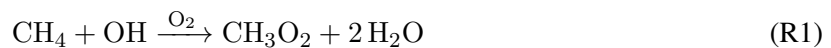
$$\tau_c = \frac{1}{k_{\text{OH}}[\text{OH}] + k_{\text{O1D}}[\text{O}(\text{1D})] + k_{\text{Cl}}[\text{Cl}]} \quad (\text{II.3})$$

Le temps de vie fournit un ordre de grandeur du temps nécessaire à la disparition de l'ensemble du CH₄ présent dans l'atmosphère par réaction chimique avec les radicaux (voir une définition mathématique dans l'annexe B, page 197). Le temps de vie du CH₄ relatif au puits chimique est d'environ 10 ans (Saunois et al., 2020; Kirschke et al., 2013).

Les puits par réaction chimique entre le CH₄ et les radicaux libres représentent environ 94 % du puits total de CH₄ (Saunois et al., 2020; Kirschke et al., 2013). Le reste est dû à l'oxydation du CH₄ par les organismes méthanotrophes présents dans le sol.

2.1.1 Le radical hydroxyle OH

OH est responsable de la destruction de nombreuses espèces chimiques dans l'atmosphère de par son grand pouvoir oxydant (Levy, 1971; Prather and Spivakovsky, 1990; Crutzen and Zimmermann, 1991; Singh et al., 1995). En particulier, OH est responsable d'environ 90 % du puits total de CH₄ (Saunois et al., 2020; Kirschke et al., 2013) par le biais de la réaction R1. Le puits par OH est donc le puits majoritaire de CH₄.



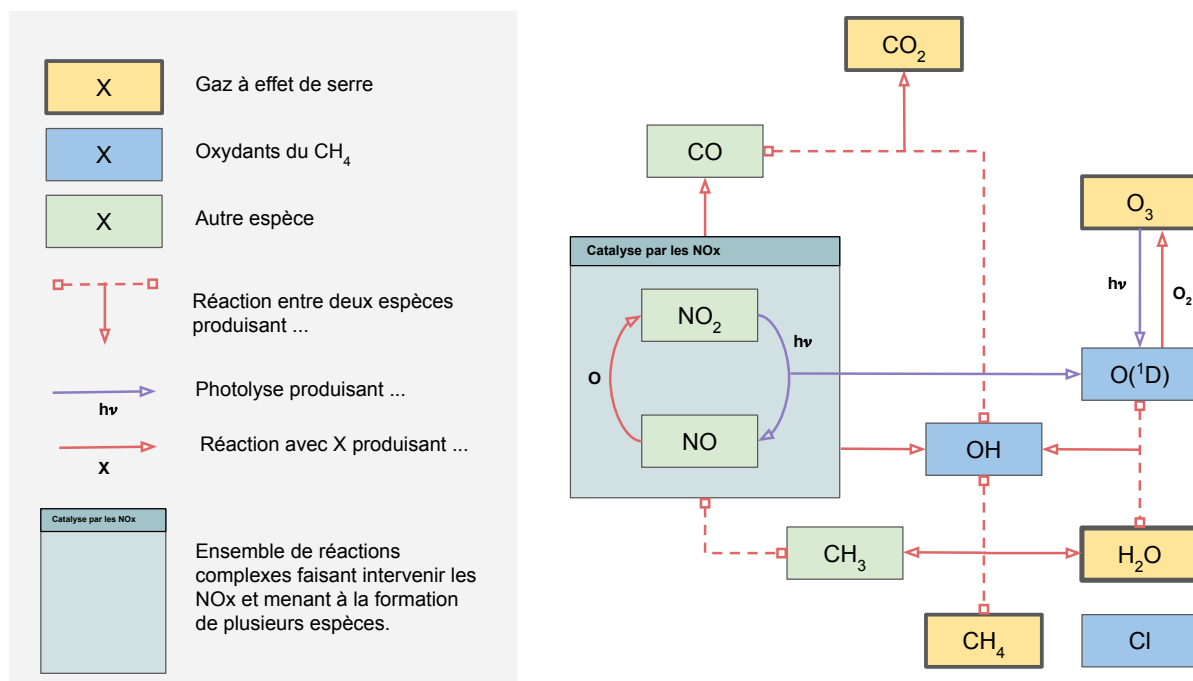
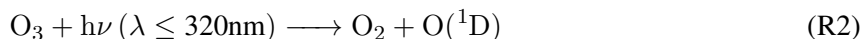


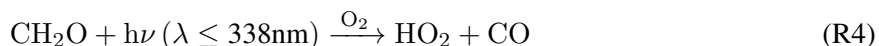
FIGURE II.2 – Schéma des interactions chimiques entre le CH₄ et d’autres espèces chimiques introduites dans le chapitre I et le chapitre II. Toutes les interactions ne sont cependant pas représentées afin de garantir la lisibilité du schéma. En particulier, les interactions entre CH₄ et O(¹D) ainsi qu’entre CH₄ et Cl ne sont pas indiquées.

La concentration troposphérique moyenne de OH est de $11.3 \pm 1.3 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Zhao et al., 2019). Ce radical résulte principalement de la réaction entre l’oxygène atomique (O(¹D)), issu de la photodissociation de O₃, et la vapeur d’eau atmosphérique (voir réactions R2 et R3). Cette suite de réactions produit environ 46 % du radical OH dans l’atmosphère.



Par ailleurs, le radical OH est aussi formé grâce au formaldéhyde (CH₂O) qui, en étant photolysé, entraîne la formation d’un atome de CO et d’un radical hydroperoxyde (HO₂) (voir réaction R4). Ce dernier peut alors réagir avec NO pour du NO₂ et un radical OH (voir réaction R5). Cette réaction, appelée mécanisme de recyclage de OH par les NO_x produit 30 % des radicaux OH (Lelieveld et al., 2016; Zhao et al., 2020a).

Si les concentrations de NO sont faibles (e.g., dans la couche limite marine ou la troposphère libre loin des sources de NO_x), HO₂ peut aussi réagir avec O₃ pour former un radical OH (voir réaction R6), représentant environ 13 % de la production totale de OH (Lelieveld et al., 2002; Zhao et al., 2020a). C’est le mécanisme de recyclage de OH par la famille chimique Ox = O + O₃.



Les niveaux d’OH sont donc fortement dépendant des concentrations de NO_x, d’Ox, des flux radiatifs d’UV et de la concentration en vapeur d’eau (Lelieveld et al., 2002). Par ailleurs, OH est principalement

détruit en réagissant avec le monoxyde de carbone (39 %), le méthane (15 %) et le formaldéhyde (6 %) (Lelieveld et al., 2002).

En raison de sa forte réactivité dans l'atmosphère, le radical OH a une courte durée de vie (1-2 s) (Lelieveld et al., 2016; Patra et al., 2021). La reconstruction de sa distribution spatiale et de ses variations temporelles est donc impossible en se basant uniquement sur l'observation. Par conséquent, ses caractéristiques spatio-temporelles sont estimées indirectement à l'aide de traceurs tels que le composé méthylchloroforme (CH_3CCl_3 ou MCF) (Prinn et al., 1992, 2001, 2005; Krol and Lelieveld, 2003; Montzka et al., 2000, 2011; Patra et al., 2014, 2021), le ^{14}CO (Brenninkmeijer et al., 1992; Krol et al., 2008) et, plus récemment, les niveaux de CH_2O et d'isoprène (C_5H_8) estimés par satellite (Wolfe et al., 2019; Wells et al., 2020).

Par ailleurs, des simulations réalisées à l'aide de modèles de chimie-transport (CTM pour *Chemistry-Transport Model*) ou de chimie-climat (CCMs pour *Chemistry-Climate Models*) à l'échelle mondiale sont utilisées pour estimer les concentrations moyennes, la tendance et la variabilité du radical OH en 4-D (temps, pression, latitude, longitude) (Naik et al., 2013; Voulgarakis et al., 2013; Murray et al., 2014; Dalsøren et al., 2016; Zhao et al., 2019; Stevenson et al., 2020). Toutefois, aux niveaux de complexité des schémas chimiques, les incertitudes sur les émissions de précurseurs peuvent introduire des biais dans les OH simulés (Gaubert et al., 2017; Lelieveld et al., 2018; Wolfe et al., 2019; Nguyen et al., 2020). De plus, les modèles 3-D produisent des variations qui ne sont pas en accord avec certaines estimations indirectes (He et al., 2020; Stevenson et al., 2020; Rigby et al., 2017; Turner et al., 2017).

Le choix du champ de concentrations de OH utilisé dans les simulations du CH_4 atmosphérique, en raison de l'importance du puits associé à ce radical, a une grande influence sur les résultats de ces simulations. Les incertitudes sur ces champs se répercutent ainsi sur les distributions spatio-temporelles des concentrations de CH_4 simulées (Zhao et al., 2019, 2020b,a). Même si ces incertitudes ne sont pas l'objet du présent travail de thèse, elles restent très importantes pour l'estimation du bilan de CH_4 à l'échelle mondiale et nécessitent de réaliser des tests de sensibilité.

2.1.2 L'oxygène atomique $\text{O}(^1\text{D})$

L'atome d'oxygène possède 8 électrons orbitant autour de son noyau et sa configuration électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^4$. La couche 2p n'étant que partiellement remplie, il existe plusieurs manières d'y répartir les électrons. Dans l'état fondamental de l'atome d'oxygène, deux électrons sont non-appariés (bi-radical) : cet état est appelé état ^3P (« triplet P »). Il existe aussi deux états excités avec des multiplicités de spin égales (de valeur 1) mais des moments angulaires de spin différents : l'état ^1D (« singlet D ») et l'état ^1S (« singlet S »). L'oxygène atomique $\text{O}(^1\text{D})$ est plus enclin à réagir avec des molécules n'ayant aucun électron non-apparié puisque qu'il présente une couche 2p vide.

$\text{O}(^1\text{D})$ est ainsi capable de réagir avec CH_4 (Basco and Norrish, 1961; Lin and DeMore, 1973) par le biais de la réaction R7.



La principale source de ce radical est la photolyse de l'ozone dans la haute atmosphère par des photons de haute énergie (voir réaction R2, page 25). $\text{O}(^1\text{D})$ est présent en très petites quantités dans l'atmosphère du fait de ses collisions avec les constituants principaux de l'atmosphère (N_2 , O_2 , Ar), qui le font passer de son état excité à son état fondamental (^3P) à un rythme très rapide.

Il est estimé que le puits de CH_4 par $\text{O}(^1\text{D})$ représente 20-40 % (McCarthy et al., 2003; Rice et al., 2003) du puits stratosphérique. Ce dernier étant estimé à 31 [12-37] $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$ (Saunois et al., 2020), le puits par $\text{O}(^1\text{D})$ représenterait donc 2.4-14.8 $\text{TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$ ou 0.5-2.5 % du puits total de CH_4 .

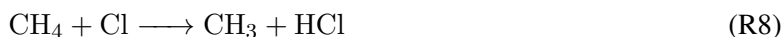
2.1.3 Le chlore atomique Cl

Le radical chlore ou chlore atomique (Cl) est une espèce hautement réactive. Il est présent à la fois dans la troposphère et la stratosphère, bien que l'origine ne soit pas la même selon la couche atmosphérique considérée. Dans la troposphère, ce radical est majoritairement produit à partir des aérosols de sel de mer et des émissions de composés organochlorés issus de l'océan et des feux de biomasse (Lobert et al., 1991; Hossaini et al., 2016; Wang et al., 2019). Le composé chloré inorganique présent en plus grande quantité dans l'atmosphère est le chlorure d'hydrogène (HCl), qui est rapidement éliminé de l'atmosphère par dépôt humide. Cependant, en étant oxydé par OH, il devient aussi une source de radicaux Cl. Un cycle rapide a lieu entre HCl, les radicaux Cl, ainsi que d'autres gaz chlorés, et se termine par la régénération de HCl.

HCl n'est pas responsable des concentrations élevées de radicaux Cl qui sont détectées dans la stratosphère du fait de son élimination rapide dans la troposphère. La majorité des radicaux Cl qui y sont présents proviennent d'espèces chlorées possédant des temps de vie très longs leur permettant d'être transportées de la surface vers la stratosphère sans être détruites. Les composés organochlorés artificiels tels que les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), ainsi que le méthylchloroforme (CH₃CCl₃) et le tétrachlorure de carbone (CCl₄), représentent ainsi environ 80 % de la source totale de Cl dans la stratosphère (Nassar et al., 2006; Von Clarmann, 2013). Le reste (~ 15-20 %) provient du chlorométhane (CH₃Cl), qui est en grande partie d'origine naturelle. L'importance du radical Cl dans la chimie atmosphérique se fit connaître dans les années 70 lorsque la capacité des CFC à catalyser la destruction de l'ozone dans la stratosphère fut découverte (Molina and Rowland, 1974).

Les CFCs et HCFs présents actuellement et majoritairement dans la stratosphère sont les CFC-11, CFC-12, CFC-113 et HCFC-22. Ces composés libèrent des radicaux Cl dans la stratosphère et la mésosphère par oxydation ou photolyse. Depuis que le Protocole de Montréal a été adopté en 1987 (et amendé régulièrement depuis) dans le but de protéger la couche d'ozone, les émissions de CFC et HCFC ont grandement diminué (Bernath and Fernando, 2018).

CH₄ réagit avec Cl par le biais de la réaction R8.



Le puits de CH₄ par Cl est difficile à quantifier et reste l'objet d'études approfondies. Dans la stratosphère, ce puits représenterait environ 20-35 % du puits stratosphérique (McCarthy et al., 2003; Rice et al., 2003), soit environ 0.5-2 % du puits total (Kirschke et al., 2013). Dans la troposphère, les études s'étant penchées sur son estimation sont relativement récentes. Allan et al. (2007) ont estimé ce puits à environ 5 % du puits total de CH₄. Plus récemment, Hossaini et al. (2016), Sherwen et al. (2016), Wang et al. (2019) et Wang et al. (2021) ont réalisé des développements importants dans la modélisation de la chimie troposphérique et ont obtenu respectivement des oxydations de 2.5 %, 2%, 1% et 0.8 % avec des concentrations troposphériques moyennes entre 620 et 1300 molec·cm⁻³. Par ailleurs, Gromov et al. (2018) ont suggéré que les valeurs de Allan et al. (2007) et Hossaini et al. (2016), qui obtiennent des oxydations supérieures à 2.5 %, étaient surestimées, faisant des estimations de Sherwen et al. (2016), Wang et al. (2019) et Wang et al. (2021) les plus cohérentes et robustes à ce jour.

Bien que son impact sur les concentrations de CH₄ atmosphérique soit limité, le puits par Cl a un effet non négligeable sur les rapports isotopiques du CH₄ (voir section 2.2 du chapitre III, page 33), qui sont au cœur de ce travail de thèse. Du fait de cette influence, ce puits fait l'objet du chapitre VI de ce manuscrit.

2.2 L'oxydation par le sol

Le CH₄ peut être oxydé à la surface, en milieu aérobie, par des organismes méthanotrophes présents dans le sol. Il est transformé en CO₂ via des intermédiaires tels que le méthanol, le formaldéhyde et le formate. Les organismes méthanotrophes tirent de l'énergie de ce chemin d'oxydation et utilisent le for-

maldéhyde comme source unique de carbone pour leur développement (Topp and Pattey, 1997). L'activité de ces organismes, et donc le rythme d'oxydation du CH₄ par le sol, est contrôlée par un certain nombre de facteurs environnementaux tels que la température, l'humidité du sol, la teneur en azote, la teneur en matière organique et le pH (Ridgwell et al., 1999; Zhuang et al., 2013). Ce puits varie entre 11 et 49 TgCH₄·an⁻¹ suivant les études. Saunois et al. (2020) rapportent une valeur médiane de 30 TgCH₄·an⁻¹, représentant environ 6 % du puits total de CH₄ (Curry, 2007; Dutaur and Verchot, 2007; Riley et al., 2011; Zhuang et al., 2013; Kirschke et al., 2013; Tian et al., 2010, 2015, 2016).

Conclusion du chapitre

Le cycle biogéochimique du CH₄ est complexe car il fait intervenir de nombreuses sources différentes par leur nature (biogénique, thermogénique, pyrogénique) et par leur origine (anthropique ou naturelle) ainsi que de nombreux puits, soit par réaction chimique avec des radicaux libres (OH, O¹D et Cl), soit par des organismes méthanotrophes présents dans le sol. L'étude de ces sources et puits est cruciale pour expliquer les variations de la distribution spatio-temporelle passée des concentrations atmosphériques de CH₄ et anticiper ses changements futurs. Cette compréhension est le sujet de nombreuses études qui cherchent à quantifier avec le plus de précision possible l'ensemble des sources et des puits de CH₄ ainsi que leurs variations (inter-annuelles et tendances).

Deux approches existent pour quantifier les sources et les puits de CH₄, produisant des résultats sensiblement différents (voir figure II.1, page 19). Les estimations fournies dans ce chapitre pour chaque source et puits correspondent à la moyenne des estimations issues de l'approche dite « montante ». Les incertitudes sur ces estimations, qui sont importantes, n'ont toutefois pas été détaillées afin de simplifier les présentations. Une autre approche, dite « descendante », existe pour quantifier ces sources à l'aide de la modélisation du transport et de la chimie atmosphérique ainsi que des observations de concentrations atmosphériques de CH₄. Cependant, il existe aussi de fortes incertitudes sur les estimations issues de cette approche. Les deux approches, les différences entre elles, leurs incertitudes respectives, ainsi que les méthodes utilisées dans cette thèse pour les améliorer sont détaillées dans le chapitre suivant.

Estimer le budget du méthane : approches classiques et intérêts des isotopologues

Sommaire

1	La quantification du bilan de méthane	30
1.1	Approche montante	30
1.2	Approche descendante	30
1.3	Liens et incertitudes	31
2	Les isotopologues du méthane : caractéristiques et intérêts	32
2.1	Définition et présentation des différents isotopologues du méthane	32
2.2	Le fractionnement isotopique d'un puits	33
2.3	La signature isotopique d'une source	34
2.4	Les variations temporelles des signaux isotopiques atmosphériques	36
2.4.1	Équation d'évolution temporelle du rapport isotopique atmosphérique	36
2.4.2	Observation de l'évolution temporelle des signaux isotopiques	37
3	L'utilisation des observations isotopiques au cœur des objectifs de cette thèse	38
3.1	La contrainte isotopique	38
3.2	Plan de thèse	39

“Think of the solution, not the problem”

— Terry Goodkind, *The Sword of Truth*

COMPRENDRE LE CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE DU CH₄ suppose de quantifier les sources et les puits qui sont impliqués dans ce cycle. Deux types d’approches existent pour estimer les sources de CH₄ à l’échelle mondiale : l’approche dite « montante » (*bottom-up*) et l’approche dite « descendante » (*top-down*). Les estimations moyennes issues l’approche montante ont été introduites dans le chapitre précédent, sans toutefois définir précisément les caractéristiques de cette approche et détailler ses incertitudes. Nous introduisons donc dans la section 1 les deux approches utilisées pour estimer le bilan de CH₄ ainsi que les liens entre celles-ci et leurs incertitudes respectives. Dans la section 2, nous introduisons les notions relatives aux isotopes du CH₄ et expliquons l’intérêt des observations isotopiques pour améliorer les estimations des sources de CH₄. La section 3 décrit finalement l’objectif de cette thèse ainsi que les travaux effectués.

1 La quantification du bilan de méthane

1.1 Approche montante

Dans le cas des sources, l’approche montante regroupe plusieurs méthodes visant à estimer indépendamment les sources de différentes catégories d’émissions en essayant de représenter ou d’observer le processus d’émission et de l’agréger jusqu’à l’échelle planétaire :

- Une première méthode consiste à étudier les processus responsables de la formation du CH₄ de manière à pouvoir les modéliser et d’en déduire un flux d’émission, par exemple à l’aide de modèles numériques de surface continentale qui sont capables de décrire les échanges d’eau et d’énergie entre la biosphère et l’atmosphère, ainsi que le cycle du carbone. C’est une des méthodes utilisées pour estimer les émissions des zones humides (Poulter et al., 2017) ou la combustion de biomasse (van der Werf et al., 2017). Ces méthodes sont souvent améliorées en intégrant des données issues de satellites, qui possèdent une couverture spatiale très importante, afin de contraindre les modèles et d’améliorer leurs estimations. C’est le cas par exemple pour la combustion de biomasse (van der Werf et al., 2017)
- Une deuxième méthode consiste à agréger des données sur la démographie, les caractéristiques sociaux-économiques et les facteurs d’émissions associés à un pays ou à une région pour en déduire des émissions (Janssens-Maenhout et al., 2019; Hoesly et al., 2018; Höglund-Isaksson, 2012; USEPA, 2012; Tubiello et al., 2013). Cette méthode est utilisée par exemple pour créer des inventaires d’émissions de l’agriculture, des déchets, des combustibles fossiles et de la combustion de biomasse et de biocarburants.
- Une dernière méthode consiste à extrapoler des observations obtenues par mesure directe des flux (Rosentreter et al., 2021; Etiope et al., 2019). Cette méthode est particulièrement utilisée pour les émissions naturelles comme les eaux douces ou les sources géologiques.

Pour les puits, l’approche montante consiste à simuler les processus responsables de la formation et de la destruction d’espèces chimiques dans l’atmosphère. Comme présenté dans la section 2.1.1 du chapitre II, page 24, des simulations sont effectuées avec des CTMs ou des CCMs afin de fournir des représentations 4-D des concentrations des différents radicaux qui réagissent avec le CH₄. Ces simulations ne sont cependant soumises à aucune contrainte apportée par des observations atmosphériques (par exemple le MCF).

1.2 Approche descendante

L’approche descendante se base sur les méthodes d’inversion atmosphérique. Les méthodes d’inversion atmosphérique sont des méthodes statistiques qui minimisent les différences entre simulations et

observations (e.g., des concentrations atmosphériques de CH₄) en ajustant les variables d'entrée d'un modèle de transport (e.g., les émissions). Des valeurs optimales des variables d'entrée, qui sont les plus à même d'expliquer les observations à notre disposition, sont ainsi estimées. Les observations généralement utilisées, dans notre cas, sont celles des concentrations atmosphériques de CH₄. D'autres peuvent cependant être utilisées, comme des mesures satellitaires de la colonne de CH₄, des observations des rapports isotopiques du CH₄, ou encore des observations d'espèces co-émises avec CH₄ telles que l'éthane (C₂H₆). Les méthodes d'inversion atmosphérique sont détaillées dans le chapitre V.

Les concentrations de OH, parmi les trois radicaux réagissant avec CH₄, sont généralement les seules à être déduites par approche descendante. La donnée la plus utilisée pour contraindre ces concentrations est l'observation atmosphérique du composé MCF (Prinn et al., 1992, 2001, 2005; Krol and Lelieveld, 2003; Montzka et al., 2000, 2011; Patra et al., 2014, 2021) mais d'autres existent, comme le ¹⁴CO (Brenninkmeijer et al., 1992; Krol et al., 2008) et, plus récemment, les niveaux de CH₂O et d'isoprène (C₅H₈) estimés par satellite (Wolfe et al., 2019; Wells et al., 2020).

1.3 Liens et incertitudes

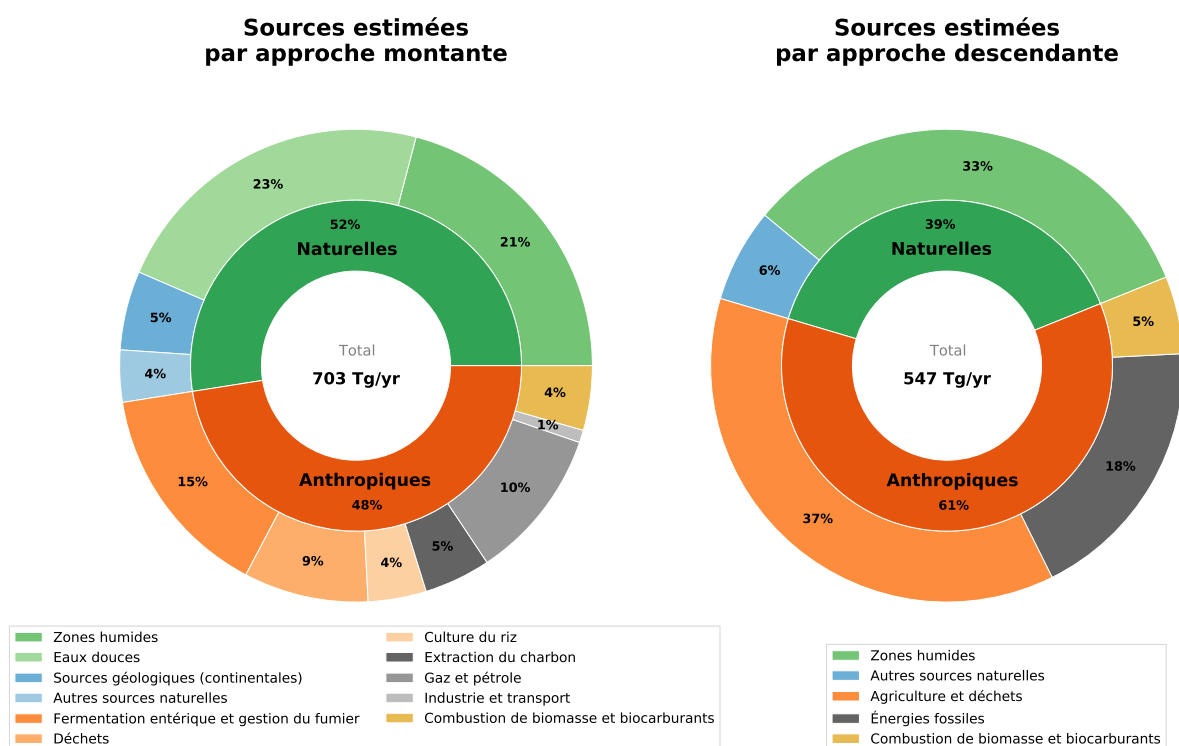


FIGURE III.1 – Répartitions par catégories des émissions mondiales estimées par Saunois et al. (2020) par approches montante et descendante pour la période 2000-2009. Chaque diagramme circulaire donne la répartition en catégories d'émissions estimée par une des deux approches. Les sources par combustion de biomasse et biocarburants ont été placées dans les sources anthropiques pour faciliter la lecture. Cependant, ces sources appartiennent à la fois aux sources naturelles et aux sources anthropiques.

Les approches montantes permettent d'estimer le CH₄ produit pour de multiples catégories d'émissions, de manière indépendante. Cependant, les émissions estimées par approche montante, quand elles sont agrégées et prescrites dans un CTM, ne sont généralement pas en accord avec les estimations des puits et les observations. À l'inverse, les approches descendantes fournissent des résultats qui sont cohérents avec les observations atmosphériques à disposition mais, par manque d'informations, peinent à différencier les catégories d'émissions entre elles et utilisent généralement la répartition estimée par les

approches montantes pour séparer les estimations obtenues. De plus, les résultats des approches descendantes sont dépendants des puits prescrits.

Pour les dernières décennies, les deux approches ont mené à des résultats différents à l'échelle mondiale. Par exemple, pour la période 2000-2009, [Kirschke et al. \(2013\)](#) ont estimé la source mondiale de CH₄ à 548 [526-569] TgCH₄·an⁻¹ avec l'approche descendante et 678 [542 - 852] TgCH₄·an⁻¹ avec l'approche montante. Plus récemment, [Saunois et al. \(2020\)](#) ont obtenu, pour la même période, un total de 547 [524 - 560] TgCH₄·an⁻¹ avec l'approche descendante et 703 [566 - 842] TgCH₄·an⁻¹ avec l'approche montante (voir figure III.1, page 31). Selon cette même étude, la différence entre les deux approches est concentrée sur les sources naturelles autres que les zones humides (e.g., eaux douces, sources géologiques, termites...). Tandis que l'approche montante suggère une valeur de 37 [21 - 50] TgCH₄·an⁻¹ pour ces sources, l'approche descendante les estime à 222 [143 - 306] TgCH₄·an⁻¹. Pour les autres sources, notamment anthropiques, les résultats sont aujourd'hui cohérents entre les deux approches à l'échelle mondiale, avec des valeurs moyennes relativement proches.

Cependant, quelque soit l'approche utilisée, les émissions estimées pour cinq grandes catégories d'émissions (agriculture et déchets, énergies fossiles, combustion de biomasse et biocarburants, zones humides et autres sources naturelles) présentent de larges incertitudes (voir figure II.1 du chapitre II, page 19). Pour ces catégories d'émissions et pour la période 2008-2017, l'approche montante conduit à des incertitudes (minimum-maximum) respectives de 16, 30, 47, 53 et 73 % et l'approche descendante à des incertitudes respectives de 15, 45, 47, 23 et 78 %.

Par ailleurs, les deux approches décrites ci-dessus sont liées : les sources et puits obtenus par approche montante sont utilisés comme premières estimations pour les approches descendantes. On parle alors d'« estimations a priori ». Les approches descendantes permettent donc de confronter les estimations obtenues par approche montante aux observations atmosphériques à disposition et de les ajuster si nécessaire. Cependant, il en résulte que les résultats des deux approches ne sont pas indépendants. Une source peu contrainte par les observations atmosphériques tendra à rester proche de sa valeur a priori dans les approches descendantes. [Schwietzke et al. \(2016\)](#), en s'émancipant de l'utilisation d'information a priori et en utilisant des données isotopiques, a suggéré que les émissions dues à l'exploitation des énergies fossiles étaient en réalité 20 à 60 % plus importantes que celles estimées par les inventaires existants.

Comme mentionné plus haut, les approches descendantes qui utilisent seulement des observations de concentrations atmosphériques de CH₄ pour contraindre les émissions de CH₄ ne peuvent efficacement séparer les différentes catégories d'émissions entre elles. Dans ce cas, seules leurs différences de distribution spatiale et de cycles saisonniers peuvent permettre de les différencier ([Bergamaschi et al., 2013, 2010](#)). De ce fait, les approches descendantes ne peuvent efficacement réduire les incertitudes sur les différentes catégories d'émissions. D'autres types d'observations sont nécessaires pour cela. Les observations isotopiques, en apportant des contraintes supplémentaires sur les différentes catégories d'émissions, peuvent résoudre ce problème et permettre de déduire des répartitions potentiellement différentes de celles estimées par les approches montantes. Les raisons pour lesquelles les isotopologues du CH₄ peuvent se révéler utiles sont explicitées dans la section suivante.

2 Les isotopologues du méthane : caractéristiques et intérêts

Les observations isotopiques peuvent se révéler utiles pour mieux contraindre le bilan de CH₄ et séparer les différentes catégories d'émissions entre elles. Nous introduisons donc ici les notions importantes à la compréhension de l'étude isotopique du CH₄.

2.1 Définition et présentation des différents isotopologues du méthane

Un isotope d'un élément chimique est un atome possédant le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent. Par exemple, le carbone-12 (¹²C), le carbone-13 (¹³C) et le carbone-14

(^{14}C) sont des isotopes du carbone. Ils sont tous composés de 6 protons mais respectivement de 12, 13 et 14 nucléons. Un isotopologue, par extension, est une molécule différant d'une autre par la présence d'un ou plusieurs isotopes. Ainsi, le terme « isotope » est utilisé uniquement en association avec une espèce chimique mono-atomique tandis que le terme « isotopologue » peut être utilisé dans tous les cas. Un isotope d'une espèce chimique est aussi un isotopologue de cette même espèce mais l'inverse est faux.

Deux éléments constituent le méthane : le carbone et l'hydrogène. Introduit dans l'exemple précédent, le carbone possède trois isotopes naturels : le ^{12}C , le ^{13}C et le ^{14}C . Le ^{12}C et le ^{13}C sont tous les deux des atomes stables, à l'opposé des atomes instables dont les concentrations décroissent naturellement dans le temps. Leur abondance respective est de 98.84-99.04 % et 0.96-1.16 % (<https://ciaaw.org/isotopic-abundances.htm>). Le ^{14}C est, au contraire, une espèce instable avec un temps de demi-vie de 5370 années. Cette caractéristique est notamment utile pour effectuer de la datation d'objets archéologiques. De la même manière, l'atome d'hydrogène possède trois isotopes naturels : l'hydrogène-1 (^1H ou protium), l'hydrogène-2 (^2H , D ou deutérium) et l'hydrogène-3 (^3H ou tritium). Les deux premiers sont stables avec des abondances respectives de 99.972-99.999 % et 0.001-0.028 %. Le troisième est instable avec un temps de demi-vie de 12.3 années.

Par conséquent, les isotopologues principaux du CH_4 sont : $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et CH_3D . En moyenne, ces éléments comptent respectivement pour 98.8 %, 1.11 % et 0.0623 % du CH_4 total (Stolper et al., 2014). Pour quantifier leurs proportions respectives dans l'atmosphère, nous définissons les rapports isotopiques atmosphériques associés :

$$R_{^{13}\text{C},\text{atm}} = \frac{[^{13}\text{CH}_4]}{[^{12}\text{CH}_4]} \quad (\text{III.1})$$

$$R_{\text{D},\text{atm}} = \frac{[\text{CH}_3\text{D}]}{[\text{CH}_4]} \quad (\text{III.2})$$

$[^{12}\text{CH}_4]$, $[^{13}\text{CH}_4]$ et $[\text{CH}_3\text{D}]$ sont ici les concentrations atmosphériques respectives de $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et CH_3D . Les rapports et leurs variations sont généralement comparés à une échelle de référence, permettant de définir les **signaux isotopiques atmosphériques** $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}} = \frac{R_{^{13}\text{C},\text{atm}}}{R_{\text{PDB}}} - 1 \quad (\text{III.3})$$

$$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}} = \frac{R_{\text{D},\text{atm}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{III.4})$$

R_{PDB} et R_{VSMOW} désignent les rapports de référence utilisés pour chaque signal isotopique établis par l'Agence Internationale d'Énergie Atomique. R_{PDB} est le rapport de référence de *Pee Dee Belemnite*, égal à 1.12372×10^{-2} (Craig, 1957; Coplen, 1995). R_{VSMOW} est le rapport de référence *Vienna Standard Mean Ocean Water*, égal à 1.5595×10^{-4} (Hagemann et al., 1970; Wit et al., 1980). Les valeurs des signaux isotopiques sont généralement faibles et donc exprimées en ‰.

Lorsque des observations de CH_4 sont effectuées, la présence de l'ensemble des isotopologues du CH_4 est en réalité quantifiée. Les concentrations de CH_4 sont donc égales à la somme des concentrations de tous ses isotopologues. Généralement, seuls les trois isotopologues principaux présentés ci-dessus sont pris en compte car ils représentent ensemble 99.9716 % du CH_4 total. Par ailleurs, bien que nous n'ayons introduit ici que les isotopologues simples, une molécule peut aussi contenir plus d'un isotope rare et, dans ce cas, est appelée un « isotopologue groupé » (ou *clumped isotopologue*). Dans le cas du CH_4 , les différents isotopologues groupés représentent individuellement moins de 0.001 % du CH_4 total (Stolper et al., 2014), et sont donc généralement négligés. Mais ils seront cependant utiles dans nos travaux.

2.2 Le fractionnement isotopique d'un puits

Deux isotopes d'une même espèce chimique varient en masse ou en énergie de liaison. Ces différences peuvent notamment influencer sur la vitesse de réactivité avec d'autres espèces. Le **fractionnement**

isotopique décrit ainsi la différence de vitesse entre une même réaction chimique impliquant deux isotopes différents. Ce phénomène est aussi appelé « Effet Cinétique Isotopique » (KIE pour *Kinetic Isotope Effect*).

Dans le cas des puits chimiques, il est quantifié en utilisant le rapport des constantes cinétiques :

$$\text{KIE} = \frac{k_{\text{léger}}}{k_{\text{lourd}}} \quad (\text{III.5})$$

$k_{\text{léger}}$ et k_{lourd} désignent ici les constantes de réactions associées respectivement à l'isotopologue le plus léger (e.g., $^{12}\text{CH}_4$) et à l'isotopologue le plus lourd (e.g., $^{13}\text{CH}_4$). Par ailleurs, deux autres définitions du facteur de fractionnement existent et sont régulièrement utilisées :

$$\alpha = \frac{k_{\text{lourd}}}{k_{\text{léger}}} \quad (\text{III.6})$$

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (\text{III.7})$$

En général, le facteur de fractionnement (KIE ou α) est très proche de 1 et ϵ est donc exprimé en ‰.

Les trois puits de CH_4 par réaction chimique (avec OH, O(^1D) et Cl) et le puits par le sol possèdent des facteurs de fractionnements différents suivant le rapport isotopique considéré ($^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ ou D:H). Les valeurs des fractionnements et les références associées sont résumées dans le tableau III.1. Il est important de noter pour la suite que le puits par Cl est particulièrement fractionnant comparé aux autres. En effet, son fractionnement isotopique affiche une valeur d'environ 1.066 à la surface. Lorsque deux facteurs de fractionnement sont comparés, il est plus courant d'utiliser la définition de ϵ . Avec cette définition, nous obtenons que le puits par Cl a un facteur de fractionnement environ 16 fois supérieur à celui du puits par OH.

TABLE III.1 – Valeurs des KIE associés aux puits de CH_4 . Certaines valeurs dépendent de la température T.

Espèce	KIE _{13C}	Référence	KIE _D	Référence
OH	1.0039	Saueressig et al. (2001)	$1.097 \cdot \exp(-49/T)$	Röckmann et al. (2011) Saueressig et al. (2001)
O(^1D)	1.013	Saueressig et al. (2001)	1.06	Saueressig et al. (2001)
Cl	$1.043 \cdot \exp(6.455/T)$	Saueressig et al. (1995)	$1.278 \cdot \exp(-53.31/T)$	Saueressig et al. (1996)
Sol	1.020	Snover and Quay (2000) Reeburgh et al. (1997) Tyler et al. (1994) King et al. (1989)	1.083	Snover and Quay (2000)

2.3 La signature isotopique d'une source

Le CH_4 émis par une source est composé des différents isotopologues du CH_4 . Chaque source émet ces isotopologues en différentes proportions, appelées « **signatures isotopiques** », qui dépendent principalement du processus de production mais aussi du lieu et du temps. Pour quantifier ces proportions, on utilise le même type de relation et la même échelle que dans le cas du signal isotopique atmosphérique :

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}} = \frac{R_{13\text{C},\text{source}}}{R_{\text{PDB}}} - 1 \quad (\text{III.8})$$

$$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}} = \frac{R_{\text{D},\text{source}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{III.9})$$

$R_{13\text{C},\text{source}}$ et $R_{\text{D},\text{source}}$ représentent les rapports isotopiques du CH_4 émis par la source étudiée.

Les distributions observées de signatures isotopiques de plusieurs sources sont renseignées sur la figure III.2. Cette figure révèle que les distributions des signatures peuvent être associées, en première approximation, à des distributions normales. D'autre part, même si de larges chevauchements existent entre les distributions, les moyennes des distributions varient principalement en fonction du processus impliqué dans la production du CH₄ (biogénique, pyrogénique, thermogénique). Les mécanismes qui font varier les signatures $\delta^{13}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ entre les différents catégories sont détaillés ci-dessous. Les mêmes mécanismes sont à l'origine des différences entre les signatures $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$.

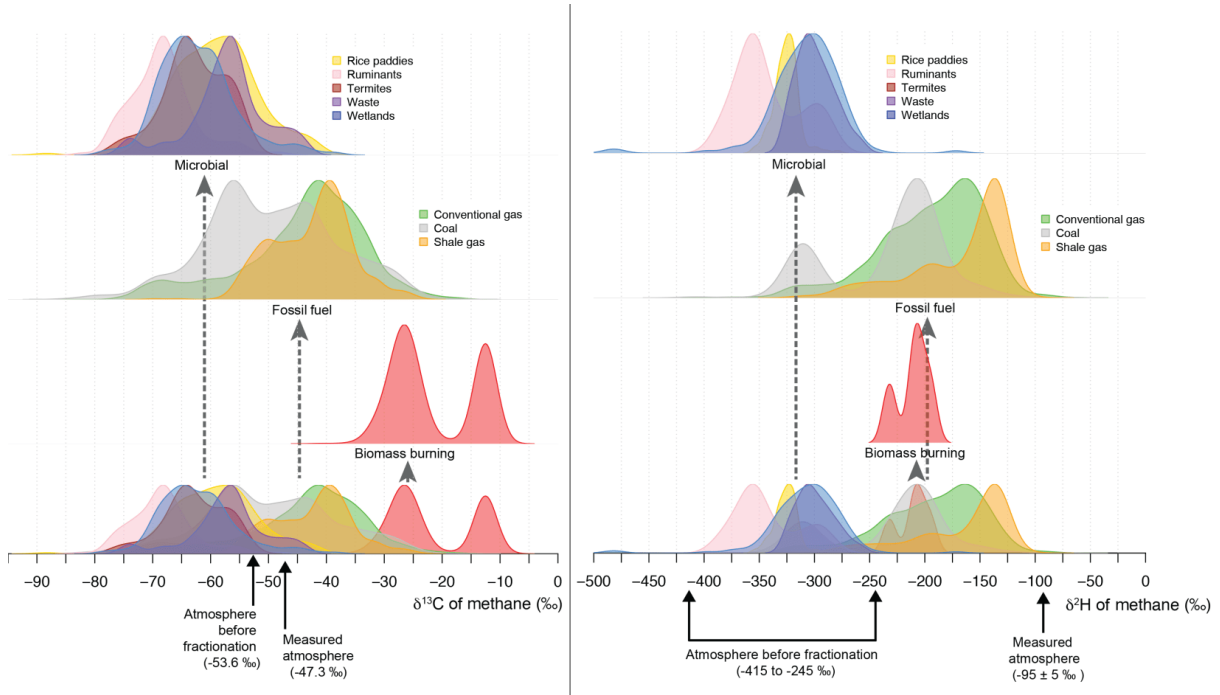


FIGURE III.2 – Distributions normalisées des densités de probabilité des signatures isotopiques de sources $\delta^{13}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ (panneau de gauche) et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ (panneau de droite) pour différentes catégories d'émissions. Cette figure est adaptée de Sherwood et al. (2017). Pour chaque ensemble de distributions, les valeurs mondiales moyennes de signature isotopique (signal isotopique avant fractionnement) et de signal isotopique atmosphérique (après fractionnement) sont indiquées en-dessous des flèches noires.

Les sources biogéniques ont une signature isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ estimée à $-61.7 \pm 6.2 \text{ ‰}$ (Sherwood et al., 2017). Les sources biogéniques sont particulièrement appauvries en ¹³C car, lors de la méthanogénèse, les substrats les plus légers (e.g., ¹²CHCOOH par opposition à ¹³CHCOOH) diffusent et réagissent plus rapidement en raison de leur plus faible énergie de liaison (Rice, 1993). Ils sont donc utilisés plus fréquemment que les substrats plus lourds (Whiticar, 1999). Cependant, des différences existent au sein des sources biogéniques car les différents types de méthanogénèse n'enrichissent pas le CH₄ de la même manière. Le CH₄ produit par méthanogénèse acétoclastique est ainsi plus enrichi en ¹³C ($-64.8 \pm 4.0 \text{ ‰}$) que celui produit par méthanogénèse hydrogénophile ($-74.9 \pm 9.8 \text{ ‰}$) (Ganesan et al., 2018; Whiticar, 1999).

De plus, la prévalence de plantes C3 ou C4 dans une zone humide fait aussi varier la signature isotopique du CH₄ produit. Les deux mécanismes de photosynthèse C3 et C4 diffèrent par les molécules qui interviennent dans le processus de fixation du carbone : des molécules à 4 atomes de carbone pour le mécanisme C4 et à 3 atomes de carbone pour le mécanisme C3. Le mécanisme C4 est plus commun dans les milieux arides car il réduit la perte de vapeur d'eau et la perte d'énergie par photorespiration. Les plantes C4, en se décomposant en milieu anaérobie, produisent du CH₄ plus enrichi en ¹³C ($-50.0 \pm 4.0 \text{ ‰}$) que celui produit par la décomposition de plantes C3 ($-60.0 \pm 4.0 \text{ ‰}$) (Chanton et al., 1989; Quay et al., 1988; Stevens and Engelkemeir, 1988; Tyler et al., 1988). Ces différences de mécanismes

influencent aussi les signatures isotopiques associées aux émissions des ruminants car leur alimentation peut être composée de plantes C3 ou C4 suivant les régions du monde (Chang et al., 2019).

Les sources thermogéniques ont une signature isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ estimée à $-44.8 \pm 10.7 \text{‰}$ (Sherwood et al., 2017). Elles sont plus enrichies ^{13}C que les sources biogéniques car le fractionnement isotopique entre le substrat qui sert de base au kérogène et le CH_4 finalement formé diminue avec la température. La différence d'enrichissement entre le CH_4 biogénique et le CH_4 thermogénique augmente donc avec la température (Whiticar, 1999). Par exemple, tandis que le processus d'extraction de l'antracite (profondeur supérieure à 6 km / température supérieure à 180°C) dégage des émissions de CH_4 avec une signature isotopique autour de -30‰ , les sables bitumineux (2.5-6 km / $75\text{-}180^\circ\text{C}$) laissent échapper du CH_4 avec une signature isotopique plus pauvre en ^{13}C , proche de -50‰ (Zazzeri et al., 2016). Parallèlement à cela, de l'eau météorique contenant du CH_4 biogénique (et donc bien plus pauvre en ^{13}C) peut s'infiltrer et se mélanger au CH_4 thermogénique, ce qui a pour conséquence d'appauvrir le CH_4 en ^{13}C . Ce phénomène explique la large gamme de valeurs observées pour les signatures des sources thermogéniques et le chevauchement entre les signatures de ces sources et celles des sources biogéniques (voir figure III.2, page 35).

La signature des sources pyrogéniques est régie par le mécanisme de photosynthèse (C3 ou C4) utilisée par la plante qui est brûlée. Les deux mécanismes appauvrissent le carbone atmosphérique en ^{13}C (initialement autour de -8‰) mais le fractionnement induit par le mécanisme C3 est plus important que le mécanisme C4 (Ehleringer and Cerling, 2002; Farquhar et al., 1989). La signature isotopique du CH_4 produit par la combustion de plantes C4 est ainsi plus enrichie en ^{13}C ($-18.1 \pm 1.5 \text{‰}$) que celle du CH_4 produit par la combustion de plantes C3 ($-27.6 \pm 2.8 \text{‰}$) (Chanton et al., 2000; Sherwood et al., 2017). La distribution des signatures isotopiques $\delta^{13}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ associées aux sources pyrogéniques présente une bimodalité et est nettement différente des distributions associées aux autres types de sources (biogénique et thermogénique).

Même si les valeurs sont très différentes, les distributions des signatures isotopiques $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ présentent sensiblement les mêmes caractéristiques que les distributions $\delta^{13}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ présentées ci-dessus (voir figure III.2, page 35). Cependant, la distribution de signatures isotopiques associées aux sources pyrogéniques est plus rapprochée des autres distributions et est semblable à celle des sources liées à l'exploitation du charbon. De plus, la différence entre les signatures isotopiques des sources biogéniques et thermogéniques est plus marquée dans le cas de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$.

Les différentes caractéristiques introduites dans cette section apportent ainsi des informations importantes pour différencier les sources entre elles.

2.4 Les variations temporelles des signaux isotopiques atmosphériques

De manière similaire aux concentrations atmosphériques de CH_4 , les signaux isotopiques atmosphériques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sont le résultat d'un équilibre entre sources et puits, en considérant également la signature isotopique des sources et le fractionnement isotopique des puits.

2.4.1 Équation d'évolution temporelle du rapport isotopique atmosphérique

Afin d'établir une relation simple entre ces différentes grandeurs, nous faisons l'hypothèse dans cette section que les concentrations de $^{12}\text{CH}_4$ sont égales aux concentrations de CH_4 . Cette égalité n'est pas parfaitement vérifiée dans la réalité mais elle permet d'obtenir une très bonne approximation de l'équation qui régit l'évolution temporelle des rapports isotopiques atmosphériques.

En partant de l'équation II.1 et en faisant cette hypothèse simplificatrice, il est possible d'écrire l'équation III.10 qui décrit l'évolution temporelle du rapport isotopique atmosphérique ($R_{13\text{C,atm}}$ ou $R_{\text{D,atm}}$) que nous notons ici R_{atm} .

$$\frac{d(R_{\text{atm}} \cdot B)}{dt} = R_{\text{source}} \cdot S - (1 + \epsilon) \cdot R_{\text{atm}} \cdot P \quad (\text{III.10})$$

R_{source} et ϵ représentent respectivement le rapport isotopique moyen des sources de CH_4 et le fractionnement isotopique moyen des puits de CH_4 . Une démonstration de cette équation est fournie dans l'annexe 3, page 198. En théorie, en supposant un état d'équilibre pour lequel les dérivées temporelles sont nulles, nous pouvons déduire que :

$$\delta_{\text{atm,equi}} \approx \delta_{\text{source}} - \epsilon \quad (\text{III.11})$$

$\delta_{\text{atm,equi}}$ est ici le signal isotopique moyen dans l'atmosphère dans cet état d'équilibre. δ_{source} est la signature isotopique moyenne des sources de CH_4 . En pratique, cet état d'équilibre n'est jamais atteint car les sources et les puits sont en constant déséquilibre. Cependant, cette relation permet de comprendre le lien entre signal isotopique atmosphérique, signature isotopique des sources et fractionnement isotopique.

Sans fractionnement isotopique des puits de CH_4 , le signal isotopique atmosphérique serait égal à la signature isotopique moyenne des sources de CH_4 . Le fractionnement isotopique enrichit l'atmosphère en isotope lourd, c'est-à-dire $^{13}\text{CH}_4$ pour $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et CH_3D pour $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ($\epsilon < 0$). Cet enrichissement a pour conséquence d'augmenter les valeurs du signal isotopique atmosphérique.

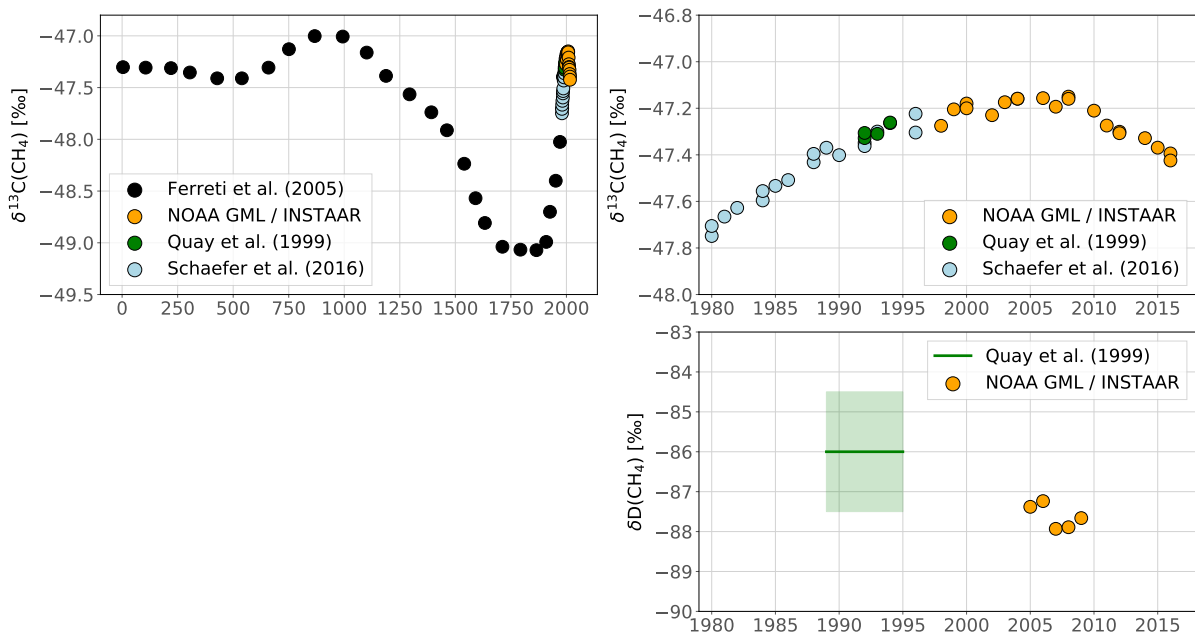


FIGURE III.3 – Évolution temporelle de la moyenne mondiale de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ (panneaux du haut) entre l'an 0 et l'année 2018 et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ (panneau du bas) entre 1989 et 2010. Le panneau supérieur gauche montre l'évolution du $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sur une longue période de temps tandis que le panneau supérieur droit montre l'évolution entre 1980 et 2018. L'échelle des deux panneaux n'est pas la même. Les données proviennent du réseau GGGRN du NOAA GML et d'INSTAAR (courbe jaune), de Quay et al. (1999) (courbe verte), de Schaefer et al. (2016) (courbe bleue) et de Ferretti et al. (2005) (courbe noire). La courbe jaune est construite en utilisant la méthode de Masarie and Tans (1995). Pour $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, les données exactes de Quay et al. (1999) n'étaient pas en notre possession et une gamme d'incertitude (zone verte) est donc tracée en suivant l'écart-type fourni par l'étude.

2.4.2 Observation de l'évolution temporelle des signaux isotopiques

Des échantillons d'air piégés dans des carottes de glace à Law Dome en Antarctique nous indiquent que le signal isotopique atmosphérique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à la surface était proche de -47.5 ‰ entre 0 et 1000 après J.-C. Cependant, il décrivit subitement jusqu'à atteindre une valeur de -49 ‰ en 1700 après J.-C (Ferretti et al., 2005) (voir figure III.3). Cette appauvrissement est possiblement expliqué par une diminution naturelle des émissions associées à la combustion de biomasse (très enrichies en ^{13}C) autour

de 1000 après J.-C, elle-même provoquée par une diminution des températures et une augmentation de l'humidité à l'échelle mondiale (Nicewonger et al., 2020; Ferretti et al., 2005).

La révolution industrielle et le rejet massif de CH₄ thermogénique (légèrement enrichi en ¹³C par rapport à une valeur de -49 ‰) fit repartir à la hausse le signal isotopique pour atteindre les valeurs contemporaines. La moyenne mondiale de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ passa notamment de -47.8 ‰ à -47.2 ‰ entre 1980 et 2000 (Schaefer et al., 2016). Les échantillons d'air fournis par plusieurs stations du NOAA GML réparties dans le monde sont analysées de manière régulière depuis 1998 par l'*Institute of Arctic and Alpine Research* (INSTAAR) de l'Université du Colorado pour fournir des observations de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Celles-ci indiquent qu'après une période de stabilisation entre 1998 et 2006, le CH₄ atmosphérique s'est appauvri en ¹³C jusqu'à atteindre une valeur actuelle proche de -47.4 ‰ (Nisbet et al., 2019; Schaefer et al., 2016; Ferretti et al., 2005).

Les mesures du signal atmosphérique $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sont bien moins nombreuses. Quay et al. (1999) ont mesuré une moyenne mondiale de -86 ± 3 ‰ entre 1989 et 1995. Plus récemment, des mesures ont été effectuées par le NOAA GML et INSTAAR entre 2005 et 2010, indiquant une valeur de -88.6 ± 0.3 ‰. Certains échantillons ont aussi été obtenues à partir de 1995 à la station Syowa en Antarctique et indiquent une augmentation du signal isotopique de -90 ‰ jusqu'à -80 ‰ en 2014 dans cette région (Fujita et al., 2020). Du fait de manque d'observations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ entre 2000-2004 et 2010-2018, il est difficile de comparer les tendances des deux signaux isotopiques, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

3 L'utilisation des observations isotopiques au cœur des objectifs de cette thèse

Les informations supplémentaires que peuvent apporter les observations isotopiques pour mieux contraindre le bilan de CH₄ et limiter ses incertitudes sont le principal sujet d'étude du présent travail de thèse. **Cette nouvelle contrainte est appelée « contrainte isotopique ».**

3.1 La contrainte isotopique

Comme expliqué dans la section 2.3, page 34, les différents types de sources de CH₄ (thermogéniques, pyrogéniques, biogéniques) diffèrent par leur signature isotopique et ces différences se répercutent sur les signaux isotopiques atmosphériques. Par ailleurs, les estimations des sources et des puits déduites par approche montante ou descendante (voir section 1, page 30) se doivent d'être cohérentes à la fois avec les observations atmosphériques de CH₄ et celles des signaux isotopiques. Les variations spatio-temporelles des observations isotopiques apportent donc de nouvelles contraintes à une inversion atmosphérique pour tenter de différencier les sources de CH₄ co-localisées et d'estimer la répartition du bilan mondial de CH₄ entre les différentes catégories d'émissions.

La contrainte isotopique est depuis longtemps utilisée, notamment pour le CO₂ (e.g., Rayner et al., 1999), mais les observations des signaux isotopiques atmosphériques et des signatures isotopiques des sources de CH₄ étaient peu nombreuses jusqu'au milieu des années 2000 (Brown, 1995; Fletcher et al., 2004; Bousquet et al., 2006), limitant la pertinence et l'apport d'informations de la contrainte isotopique. Cependant, le nombre et la qualité de ce type d'observations a rapidement augmenté grâce aux efforts des réseaux de mesures et de la communauté scientifique. L'utilisation de la contrainte isotopique dans les études portant sur le bilan mondial de CH₄ a ainsi également progressé ces dernières années (Neef et al., 2010; Thompson et al., 2015; Schaefer et al., 2016; Schwietzke et al., 2016; Rice et al., 2016; Rigby et al., 2017; Thompson et al., 2018; McNorton et al., 2018; Fujita et al., 2020).

Les études mentionnées ci-dessus ont notamment eu pour but d'identifier les causes de la reprise de l'augmentation des concentrations de CH₄ depuis 2007 (voir section 1.3.3 du chapitre I, page 13). En effet, la contrainte isotopique est particulièrement pertinente pour analyser les causes de cette augmentation car, dans le même temps, le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ a aussi diminué (voir section 2.4.2, page 37).

Cependant, les études ayant utilisé la contrainte isotopique pour expliquer ces variations ont produit des résultats radicalement différents. Les méthodes utilisées dans ces études (résolution du modèle, méthode d'inversion atmosphérique...) comportent notamment des faiblesses que nous essayons de combler dans nos travaux.

3.2 Plan de thèse

Les applications et développements scientifiques propres à cette thèse se séparent en trois axes principaux regroupés en chapitres. La finalité de cette thèse a été **d'implémenter et d'utiliser la contrainte isotopique au sein du système d'inversion du LSCE afin de produire des estimations par approche descendante des principales catégories d'émissions de CH₄ et d'expliquer l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ après 2007.**

Par ailleurs, la thèse a aussi eu pour objectif **d'analyser la capacité de la contrainte isotopique à apporter de nouvelles informations capable de réduire les incertitudes existantes et de mieux séparer les principales catégories d'émissions de CH₄ entre elles.**

Les outils techniques, physiques et mathématiques nécessaires à ces travaux sont introduits dans les chapitres **IV** et **V**. Le chapitre **IV** décrit le CTM, les différents types d'observations de CH₄ et de ses signaux isotopiques ainsi que les estimations a priori de sources, de puits et de signatures isotopiques qui ont été utilisés pour réaliser les travaux de cette thèse. Le chapitre **V** introduit la théorie de l'inversion atmosphérique (concepts, notations, hypothèses, méthodes de résolution) avant de présenter le système d'inversion utilisé au LSCE.

Le chapitre **VI** décrit, dans un premier temps, l'implémentation dans notre CTM du puits de CH₄ par Cl. Ce puits fait l'objet d'une attention particulière de la communauté scientifique depuis que la contrainte isotopique est plus régulièrement utilisée dans les études portant sur le bilan mondial de CH₄. Ce puits a une influence notable sur les signaux isotopiques atmosphériques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et n'était pas pris en compte dans les simulations effectuées avec notre CTM avant le début de cette thèse. Avant d'intégrer la contrainte isotopique à notre système d'inversion, il était donc nécessaire de l'inclure dans le schéma chimique de notre CTM afin de limiter les erreurs d'estimation générées par son absence. Dans ce chapitre, une comparaison des estimations les plus récentes des concentrations de Cl a aussi été réalisée afin de 1) choisir la meilleure estimation pour la suite des travaux et 2) apporter des éléments de réponse à la question suivante :

Question n°1 : *Quelle influence ont les concentrations de Cl sur la simulation de CH₄, de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et sur l'estimation du bilan de CH₄ estimé par inversion atmosphérique ?*

Le chapitre **VII** décrit l'implémentation de la contrainte isotopique dans le système d'inversion utilisé au LSCE. Nous détaillons les différentes étapes de cette implémentation et les tests que nous avons effectués afin de s'assurer que la nouvelle fonctionnalité était bien opérationnelle. Ensuite, une analyse détaillée de l'influence de certains paramètres de configuration sur les résultats d'une inversion avec contrainte isotopique est fournie. Ce chapitre apporte donc des éléments de réponse à la question suivante :

Question n°2 : *Comment implémenter la contrainte isotopique dans le système d'inversion du LSCE et quels sont les paramètres de configuration susceptibles d'influencer les résultats d'une inversion utilisant une telle contrainte ?*

Le chapitre **VIII** décrit finalement l'analyse des causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ après 2007 et la décroissance associée du signal isotopique atmosphérique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. De multiples inversions (avec ou sans contrainte isotopique) ont été lancées avec le nouveau système d'inversion afin 1) d'analyser la capacité de la nouvelle contrainte isotopique à séparer efficacement les principales catégories d'émissions de CH₄ entre elles et 2) d'estimer les émissions des principales catégories d'émissions de CH₄ sur la période 2002-2014 et les contributions de chacune de ces catégories à l'augmentation des concentrations de CH₄ après 2007. Ce chapitre apporte donc des

éléments de réponse à la question suivante :

Question n°3 : *La contrainte isotopique est-elle pertinente pour expliquer les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ après 2007 et la décroissance associée du signal isotopique atmosphérique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$?*

Deuxième partie

Matériels et méthodes

Modélisation et observation du méthane atmosphérique

Sommaire

1	Présentation du modèle de chimie-transport LMDz-SACS	44
1.1	Introduction à la modélisation atmosphérique	44
1.2	Équation de continuité et approche eulérienne	45
1.3	Le modèle de transport LMDz	46
1.4	Le module de chimie simplifiée SACS	47
2	Les ingrédients d'une simulation avec LMDz-SACS	48
2.1	Conditions initiales	48
2.2	Sources	49
2.3	Puits	50
2.4	Signatures isotopiques de sources	51
3	L'observation du méthane atmosphérique	53
3.1	Les mesures in-situ et flacon	53
3.2	Les mesures par télédétection	55
3.3	Présentation des observations utilisées	56

“Essentially, all models are wrong, but some are useful”

— George E.P. Box, *statistician*

LA QUANTIFICATION DES ÉMISSIONS DE CH₄ par inversion atmosphérique avec contrainte isotopique repose sur la modélisation numérique et l’utilisation d’observations de concentrations atmosphériques et de rapports isotopiques. Ce chapitre introduit le CTM, les différents types d’observations de CH₄ et de ses signaux isotopiques ainsi que les estimations a priori de sources, de puits et de signatures isotopiques qui ont été utilisés pour réaliser les travaux de cette thèse. Dans un premier temps, le modèle numérique de chimie-transport LMDz-SACS est présenté dans la section 1. Les éléments nécessaires à la réalisation d’une simulation avec LMDz-SACS sont énumérés dans la section 2. Enfin, les observations à disposition et utilisées ici sont présentées dans la section 3.

1 Présentation du modèle de chimie-transport LMDz-SACS

1.1 Introduction à la modélisation atmosphérique

Dans le domaine scientifique, un modèle est une représentation simplifiée d’un système complexe qui permet de l’étudier, d’en comprendre le comportement et d’en étudier l’évolution. Le dictionnaire *Larousse* définit aussi un modèle comme une « représentation abstraite des relations entre les paramètres caractéristiques d’un phénomène ou d’un processus ». Un modèle scientifique vise à simplifier le phénomène étudié, à relier des phénomènes a priori sans rapport et à prédire des phénomènes nouveaux.

Dans son livre de 1846 intitulé « Kosmos », le scientifique allemand Alexander von Humboldt (1769-1859) affirme que la structure de l’Univers peut être réduite à un problème de mécanique. Bien qu’il ne se réfère pas explicitement au concept de modèle, von Humboldt tente ainsi de décrire le fonctionnement du monde en isolant différentes causes et en se demandant si elles pourraient éventuellement s’amplifier ou se neutraliser les unes les autres. Il affirme qu’ « en supprimant les détails qui distraient, et en ne considérant que les grandes masses, il est possible de rationaliser ce qui ne peut être compris avec nos sens ». Cela définit les modèles comme des idéalizations de systèmes complexes créés pour faciliter la compréhension.

Un modèle est par essence toujours faux car il se base sur des hypothèses simplificatrices et des erreurs d’approximation qui sont nécessaires à son développement. Un bon modèle se définit par sa capacité à reproduire les observations passées et prédire les observations futures. Un bon modèle « physique » est capable de faire cela en représentant les processus adéquats. Plus l’erreur entre la modélisation et la réalité captée par les observations est faible, plus le modèle est performant. Le seuil d’acceptabilité d’une erreur dépend cependant fortement du domaine étudié et des objectifs donnés.

Dans le domaine des sciences atmosphériques, les modèles mathématiques se basent sur des lois de conservation qui prennent la forme d’équations différentielles décrivant l’évolution dans l’espace et le temps des variables d’intérêt (e.g., température, pression, vitesse du vent). En particulier, les modèles de chimie-transport utilisent **l’équation de continuité** qui décrit la conservation de masse d’une espèce chimique telle que le CH₄, qui est à la fois transportée dans l’atmosphère, produite et détruite en surface ou dans l’atmosphère en réagissant chimiquement avec d’autres espèces.

Une espèce chimique transportée dans un modèle est appelée « **traceur** ». Un traceur est dit « passif » lorsqu’il n’influence pas l’écoulement, la densité et donc le comportement du fluide dans lequel il est transporté (généralement l’air dans un CTM). De plus, un traceur dit « inerte » ne réagit avec aucune autre espèce chimique, par opposition à un traceur dit « réactif ». Dans le cadre de cette thèse, le CH₄ est considéré comme un traceur passif et réactif dans l’atmosphère. L’influence des changements environnementaux et climatiques sur l’écoulement atmosphérique, eux-mêmes induits par la modification des concentrations de CH₄, est donc négligée.

1.2 Équation de continuité et approche eulérienne

Comme présenté plus haut, les modèles de chimie-transport sont basés sur une équation fondamentale : l'équation de continuité. Elle exprime la conservation de la masse d'un traceur au sein d'un volume de fluide élémentaire, appelée « parcelle d'air ». Deux approches sont utilisées dans les modèles de chimie-transport pour décrire l'évolution de ces parcelles d'air : l'approche eulérienne et l'approche lagrangienne.

L'approche eulérienne consiste à construire un référentiel fixe par rapport à la Terre en rotation et à suivre l'évolution des variables étudiées (e.g., concentration d'une espèce chimique) en chaque point de ce référentiel. Pour une espèce chimique i mesurée par sa densité de masse ρ_i , exprimée en kg par m³ d'air, l'équation de continuité est exprimée en chaque point par la formulation eulérienne suivante :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = s_i - p_i \quad (\text{IV.1})$$

\mathbf{v} désigne ici la vitesse du vent, s_i la source locale de l'espèce chimique suivie et p_i le puits local. $\nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v})$ est la divergence du flux de matière (le flux sortant de la parcelle d'air moins le flux entrant) et représente le terme de transport. L'équation de continuité est définie dans un espace continu. Cependant, pour passer du monde continu au monde numérique, il est nécessaire de discrétiser l'espace en définissant une grille numérique. Dans le code d'un modèle eulérien, l'équation de continuité est donc discrétisée et résolue pour chaque maille de la grille numérique ainsi définie.

Les coordonnées de longitude-latitude sont le plus souvent utilisées dans les CTMs pour discrétiser la dimension horizontale, qui est facilitée par l'orthogonalité de ces coordonnées. Cependant, la convergence des méridiens vers les pôles complexifie le traitement des régions polaires car la diminution des distances selon la direction longitudinale entraîne une diminution du pas de temps requis pour satisfaire des conditions de stabilité numérique (Brasseur and Jacob, 2017). D'autres grilles existent comme la grille icosaédrique-triangulaire, la grille icosaédrique-hexagonale et la grille sphérique cubique (Ullrich et al., 2017). Chaque grille a ses avantages et ses inconvénients et le choix dépend de l'étude. Pour discrétiser la dimension verticale, les coordonnées hybrides $\sigma - p$ sont les plus utilisées, car elles permettent de prendre en compte l'influence de la topographie de surface tout en restant simples à implémenter. La pression dans chaque maille verticale est, dans ce cas, définie par la formule :

$$p_l = A_l + B_l \cdot p_s \quad (\text{IV.2})$$

p_l désigne ici la pression dans chaque maille verticale du modèle et p_s la pression de surface. Les coefficients A_l et B_l dépendent du modèle et sont choisis de façon à ce que le relief de surface n'influence que les couches basses. Nous avons donc $A_1 = 0$ et $B_1 = 1$ à la surface et $B_l \xrightarrow[l \rightarrow L]{} 0$ avec L le nombre de niveaux verticaux.

Dans le cadre de l'étude du CH₄, le terme de source s_i n'intervient qu'à la surface, là où les sources rejettent du CH₄ dans l'atmosphère. Le terme de puits p_i , au contraire, intervient dans la totalité de l'atmosphère par le biais de réactions chimiques et de l'absorption par le sol (souvent considéré comme une source négative).

Dans cette thèse, l'approche eulérienne a été préférée à l'approche lagrangienne, qui consiste à suivre le déplacement d'une ou plusieurs parcelles d'air spécifiques dans le temps. Les approches eulériennes ont l'avantage de fournir une couverture spatiale régulière, dense, et facilement mondiale, au contraire de l'approche lagrangienne qui fournit une couverture inégale : très dense en certaines régions et très pauvre dans d'autres.

Le CTM eulérien LMDz-SACS, qui a été utilisé tout au long de cette thèse, est présenté ci-dessous.

1.3 Le modèle de transport LMDz

Le modèle de circulation générale atmosphérique (GCM pour *General Circulation Model*) LMDz est développé depuis les années 70 au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD), à Paris, en France. Ce modèle eulérien est la composante atmosphérique du Modèle intégré de Climat de l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL), qui est notamment utilisé dans le Projet d'Intercomparaison des Modèles Couplés (CMIP pour *Coupled Model Intercomparison Project*).

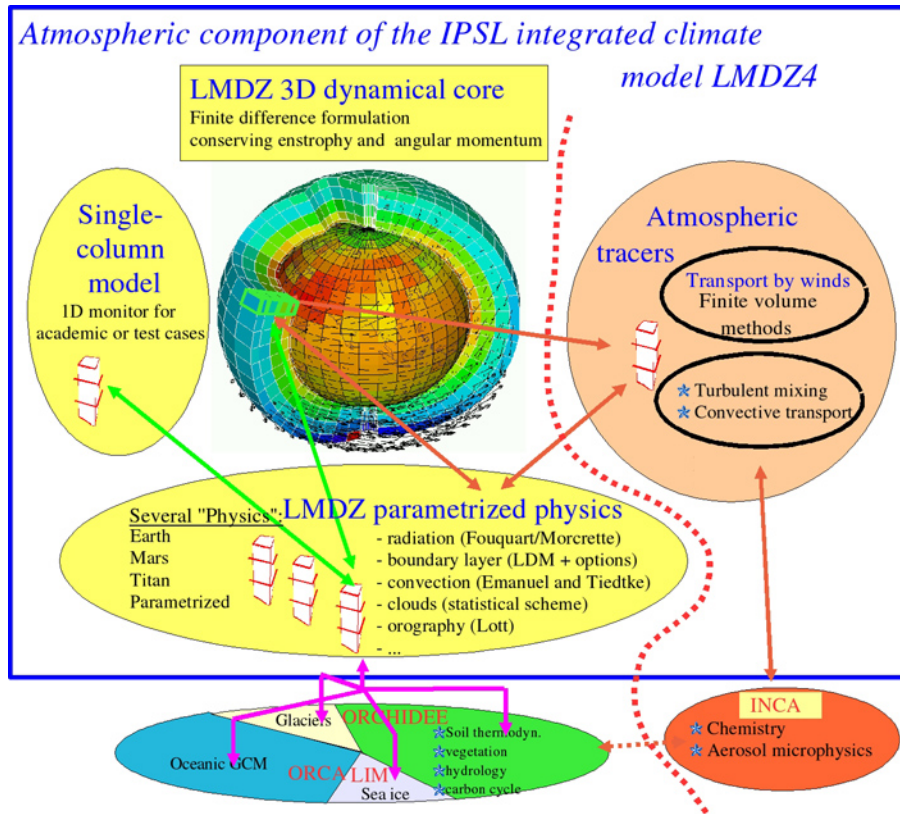


FIGURE IV.1 – Représentation schématique de la structure du modèle LMDz issue du site web du LMD (<https://lmdz.lmd.jussieu.fr/>). On distingue la partie dynamique (LMDz 3-D *dynamical core*), la partie physique du modèle (LMDz *parameterized physics*), et leurs interactions avec la branche indépendante réalisant le transport atmosphérique des traceurs (*atmospheric tracers*). Le modèle LMDz peut être couplé avec d'autres modèles (INCA, ORCHIDEE, ...) pour simuler d'autres processus (chimie, surface continentale, ...).

LMDz est organisé autour de deux parties distinctes (voir figure IV.1) : la partie dynamique (*3-D dynamical core*) et la partie physique (*parameterized physics*). La partie dynamique est le cœur du modèle et contient la résolution numérique de l'équation de continuité (équation IV.1). La partie physique résout les paramétrisations des phénomènes physiques qui ne peuvent être explicitement résolus dans la partie dynamique car ils se produisent à des échelles inférieures à la résolution du modèle (e.g., mélange turbulent dans la couche limite, convection profonde). Une paramétrisation consiste donc à étudier empiriquement le processus en question et le reproduire le plus fidèlement possible sans résoudre numériquement l'équation physique associée. Le transport des traceurs est réalisé par une partie dédiée qui peut être facilement activée, désactivée ou couplée à un modèle de chimie.

La grille horizontale du modèle LMDz utilisé pendant cette thèse est une grille régulière avec 96 points en longitude et 96 points en latitude ($3.75^\circ \times 1.875^\circ$). Des coordonnées hybrides $\sigma - p$ sont utilisées pour discrétiser la dimension verticale avec 39 niveaux, permettant d'atteindre une altitude d'environ 75 km.

Les variables dynamiques et physiques peuvent être pré-calculées par la version branchée (*online*) de

LMDz et ensuite être lues par sa version débranchée (*offline*). Ce procédé, qui est utilisé dans le cadre de cette thèse, permet de réduire le temps de calcul des simulations effectuées avec ce modèle.

1.4 Le module de chimie simplifiée SACS

Le Système Simplifié de Chimie Atmosphérique (SACS pour *Simplified Atmospheric Chemistry System*) est un système de chimie développé par Pison et al. (2009) pour être couplé au modèle LMDz débranché. Il permettait initialement de modéliser la chaîne d'oxydation du méthane, du formaldéhyde, du monoxyde de carbone et du dihydrogène (figure IV.2). Les réactions (Arrhenius, photolyses, dépositions sèches) incluses dans ce système étaient adaptées du schéma chimique complet du CTM LMDz-INCA (INteraction Chemistry - Aerosols) de l'IPSL (Hauglustaine et al., 2004; Folberth et al., 2006) et les rétroactions entre les différentes espèces étaient négligées. Cette simplification du schéma chimique complet de LMDz-INCA avait pour but de réduire le temps de calcul tout en garantissant un écart négligeable entre les valeurs simulées par les deux systèmes. Au début de cette thèse, SACS était utilisé dans toutes les simulations (directes ou inverses) réalisées avec la version débranchée de LMDz si des réactions chimiques devaient être intégrées.

Avant cette thèse, seules les réactions d'oxydation du CH_4 par OH et $\text{O}(^1\text{D})$ étaient incluses dans la chaîne d'oxydation de SACS et la réaction d'oxydation par Cl était négligée. De plus, aucune réaction impliquant les isotopologues du CH_4 n'était incluse. Le chapitre VI décrit le travail de généralisation du système SACS permettant d'inclure toute réaction désirée par un utilisateur. Cette amélioration a notamment permis d'inclure les réactions entre les isotopologues du CH_4 et Cl.

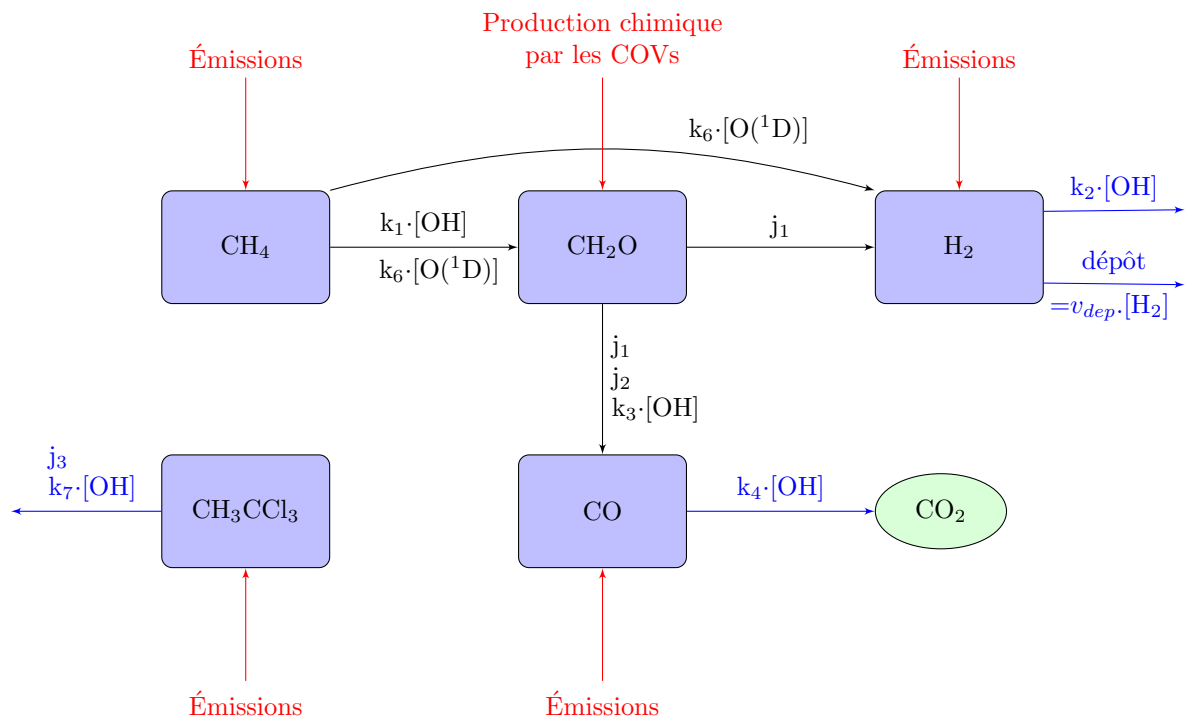


FIGURE IV.2 – Représentation schématique des réactions incluses dans la version de SACS implémentée par Pison et al. (2009). Les chaînes d'oxydation (lignes noires) de cinq espèces (boîtes bleues) sont modélisées. Les lignes rouges représentent des voies de production extérieures au système SACS. $(j_i)_{i \in \{1..3\}}$ et $(k_i)_{i \in \{1..7\}}$ sont respectivement les constantes de photodissociation et les constantes de vitesse de réactions.

2 Les ingrédients d'une simulation avec LMDz-SACS

De nombreux éléments doivent être fournis au CTM LMDz-SACS pour réaliser une simulation des concentrations atmosphériques de CH₄ et de ses signaux isotopiques. Ils sont énumérés ci-dessous.

2.1 Conditions initiales

LMDz-SACS permet de simuler les concentrations atmosphériques de CH₄ sur une période donnée. Les travaux de cette thèse permettent aussi maintenant de simuler les signaux isotopiques atmosphériques. Il est cependant nécessaire de fournir en entrée l'état initial à partir duquel le système va évoluer. En particulier, des champs 3-D (pression, longitude, latitude) de concentrations initiales de CH₄ et de signaux isotopiques doivent être prescrits. Ces conditions initiales peuvent être obtenues de plusieurs façons. En premier lieu, des champs de concentrations simulés par d'autres modèles à haute résolution et mis à l'échelle du modèle LMDZ-SACS peuvent être utilisés. Par ailleurs, un *spinup* du modèle peut être effectué. Un *spinup* est une simulation d'une période antérieure à l'année souhaitée comme point de départ. Trois méthodes de *spinup* sont envisageables :

1. La première consiste à prescrire des données entrantes (météorologie, sources, puits) constantes pendant toute la période du *spinup* pour permettre au système d'atteindre un état d'équilibre pour l'année voulue. Cette méthode, même si simple à mettre en place, se base sur l'hypothèse que les concentrations atmosphériques de CH₄ et ses signaux isotopiques atteignent chaque année un état d'équilibre, ce qui est erroné.
2. La deuxième méthode consiste à simuler la période antérieure avec des sources et des puits caractéristiques des années transitoires de cette période. Dans le cas de la première et la deuxième méthode, les valeurs simulées pour l'année souhaitée comme point de départ ne sont pas nécessairement cohérentes avec les observations à disposition. Les valeurs simulées sont donc généralement mises à l'échelle des valeurs observées en utilisant soit un facteur mondial soit des facteurs régionaux.
3. Enfin, pour s'assurer que les valeurs simulées des concentrations de CH₄ et de ses signaux isotopiques seront bien cohérentes avec les observations à disposition, il est aussi envisageable de réaliser une inversion pour cette période antérieure. Cependant, même si cette dernière méthode est la plus rigoureuse parmi toutes celles présentées ici, elle reste très coûteuse en temps de calcul.

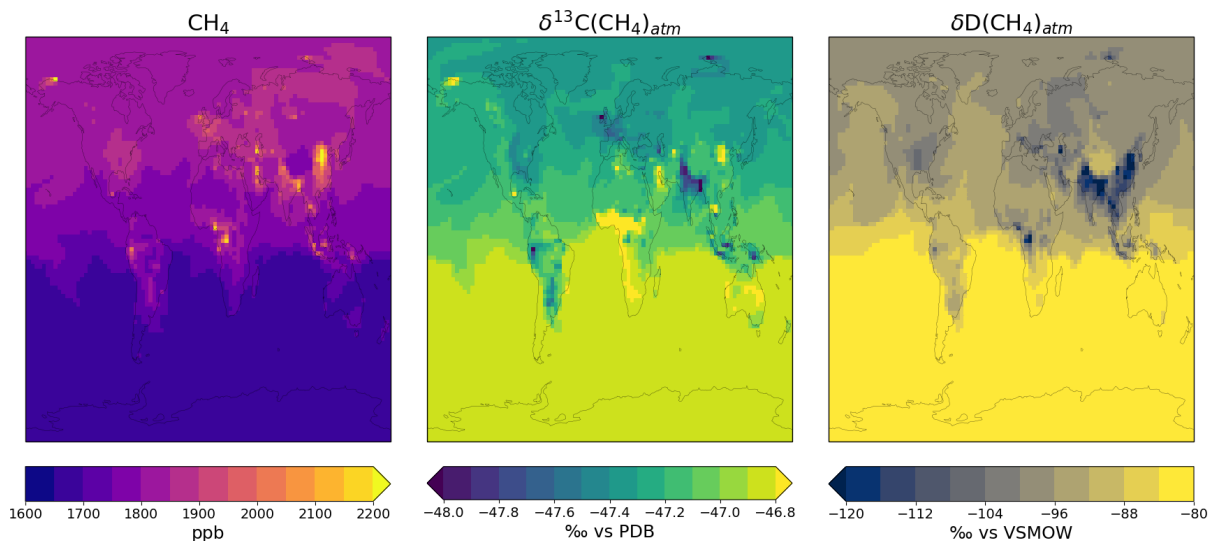


FIGURE IV.3 – Conditions initiales de CH₄, δ¹³C(CH₄)_{atm} et δD(CH₄)_{atm} à la surface utilisées pour le mois de janvier 1998. Ces conditions initiales ont été obtenues en réalisant une inversion entre 1988 et 1998 (voir chapitre VIII).

Dans ces travaux de thèse, les trois méthodes ont été utilisées. Avant que la contrainte isotopique ne

soit implémentée dans le système d'inversion, les première et deuxième méthodes ont été privilégiées. Une fois implémentée, la contrainte isotopique a été utilisée pour réaliser deux inversions (décrites dans le chapitre VIII) sur les périodes 1988-1998 et 1998-2018 afin d'obtenir des conditions initiales pour l'ensemble des années de ces périodes (et plus particulièrement 1998) cohérentes avec les observations à disposition. La figure IV.3, page 48, montre les conditions initiales de CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ en janvier 1998 obtenues grâce à l'inversion 1988-1998.

2.2 Sources

Les émissions provenant de différentes catégories d'émissions de CH_4 sont représentées par des cartes de flux de surface indiquant l'intensité et l'emplacement des flux de CH_4 dans le monde pour chaque catégorie d'émission (voir figure IV.4, page 49). Nous utilisons, pour tous les travaux de cette thèse, les mêmes estimations faites par approche montante que celles adoptées dans Saunois et al. (2020) pour réaliser des inversions.

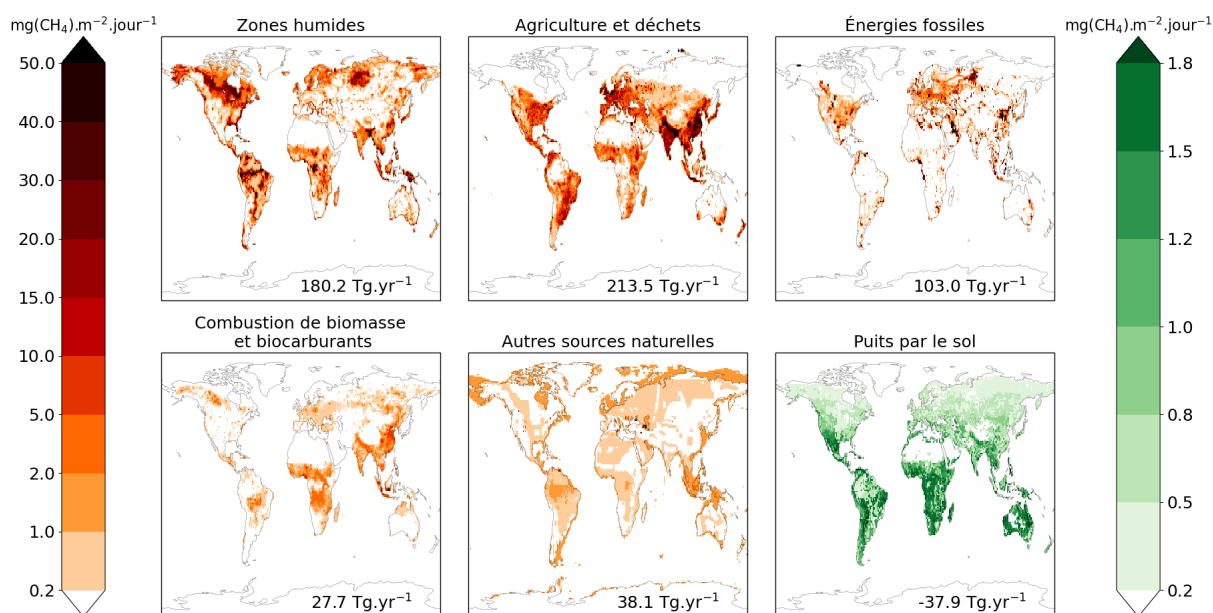


FIGURE IV.4 – Émissions de CH_4 pour cinq catégories d'émissions (en orange-rouge-noir) et puits de CH_4 par le sol (en vert) moyennés sur la période 2000-2017. Le puits par le sol est représenté en unité positive. Les émissions et puits intégrés sur le globe sont donnés dans le coin inférieur-droit de chaque panneau. L'origine de ces estimations est détaillée dans la section 2.2.

Inventaires anthropiques

Nous utilisons ici l'inventaire EDGAR (*Emissions Database for Global Atmospheric Research*) développé par le Centre commun de recherche (JRC) de la Commission Européenne et le *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*. Cette base de données compile les émissions anthropiques mondiales déduites de statistiques internationales et des meilleurs facteurs d'émissions à disposition. Ces émissions peuvent ensuite être utilisées dans les modèles atmosphériques pour réaliser des inversions et évaluer les politiques publiques. La base de données EDGAR est entièrement décrite ici : <https://edgar.jrc.ec.europa.eu>. Cette base de données fournit des cartes à une résolution spatiale de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ pour chaque année d'une période s'étendant un peu plus à chaque nouvelle version, ainsi que des bilans d'émissions par pays et par région géographique. Toutes ces informations sont disponibles pour une cinquantaine de sous-secteurs d'activité industrielle, agricole ou économique (e.g., les émissions du secteur pétrolier, du transport, etc.). Ces inventaires sont utilisés ici pour fournir des esti-

mations des émissions associées à l'agriculture, aux déchets, aux énergies fossiles et à la combustion de biocarburants.

La version 4.3.2 est utilisée ici et fournit des estimations de 1970 à 2012 (Janssens-Maenhout et al., 2019). Au moment de l'écriture de ce manuscrit, deux versions plus récentes ont été publiées : la version 5.0 qui s'étend jusqu'en 2015 et la version 6.0 qui s'étend jusqu'en 2018. Ces deux versions n'ayant pas été disponibles au début de ces travaux de thèse, il a été décidé d'utiliser la version 4.3.2 qui est aussi celle utilisée dans Saunois et al. (2020). Dans cette étude, les émissions sont extrapolées linéairement jusqu'en 2017 en utilisant les statistiques de la FAO et de l'entreprise *British Petroleum* (BP).

Zones humides

Les émissions associées aux zones humides sont déduites d'une climatologie calculée à partir d'un ensemble de simulations issues de 11 modèles de surface continentale sur la période 2000-2016 (Poulter et al., 2017). Ces modèles de surface continentale permettent de représenter de nombreux processus biogéochimiques et biophysiques avec différents degrés de complexité. Les simulations au sein de cet ensemble ont été réalisées en suivant rigoureusement le même protocole de modélisation fourni par Poulter et al. (2017), et en particulier la même surface de zones humides. La climatologie utilisée est la moyenne de cet ensemble.

Combustion de biomasse et de biocarburants

Les émissions associées à la combustion de biomasse sont tirées de la base de données GFED (*Global Fire Emission Database*). Elle est entièrement décrite sur le site internet : <http://www.globalfiredata.org/index.html>. La version 4s, utilisée ici, est construite à partir de données satellitaires de l'activité des feux et de la productivité de la végétation (van der Werf et al., 2017). Les données satellitaires proviennent de l'instrument MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) et sont intégrées dans le modèle de biogéochimie CASA (*Carnegie-Ames-Stanford Approach*).

Des cartes de la surface brûlée sont déduites à une résolution de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ entre 1996 et 2016. Des estimations sont aussi disponibles jusqu'en 2020 mais celles-ci n'ont pas été encore soumises à un processus de vérification par les pairs. Les émissions de CH_4 sont ensuite calculées à partir de facteurs d'émissions fournis par la même base de données. Ces émissions sont ensuite additionnées aux émissions des biocarburants tirées de la base de données EDGAR décrite plus haut.

Autres sources naturelles

Les émissions de CH_4 provenant des termites sont calculées en multipliant la biomasse de termites, les émissions de CH_4 par unité de biomasse de termites et un facteur scalaire exprimant l'influence du changement d'utilisation ou de couverture des sols. Nous utilisons ici les estimations réalisées par Kirschke et al. (2013). Les sources géologiques sont issues d'une climatologie basée sur des estimations faites par Etioppe (2015). Enfin, les sources océaniques sont issues d'une climatologie basée sur le travail de Lambert and Schmidt (1993).

2.3 Puits

Des champs 4-D des concentrations des espèces réagissant avec le CH_4 , c'est-à-dire OH, $\text{O}(^1\text{D})$ et Cl, sont fournies à LMDz-SACS afin de modéliser les puits chimiques de CH_4 . Dans le cadre de cette thèse, ces champs ont été simulés en amont par le modèle de chimie LMDz-INCA pour la période 1980-2020 (voir figure IV.5, page 51). Ils sont comparés à d'autres estimations tout au long de ce travail de thèse.

Le puits par le sol est généralement intégré à un CTM en utilisant une carte d'émissions négatives, comme les sources (voir figure IV.4, page 49). Ici, l'estimation est basée sur le travail de Ridgwell et al.

(1999) qui modélisent les processus de diffusion et d'oxydation microbienne afin de déterminer la répartition spatiale et l'intensité du puits par le sol à l'échelle mondiale.

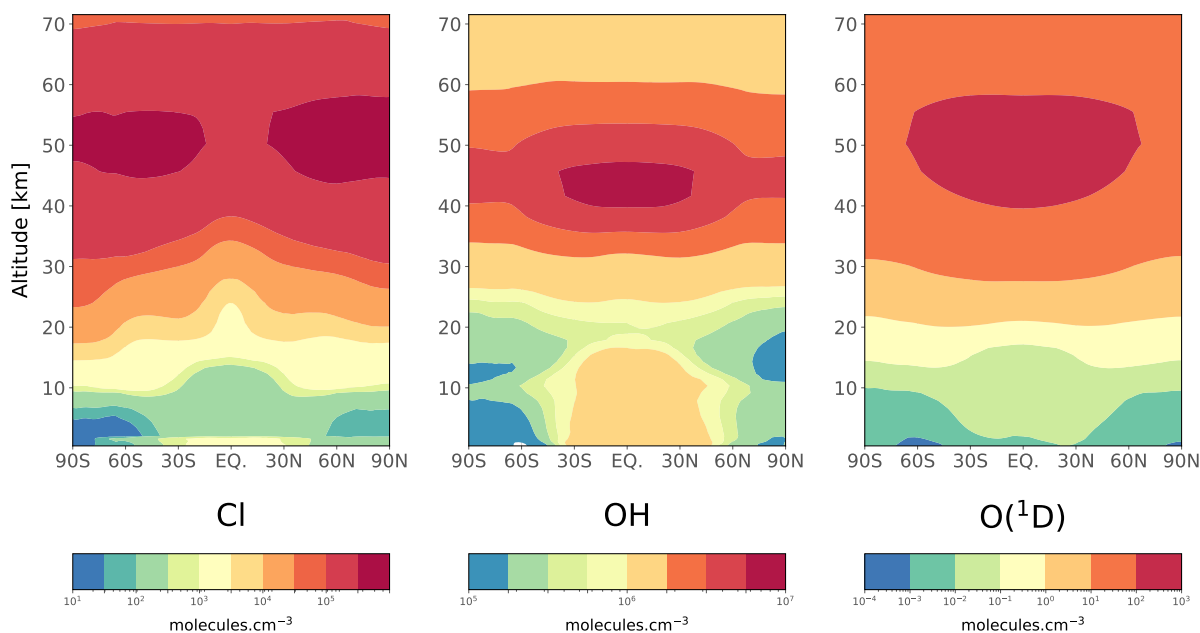


FIGURE IV.5 – Moyenne zonale des concentrations annuelles (en molec.cm⁻³) des radicaux Cl, OH, O(¹D).

2.4 Signatures isotopiques de sources

Les signatures isotopiques sont prescrites pour chaque catégorie d'émission en se basant sur de nombreuses données issues de la littérature. Le nombre d'études portant sur les signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ est cependant bien plus important que pour les signatures isotopiques $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ (Sherwood et al., 2017).

Dans le cas de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$, lorsque les données sont suffisantes, des valeurs sub-régionales ou régionales sont choisies, de façon à limiter les erreurs engendrées par une mauvaise représentation spatiale des signatures isotopiques (Feinberg et al., 2018). Sinon, des valeurs mondiales sont choisies par défaut. Un résumé des valeurs prescrites pour $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ est donné dans le tableau IV.1, page 52. Des cartes de signatures sont données sur la figure IV.6 pour compléter le tableau. Les signatures isotopiques des émissions des zones humides affichent bien une dépendance à la latitude, avec des valeurs plus appauvries en ¹³C dans les régions boréales et plus enrichies dans les régions tropicales. Les signatures des émissions associées à la combustion de biomasse et de biocarburants sont dépendantes de la végétation (C3/C4). La combustion dans les régions tropicales (e.g., en Afrique) émet du CH₄ qui est donc plus enrichi que dans les autres régions. Les signatures des émissions de l'agriculture et des déchets dépendent du pays et de la nourriture donnée au bétail (C3/C4). Les signatures des émissions associées aux énergies fossiles dépendent principalement du pays et des contributions des émissions du charbon, du pétrole et du gaz aux émissions de la région. Par exemple, les fortes émissions du charbon en Chine contribue fortement à la richesse en ¹³C de la signature isotopique du pays en comparaison avec d'autres régions.

Dans le cas de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$, des valeurs mondiales par source tirées de Warwick et al. (2016) et en accord avec les intervalles suggérés par Röckmann et al. (2016) sont prescrites : -210 ‰ pour la combustion de biomasse et biocarburants, -330 ‰ pour l'agriculture et déchets, -183 ‰ pour les énergies fossiles et -250 ‰ pour les autres sources naturelles. Pour les zones humides, les régions boréales (-360 ‰) et tropicales (-320 ‰) sont cependant différenciées.

TABLE IV.1 – Valeurs des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ utilisées pour les différentes catégories et sous-catégories d'émissions. Les valeurs sont moyennées en pondérant par les flux de CH_4 de la catégorie d'émission. Les catégories résultent de l'agrégation de multiples sous-catégories d'émissions. * Les valeurs sont prescrites à une échelle inférieure ou égale à l'échelle régionale.

E19 : (Etiopie et al., 2019); CH19 : Chang et al. (2019); GA18 : Ganesan et al. (2018); TH18 : Thompson et al. (2018); SH17 : Sherwood et al. (2017); SH16 : Schwietzke et al. (2016); WA16 : Warwick et al. (2016); ZA16 : Zazzeri et al. (2016); TO12 : Townsend-Small et al. (2012); KL10 : Klevenhusen et al. (2010); BO06 : Bousquet et al. (2006); BR01 : Bréas et al. (2001); SA01 : Sansone et al. (2001); CH00 : Chanton et al. (2000); HO00 : Holmes et al. (2000); CH99 : Chanton et al. (1999); BE98 : Bergamaschi et al. (1998); LE93 : Levin et al. (1993);

Catégories	Signature mondiale (‰)	Sous-catégories	Signature mondiale (‰)	Références
Agriculture et déchets	-59.1 *	Culture du riz Fermentation entérique Déchets de l'agriculture Décharges Traitement des eaux usées	-63.0 -64.7 * -52.0 -52.0 -48.0	SH17; BO06; BR01 CH19 KL10; LE93 TO12; CH99; BE98; LE93 TO12; CH99; BE98; LE93
Énergies fossiles	-44.1 *	Pétrole et gaz naturel Charbon	-44.9 * -42.3 *	SH07 SH07; ZA16
Combustion de biomasse et biocarburants	-22.3 *	Combustion de biomasse Combustion de biocarburants	-24.9 * -20	BO06; CH00 CH00
Zones humides	-60.8 *	Zones humides	-60.8 *	GA18
Autres sources naturelles	-50.7 *	Sources géologiques Sources océaniques Termites	-49 -42 -63	E19 BR01; HO00; SA01 TH18; SH16; SH17; WA16

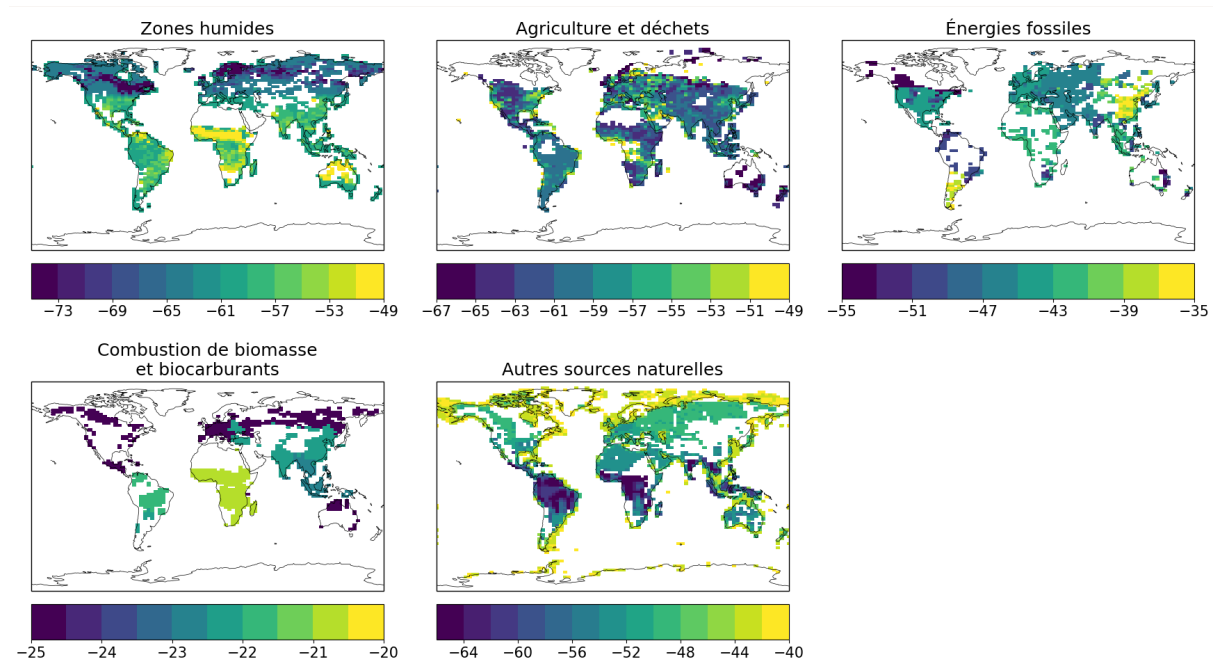


FIGURE IV.6 – Signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ moyennées sur la période 2000-2017 pour cinq catégories d'émissions. Les signatures ne sont affichées que lorsque le flux de CH_4 associé est supérieur à $0.2 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$. L'unité est en ‰ sur l'échelle PDB. Le détail de ces estimations est donnée dans la section 2.4, page 51.

3 L'observation du méthane atmosphérique

Les premières mesures des concentrations atmosphériques de CH_4 datent des années 60 (Rasmussen and Khalil, 1981; Blake et al., 1982; Stephens, 1985). Depuis, plusieurs méthodes de mesure ont été développées, pouvant être séparées en deux catégories distinctes : les mesures in-situ et flacon d'un côté et les mesures par télédétection, plus récentes, de l'autre.

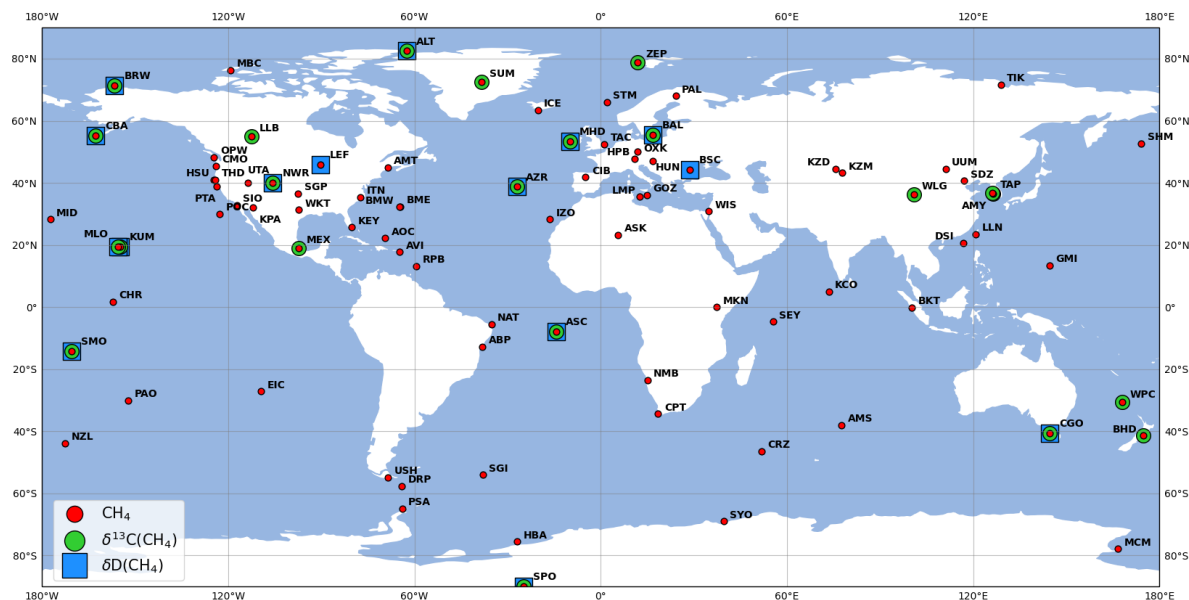


FIGURE IV.7 – Emplacement des stations de surface du réseau GGGRN du NOAA GML. Les stations fournissant des mesures de CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sur la période 1998-2018 sont indiquées respectivement par des cercles rouges, verts et des carrés bleus.

3.1 Les mesures in-situ et flacon

La mesure flacon consiste à prélever un échantillon d'air dans un flacon spécial, le sceller, puis le transporter vers un lieu où la concentration de CH_4 pourra plus facilement être analysée.

La mesure in-situ consiste à prélever un échantillon directement sur le lieu d'analyse. L'air peut ainsi être prélevé en continu, produisant des mesures à une fréquence temporelle plus élevée que la mesure flacon.

Deux grandes familles d'instruments existent pour analyser ces échantillons d'air : la première regroupe les instruments utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flammes (méthode GC-FID). Elle consiste à séparer les gaz présents dans l'échantillon d'air par chromatographie puis à mesurer la quantité de CH_4 à l'aide du détecteur. Dans les années 60, cette méthode était la seule façon d'observer les concentrations de CH_4 dans l'air. Aujourd'hui, la méthode GC-FID est toujours largement utilisée dans le monde. En parallèle, la méthode par Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS, Crosson, 2008), aussi développée dans les années 60 mais adaptée plus tard à la mesure du CH_4 dans les années 2000, est de plus en plus utilisée. Elle est basée sur la mesure du taux d'absorption de la lumière circulant dans une cavité optique remplie avec l'échantillon d'air. Cette méthode permet d'acquies des mesures à une fréquence importante (0.1-1 Hz) et de réduire le nombre de calibrations nécessaires, facilitant la gestion des équipements.

Aujourd'hui, de nombreuses stations équipées d'instruments de mesure sont établies dans le monde afin de fournir une représentation précise de la distribution mondiale de CH_4 (Dlugokencky et al., 1994; Prinn et al., 2000) à l'aide de mesures par flacon ou in-situ. Des véhicules et des bateaux sont aussi

régulièrement utilisés afin de mieux échantillonner la surface. Cependant, les mesures de surface sont incapables de fournir une représentation verticale des concentrations atmosphériques de CH₄.

Pour remédier à cela, d'autres types de mesures sont effectués en altitude afin d'échantillonner le profil vertical de CH₄. Des ballons sont notamment régulièrement lancés afin de prélever des échantillons d'air jusqu'à 20-30 km d'altitude. Plus récemment, la technique AirCore a été développée pour améliorer l'échantillonnage des ballons (Membrive et al., 2017; Karion et al., 2010). Cette méthode consiste à envoyer un ballon gonflé d'hélium dans le ciel. Une balise GPS et un long tube en acier inoxydable de diamètre très fin (~ 1 cm) enroulé sous forme de bobine sont accrochés à ce ballon. À mesure que le ballon s'élève, la pression extérieure diminue. En conséquence, le ballon gagne en volume et le tube se vide en s'équilibrant avec la pression ambiante. Autour de 25-30 km, la pression extérieure est si faible que le ballon éclate, provoquant la chute du tube et de la balise GPS. Pendant la descente ralentie par un parachute, le tube se remplit en échantillonnant l'air de manière continue. Au sol, une commande électronique permet de verrouiller le tube. Si celui-ci est récupéré rapidement (1 à 12 heures), le profil vertical de CH₄ peut être déduit en analysant cette accumulation de couches d'air. Si le temps entre la récupération du tube et l'analyse est trop long, la diffusion moléculaire de l'air dans le tube peut dégrader les résultats. Des instruments peuvent aussi être embarqués à bord d'avions commerciaux ou privés en dessous de 10 km d'altitude afin de couvrir une plus grande surface.

TABLE IV.2 – Liste des principaux réseaux de mesures fournissant des observations de CH₄, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ d'après le site de la WDCGG (<https://gaw.kishou.go.jp/>). En dehors du réseau ICOS, seuls les réseaux ayant publié les données d'au moins deux stations sur ce site sont indiqués ici. Certains réseaux de mesures n'ont pas publié leurs données isotopiques sur le site de la WDCGG et le nombre de stations fournissant ce genre de données peut être en réalité plus grand que celui indiqué ici. D'autres laboratoires fournissant des mesures isotopiques sont référencés dans Umezawa et al. (2018). * Les mesures isotopiques du NOAA GML sont effectuées par l'INSTAAR.

Opérateur/Réseau	Acronyme	Pays	Nombre de stations de surface		
			CH ₄	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$	$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$
NOAA Global Monitoring Laboratory	NOAA GML	États-Unis	86	22*	15*
Integrated Carbon Observation System	ICOS	Europe	36	0	0
Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation	CSIRO	Australie	12	0	0
Advanced Global Atmospheric Gases Experiment Science Team	AGAGE	Multinational	10	0	0
Environment and Climate Change Canada	ECCC	Canada	10	0	0
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement	LSCE	France	7	0	0
German Environment Agency	UBAG	Allemagne	6	0	0
National Institute of Water & Atmospheric Research Ltd.	NIWA	Nouvelle-Zélande	3	3	0
Japan Meteorological Agency	JMA	Japon	3	0	0
National Institute for Environmental Studies	NIES	Japon	2	0	0
Finnish Meteorological Institute	FMI	Finlande	2	0	0

Les incertitudes associées aux mesures in-situ et flacon de CH₄ sont très faibles (0.1-1 %) et seules des interpolations spatiales et temporelles sont nécessaires pour comparer ce type d'observation aux valeurs simulées par un CTM. Par ailleurs, des mesures des signaux isotopiques de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sont aussi effectuées en analysant des échantillons d'air (principalement récupérés par flacon) à l'aide de la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse à rapport

isotopique (GC-IRMS pour *Gas Chromatography- Isotope Ratio Mass Spectrometry*) en flux continu (Umezawa et al., 2018; Vaughn et al., 2004). Cette technique permet d'obtenir des incertitudes inférieures à 0.15 ‰ pour $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et 5 ‰ pour $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ (White et al., 2021; Warwick et al., 2016; Quay et al., 1999). Cependant, des écarts de mesure significatifs entre les différents laboratoires ont été observés pour $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ (Levin et al., 2012) et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ (Bock et al., 2014) et des ajustements sont souvent nécessaires si des observations provenant de différents laboratoires doivent être utilisées (Umezawa et al., 2018).

Aujourd'hui, de nombreux laboratoires et universités fournissant des observations de gaz traces, comme le CH_4 , sont organisés autour de réseaux de mesures et coopèrent sous l'égide du programme Global Atmosphere Watch (GAW) de la World Meteorological Organization (WMO). Le tableau IV.2, page 54, résume les principaux réseaux de mesures qui fournissent régulièrement des observations du CH_4 et de ses isotopes à plusieurs endroits dans le monde. Avec le développement de ces réseaux et afin de garantir une compatibilité entre les différentes mesures effectuées à travers le monde, des standards de mesures ont été créés (e.g., WMO-2004A pour la mesure de CH_4). Les observations sont par ailleurs communiquées au World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG) afin de centraliser l'ensemble des données acquises.

Même si la précision des mesures in-situ et flacon est importante, la couverture des réseaux d'observation reste faible dans certaines régions du monde (voir figure IV.7, page 53). En comparaison avec des régions situées dans les pays développés, des régions tropicales (comme l'Afrique et l'Amérique du Sud) ou polaires (comme la Sibérie) sont en effet relativement peu échantillonnées par le réseau GGGRN du NOAA GML malgré leur importance en terme d'émissions de CH_4 (voir figure IV.4, page 49). En Sibérie, le *National Institute for Environmental Studies* (NIES, Tsukuba, Japon) entretient un réseau (*Japan-Russia Siberian Tall Tower Inland Observation Network*; JR-STATIONS) de huit stations qui fournissent de mesures continues de concentrations de CH_4 et qui permettent de combler partiellement le manque de données de la NOAA dans cette région (Sasakawa et al., 2010). Cependant, aucun réseau de mesure ne fournit une quantité suffisante de données en Amérique du Sud et en Afrique.

3.2 Les mesures par télédétection

La mesure par télédétection est une mesure indirecte de la concentration atmosphérique de CH_4 . Elle utilise la capacité du CH_4 à pouvoir absorber certaines longueurs d'onde électromagnétiques bien spécifiques. En étudiant le spectre lumineux émis ou réfléchi par la surface de la Terre (ou par un instrument dédié), il est possible d'en déduire la quantité de CH_4 présente sur le trajet de ce rayonnement.

La mesure par satellite est la plus connue des mesures par télédétection. Le premier satellite à vocation météorologique, TIROS-1, a été lancé par la *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) en 1960. Depuis, de nombreux satellites ont été envoyés dans l'espace, tous avec des objectifs différents. Parmi eux, certains ont permis et permettent encore de mesurer les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Les données fournies par le spectromètre SCIAMACHY (*SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric Cartography*), installé à bord du satellite ENVISAT (*ENVironment SATellite*) lancé en 2002, ont permis de construire les premières mesures de colonnes de CH_4 atmosphérique en 2005 (Buchwitz et al., 2005; Frankenberg et al., 2005). Depuis, plusieurs satellites permettent d'obtenir ces données avec une précision et une résolution qui ne cessent d'augmenter au fil des lancements. Les instruments fournissant ce type de mesures et les satellites associés sont référencés dans le tableau IV.3, page 56.

Les instruments à bord des satellites déjà lancés sont tous des spectromètres à transformée de Fourier basés sur des interféromètres de Michelson qui captent le rayonnement électromagnétique provenant de la surface de la Terre. Cette technique passive ne permet pas d'obtenir des mesures précises lorsque la luminosité diminue (e.g., pendant la nuit). En particulier, les régions dans les hautes-latitudes sont particulièrement difficiles à observer pendant les nuits polaires. De plus, la présence d'aérosols ou de cirrus produit des erreurs de mesures systématiques d'une amplitude inconnue, qui complexifie le traitement

TABLE IV.3 – Caractéristiques des satellites conçus dans le but de mesurer les colonnes de CH₄. Seuls les principaux satellites dont les mesures ont été, ou vont être utilisées pour l'estimation d'émissions de CH₄ par inversion atmosphérique sont présentés ici. Pour chaque satellite est donné l'instrument de mesure, l'opérateur de la mission, l'année de lancement du satellite, le statut de la mission et une référence pour obtenir plus d'informations.

Satellite	Instrument	Opérateur	Année de lancement	Statut	Référence
ENVISAT	SCHIAMACHY	ESA	2002	Terminé	Frankenberg et al. (2006)
GOSAT	TANSO-FTS	JAXA	2009	En cours	Parker et al. (2020)
Sentinel-5P	TROPOMI	ESA	2017	En cours	Hu et al. (2018)
GOSAT 2	TANSO-FTS	JAXA	2018	En cours	Suto et al. (2021)
MetOp-SG A	Sentinel-5	ESA EUMETSAT	2023	En préparation	Irizar et al. (2019)
MERLIN	IPDA	CNES DLR	2026	En préparation	Bousquet et al. (2018)

des données. Avec un lancement prévu pour 2026, le satellite MERLIN (*Methane Remote Sensing Lidar Mission*) embarquera l'instrument IPDA (*methane Integrated Path Differential Absorption*). Ce LIDAR (*LIght Detection And Ranging*) permettra d'observer les radiances de manière active et permettra de réduire les biais inhérents aux techniques passives (Bousquet et al., 2018; Ehret et al., 2017; Kiemle et al., 2011).

Ces satellites fournissent une mesure intégrée sur toute la colonne atmosphérique des concentrations de CH₄ avec des erreurs aléatoires restant supérieures (à proches) de celle des mesures in-situ (1-10 %) mais affichant des erreurs systématiques plus importantes (typiquement 3-6 ppb pour GOSAT, Parker et al., 2020). Cependant, ce type de mesure a l'avantage de fournir une couverture spatiale bien plus élevée que les mesures in-situ (voir figure IV.8).

Des mesures par télédétection des colonnes sont aussi réalisées depuis la surface par le réseau TCCON (*Total Carbon Column Observing Network* Wunch et al., 2010). Des spectromètres à transformée de Fourier sont placés à différents endroits du globe pour effectuer des mesures des colonnes de CH₄ en utilisant le spectre solaire. Le réseau TCCON est notamment utilisé pour valider les mesures de colonnes de CH₄ effectuées par les satellites mentionnés ci-dessus (Parker et al., 2020; Toon, 2015).

3.3 Présentation des observations utilisées

Des observations des concentrations atmosphériques de CH₄ en surface, colonnes atmosphériques de CH₄, profils verticaux de CH₄ et signaux isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sont utilisées dans ces travaux pour :

- Évaluer les simulations directes du transport atmosphérique du CH₄ et de ses isotopes
- Être assimilées dans les inversions
- Évaluer les résultats des inversions

Des observations de surface entre 1998 et 2018 sont assimilées dans les inversions réalisées pour ce travail de thèse (chapitres VI, VII et VIII). Elles sont majoritairement issues du réseau GGGRN du NOAA GML qui fournit à la fois des observations des concentrations atmosphériques de CH₄ (Dlugokencky, 2021) et de ses signaux isotopiques (White et al., 2021). 86 stations fournissent des observations de CH₄ entre 1998 et 2018 (voir figure IV.7, page 53). Seule une trentaine de ces stations ont suivi les concentrations de CH₄ pendant toute la période 1998-2018 mais toutes sont utilisées ici afin de maximiser le nombre de contraintes. La fréquence temporelle est généralement hebdomadaire et les incertitudes de mesure sont inférieures à 10 ppb (~ 0.5 %). L'INSTAAR a aussi analysé des flacons prélevés à 22 de

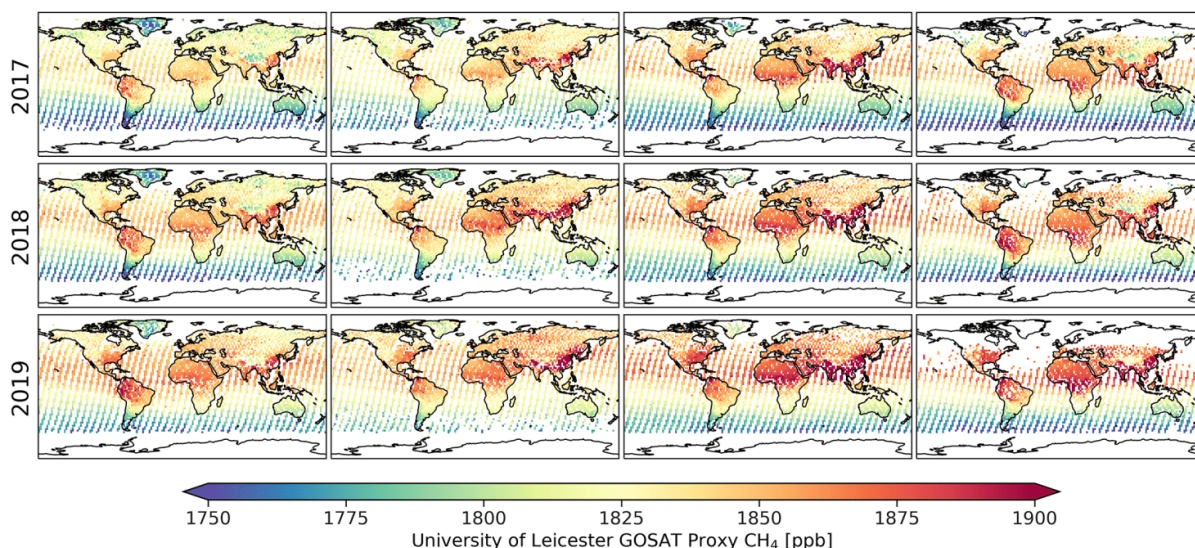


FIGURE IV.8 – Cartes mondiales de colonnes de CH₄ entre 2017 et 2019 séparées en quatre saisons : printemps (MAM), été (JJA), automne (SON) et hiver (DJF). Elles sont fournies par l’Université de Leicester (Parker et al., 2020) en utilisant les données de l’instrument TANSO-FTS à bord du satellite GOSAT.

ces 86 stations à une fréquence quasi-hebdomadaire pour fournir des observations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ pendant la période 1998-2018 (voir figure III.3 dans le chapitre III, page 37). L’incertitude de mesure associée est inférieure à 0.15 ‰. La même chose a été faite pour obtenir des observations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à 15 de ces 86 stations pendant la période 2004-2010. L’incertitude de mesure n’est pas fournie avec les données mais la valeur de 3 ‰ est utilisée dans d’autres études (e.g., Quay et al., 1999). Des données fournies par d’autres réseaux (AGAGE, CSIRO, LSCE...), en moindre quantité, sont aussi utilisées dans le chapitre VII.

Des observations des colonnes atmosphériques de CH₄ sont utilisées dans le chapitre VI pour évaluer les résultats des inversions (voir figure IV.8). Elles sont fournies par un algorithme développé par l’Université de Leicester (Parker et al., 2020) qui prend en entrée les mesures de radiance effectuées par l’instrument TANSO-FTS installé à bord du satellite GOSAT (Kuze et al., 2009). La version 9.0 des données de l’Université de Leicester est utilisée ici et couvre la période 2009-2019.

Des observations du profil vertical de CH₄ sont aussi utilisées dans le chapitre VI pour évaluer les résultats des simulations. Ces observations ont été réalisées en utilisant la méthode AirCore (Membrive et al., 2017; Karion et al., 2010). Les 115 profils AirCore utilisés ici sont issus de la NOAA (80) et du LSCE (35).

Enfin, des observations de profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ récupérées par ballon et fournies par Röckmann et al. (2011) sont aussi utilisées dans le chapitre VI.

Conclusion du chapitre

Les éléments utilisés pour réaliser des simulations et des inversions dans le cadre de cette thèse, ont été introduits dans ce chapitre. Le modèle de transport LMDz est couplé au module de chimie simplifiée SACS afin de réaliser des simulations de concentrations atmosphériques de CH₄. Ces simulations se basent sur des conditions initiales, estimations de sources, concentrations de radicaux libres, puits par le sol, signatures isotopiques de sources qui ont été présentés dans ce chapitre. Enfin, les différentes manières de mesurer le CH₄ et ses signaux isotopiques ainsi que les différents réseaux de mesures produisant ce genre d’observations ont été introduits. Bien que l’ensemble des éléments présentés constituent la base des simulations et inversions réalisées dans les travaux des chapitres VI, VII et VIII, d’autres éléments

ont été utilisés pour effectuer des tests de sensibilité dans les différents chapitres de développement. Dans le chapitre suivant, la théorie de l'inversion atmosphérique, qui est utilisée dans les chapitres **VII** et **VIII**, est introduite.

L'inversion atmosphérique

Sommaire

1	Le problème d'inversion atmosphérique	60
1.1	Un problème inverse	60
1.2	Espace de contrôle et espace des observations	61
1.3	Variables et paramètres du problème discrétisé	61
1.4	Définition des erreurs	62
1.4.1	Erreur d'ébauche	62
1.4.2	Erreur d'observation	63
1.4.3	Erreur d'analyse	65
1.5	Exemple simple d'application	65
1.5.1	Problème direct	65
1.5.2	Problème inverse	66
1.5.3	Résolution	67
1.5.4	Application numérique	68
2	Résolution du problème inverse	68
2.1	Le formalisme bayésien	68
2.2	L'hypothèse gaussienne	69
2.3	La fonction de coût	70
2.4	L'opérateur adjoint	70
2.5	Les méthodes de résolution	72
2.5.1	La méthode analytique	72
2.5.2	La méthode d'ensemble	72
2.5.3	La méthode variationnelle	73
2.6	Le système d'inversion CIF-LMDz-SACS	74

“The combination of some data and an aching desire for an answer does not ensure that a reasonable answer can be extracted from a given body of data.”

— John Wilder Tukey, *inventor of the Fast Fourier Transform algorithm*

LA NOTION D'INVERSION ATMOSPHÉRIQUE a été introduite rapidement dans la section 1.2 du chapitre III, page 30. Cette méthode est utilisée pour estimer le bilan mondial du CH₄ par approche descendante. Le problème d'inversion atmosphérique est résolu en s'appuyant sur la théorie des problèmes inverses qui fait intervenir de nombreuses notions et une formulation mathématique qui sont explicitées dans ce chapitre.

Dans un premier temps, les concepts, inconnues, paramètres et notations utilisés dans la résolution du problème d'inversion atmosphérique sont introduits et le problème est formalisé dans la section 1. Ensuite, les hypothèses et méthodes utilisées dans cette thèse sont décrites dans la section 2.

1 Le problème d'inversion atmosphérique

Le problème d'inversion atmosphérique repose sur des concepts et un cadre mathématique formel que nous introduisons ici.

1.1 Un problème inverse

L'inversion atmosphérique se base sur la notion de problème inverse, qui est rencontrée dans de nombreux domaines autres que les sciences atmosphériques. Le problème inverse, par définition, est l'inverse d'un problème direct. Le problème direct cherche à déterminer les conséquences ou les effets de certaines causes parfaitement caractérisées. Par exemple, la détermination de la hausse de température dans une pièce complètement isolée due à la présence de deux radiateurs électriques est un problème direct. Le problème inverse, au contraire, remonte le lien de causalité en partant des conséquences pour revenir aux causes et repose sur la notion de grandeurs observables. Ainsi, l'homologue inverse de l'exemple ci-dessus pourrait être la détermination des caractéristiques électriques des radiateurs à partir de l'observation de la température de la pièce.

Un problème direct est bien posé lorsqu'on peut y lier une équation mathématique différentielle décrivant l'évolution temporelle des variables du système. Dans ce cas, le problème est déterministe : les mêmes causes engendreront toujours les mêmes phénomènes. Dans certaines conditions décrites par le théorème de Cauchy-Lipschitz, notamment la connaissance d'une condition initiale, la solution existe et est unique. Cependant, des phénomènes identiques peuvent résulter de causes différentes. Deux radiateurs avec des caractéristiques différentes peuvent engendrer la même variation de température dans la pièce que deux radiateurs identiques. Il est donc nécessaire de régulariser le problème et de fournir des contraintes supplémentaires au problème afin de choisir une solution parmi l'ensemble des solutions envisageables. Ces contraintes peuvent être par exemple des estimations a priori des causes ou des observations des phénomènes.

Dans le cadre de cette thèse, le problème direct auquel nous nous intéressons est la détermination des concentrations de CH₄ dans l'atmosphère à partir de la connaissance des sources et des puits de cette espèce. Le problème inverse associé est donc l'estimation des sources et des puits qui pourraient permettre d'expliquer les concentrations atmosphériques observées. Nous l'appelons ici « **problème d'inversion atmosphérique** » pour le différencier d'un problème d'inversion classique. Même si la détermination des puits est souvent intégrée au problème d'inversion atmosphérique, elle ne fait pas l'objet de cette thèse et seules les sources (ainsi que les concentrations initiales de CH₄) sont ici estimées par méthode inverse.

1.2 Espace de contrôle et espace des observations

Dans notre problème d'inversion, l'atmosphère peut être considérée comme un milieu déterministe. Cela signifie que pour un champ de sources et de puits, une météorologie (vents, température, pression...) et un champ de concentrations atmosphériques initiales de CH_4 donnés et rassemblés au sein d'un vecteur d'état \hat{x} , il existe un unique champ de concentrations \hat{y} possible à un temps t . Il existe donc un opérateur h déterministe permettant de relier l'espace de départ $\hat{\mathcal{E}}$ dans lequel évolue \hat{x} et l'espace d'arrivée $\hat{\mathcal{F}}$ dans lequel évolue \hat{y} :

$$\begin{aligned} h : \hat{\mathcal{E}} &\rightarrow \hat{\mathcal{F}} \\ \hat{x} &\mapsto \hat{y} \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

Résoudre le problème d'inversion atmosphérique consiste donc à évaluer l'état réel \hat{x}^t (t pour *true*), ou du moins une partie de celui-ci, en utilisant la connaissance de \hat{y} à notre disposition. Dans notre cas, seules les sources et les concentrations initiales de CH_4 sont d'intérêt et sont optimisées par inversion atmosphérique. Ces variables sont appelées « **variables de contrôle** » et l'espace $\hat{\mathcal{E}}$ associé est appelé « espace de contrôle ». Les autres grandeurs du système, comme la température de l'air, sont appelées « **paramètres** » et sont fixées dans le problème d'inversion. Ces choix dépendent cependant du problème d'inversion et certains paramètres pourraient devenir des variables de contrôle (et vice-versa) dans un autre problème. $\hat{\mathcal{F}}$ est appelé « espace des observations » et désigne l'ensemble des grandeurs observables et assimilables dans une inversion atmosphérique (concentrations atmosphériques, rapports isotopiques, colonnes atmosphériques...).

Afin de résoudre ce problème et de caractériser l'opérateur h liant les deux espaces, il est nécessaire de traduire les relations physiques entre l'espace de contrôle et l'espace des observations dans le monde mathématique. Modéliser ces relations nécessite ensuite de passer du monde mathématique au monde numérique et donc de discrétiser l'opérateur et les espaces.

1.3 Variables et paramètres du problème discrétisé

On note \mathbf{x}^t le vecteur discrétisé de l'état réel \hat{x}^t . C'est donc la projection de \hat{x}^t sur un espace discret \mathcal{E} inclus dans \mathbb{R}^n , avec n la dimension du problème à résoudre. Le vecteur \mathbf{x}^t est inconnu et l'inversion atmosphérique a pour but de l'approcher au plus près. Nous définissons donc le **vecteur de contrôle** \mathbf{x} qui regroupe l'ensemble des variables de contrôle que nous souhaitons optimiser.

Pour contraindre la recherche de cet état réel \mathbf{x}^t , deux informations sont utilisées. La première est la connaissance a priori de l'état du système étudié, donc des variables de contrôle. Le vecteur correspondant est noté \mathbf{x}^b et est appelé « **vecteur d'ébauche** ». La deuxième est l'observation atmosphérique. Le « **vecteur d'observations**, » noté \mathbf{y}^o , regroupe toutes les observations dont nous disposons. Il est inclus dans l'espace des observations \mathcal{F} qui est lui-même inclus dans \mathbb{R}^p , avec p le nombre d'observations à notre disposition.

L'opérateur d'observation \mathcal{H} permet de relier vecteur de contrôle et vecteur d'observations. C'est l'opérateur résultant de la discrétisation de l'opérateur h :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} : \mathbb{R}^n &\rightarrow \mathbb{R}^p \\ \mathbf{x} &\mapsto \mathbf{y} = \mathcal{H}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (\text{V.2})$$

Si aucune erreur de modélisation ou de mesure n'était prise en compte, la relation entre le vecteur de contrôle réel, le vecteur d'observations et l'opérateur d'observations serait :

$$\mathbf{y}^o = \mathcal{H}(\mathbf{x}^t) \quad (\text{V.3})$$

Cependant, ces erreurs existent et sont détaillées dans la section suivante.

Dans le cadre de l'inversion atmosphérique, l'opérateur d'observation est une composition du modèle de chimie-transport ainsi que d'opérateurs d'agrégation et d'interpolation. Ces derniers sont nécessaires car les observations sont rarement directement comparables aux sorties du modèle.

La solution au problème d'inversion atmosphérique est contenue dans le « **vecteur d'analyse** » et est notée \mathbf{x}^a . Ce vecteur regroupe les variables de contrôle optimisées. Si le problème d'inversion est bien posé, les valeurs de ce vecteur sont plus proches des valeurs réelles du vecteur \mathbf{x}^t que ne le sont les valeurs a priori du vecteur \mathbf{x}^b .

1.4 Définition des erreurs

Aucune observation en sciences atmosphériques n'est certaine et aucun modèle ne représente parfaitement la réalité. L'état réel du système étudié n'est donc jamais parfaitement connu. La notion de variable aléatoire est généralement utilisée afin de représenter l'erreur inhérente à la mesure ou à la modélisation de la réalité. L'identification et la quantification de ces erreurs est une étape clé dans les méthodes d'inversion atmosphérique car une mauvaise estimation de ces erreurs peut fortement influencer le résultat.

1.4.1 Erreur d'ébauche

L'erreur d'ébauche (ou erreur a priori) est représentée par un vecteur aléatoire dans l'espace de contrôle. Ses composantes quantifient le degré d'incertitude des composantes de \mathbf{x}^b par rapport à la réalité. Plus elle est élevée, moins l'information détenue avant le processus d'inversion est robuste. L'erreur d'ébauche est définie par :

$$\boldsymbol{\epsilon}^b = \mathbf{x}^t - \mathbf{x}^b \quad (\text{V.4})$$

On suppose que cette erreur a un biais nul :

$$\mathbb{E}[\boldsymbol{\epsilon}^b] = 0 \quad (\text{V.5})$$

avec $\mathbb{E}[\cdot]$ l'espérance d'une variable aléatoire. De plus, nous associons à cette erreur la matrice de covariance \mathbf{B} définie par :

$$\mathbf{B} = \mathbb{E}[(\boldsymbol{\epsilon}^b)(\boldsymbol{\epsilon}^b)^T] \quad (\text{V.6})$$

avec $(\cdot)^T$ la transposée d'un vecteur ou d'une matrice.

La quantification de la matrice \mathbf{B} est un champ de recherche à part entière de l'inversion atmosphérique du fait de sa complexité et de son influence sur les résultats d'une inversion. Certaines méthodes de quantification objective existent comme celle du schéma de Desroziers (Berchet et al., 2013; Desroziers and Ivanov, 2001), celle du maximum de vraisemblance (Berchet et al., 2013; Michalak et al., 2005) ou encore celle de la contrainte sur \mathbf{B} dans l'espace des observations (Berchet et al., 2013; Desroziers et al., 2005). Dans ces travaux de thèse, nous utilisons une méthode plus empirique tirée de plusieurs études (Pison et al., 2009; Bousquet et al., 2011; Cressot et al., 2014; Locatelli et al., 2015a). Les termes diagonaux de la matrice \mathbf{B} sont calculés, pour chaque cellule, en prenant les flux de cette cellule et des huit cellules adjacentes. L'écart-type est alors choisi égal à un pourcentage du maximum de ces flux. Par exemple, nous choisissons un pourcentage de 100 % pour les flux de CH_4 dans ces travaux. Les termes non-diagonaux sont estimés en considérant une décroissance spatiale en exponentielle suivant la formule suivante :

$$c(i, j) = \sigma_i \cdot \sigma_j \cdot \exp\left(-\frac{D(x_i, x_j)}{L}\right) \quad (\text{V.7})$$

avec D la distance entre les centres des deux cellules i et j , σ_i et σ_j les écarts-types associés aux cellules et L une longueur de corrélation de référence. Ici, nous choisissons une longueur de corrélation de 500 km au-dessus des continents et 1000 km au dessus des océans. Les corrélations temporelles sont négligées dans ces travaux de thèse.

1.4.2 Erreur d'observation

L'erreur d'observation, notée ϵ^o et appartenant à l'espace des observations, est la somme de deux erreurs : l'erreur de mesure ϵ^μ et l'erreur de modélisation ϵ^m .

Erreur de mesure

Toute mesure d'une grandeur suppose une incertitude associée aux erreurs dues à l'instrument de mesure, à l'opérateur ou la variabilité de la grandeur mesurée. On distingue deux types d'erreurs de mesure :

- Lorsqu'un même opérateur répète plusieurs fois, dans les mêmes conditions, la mesure d'une même grandeur, les valeurs mesurées peuvent être différentes. On parle alors d'erreur de mesure aléatoire ou d'**erreur de répétabilité**.
- De plus, lors d'une mesure unique, la précision de l'appareil de mesure, la façon dont il est utilisé et la qualité de la mesure sont à prendre en compte : l'erreur correspondante est appelé erreur ou **biais systématique**.

On suppose ici, comme pour l'erreur d'ébauche, que la partie systématique est nulle. Cette simplification est justifiée dans le cas des mesures in-situ par la précision des instruments utilisés. Cependant, cette hypothèse se justifie moins dans le cas de mesures satellites qui affichent souvent un biais systématique important (Parker et al., 2020). Ce type de biais peut avoir des conséquences sur les résultats d'une inversion en créant un biais similaire sur les estimations postérieures des émissions (Kulawik et al., 2016). Si le biais est spatialement uniforme, son influence peut être compensée en s'aidant des mesures de surface. Cependant, l'influence de ce biais sur les résultats peut être plus difficile à estimer et à compenser dans le cas d'une dépendance latitudinale (Jacob et al., 2016; Bergamaschi et al., 2009).

Dans ce travail de thèse, nous n'utilisons que des mesures de surface pour résoudre les problèmes d'inversion atmosphérique et l'erreur de mesure, notée ϵ^μ , peut donc être considérée comme purement aléatoire. Une estimation de cette erreur aléatoire est généralement faite en mesurant plusieurs fois la même grandeur avec la même méthode au même moment. Dans le cas du CH_4 , cette estimation de l'erreur est fournie avec chaque mesure (isotopique ou non). Pour les mesures flacon ou in-situ de CH_4 , elle est généralement de 0.1-1 ‰ (voir section 3.1 du chapitre IV, page 53). Pour les mesures isotopiques par flacon, elle est généralement de 0.05-0.15 ‰ pour $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et 1-5 ‰ pour $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

L'erreur de mesure est finalement définie par la relation :

$$\epsilon^\mu = \mathbf{y}^o - \mathbf{y}^t \quad (\text{V.8})$$

avec \mathbf{y}^t le vecteur d'observations qui serait obtenu si la mesure était parfaite, c'est-à-dire sans erreur de mesure.

Erreur de modélisation

Cette erreur englobe plusieurs types d'erreurs générés par la discrétisation de l'espace et par la mauvaise représentation des phénomènes physiques, notamment sous-mailles.

La résolution des différentes équations non-linéaires propres à un système physique (équations du mouvement, équations de conservation de la masse, conservation de l'énergie...) nécessite le passage d'un espace continu de dimension infinie à un espace discret de dimension finie. Les boîtes de la grille numérique utilisée dans le cadre de cette thèse ont des dimensions de l'ordre de la centaine de kilomètres. En étant moyennées sur de telles volumes, les grandeurs calculées sont incapables de représenter la variabilité à plus petite échelle. Cela génère des erreurs de représentativité (voir exemple sur la figure V.1, page 64).

En plus des erreurs de représentativité, la discrétisation et la résolution numérique des équations continues, les paramétrisations physiques et les incertitudes dans les forçages météorologiques peuvent générer des erreurs supplémentaires (Szénási et al., 2021). En particulier, la modélisation du transport

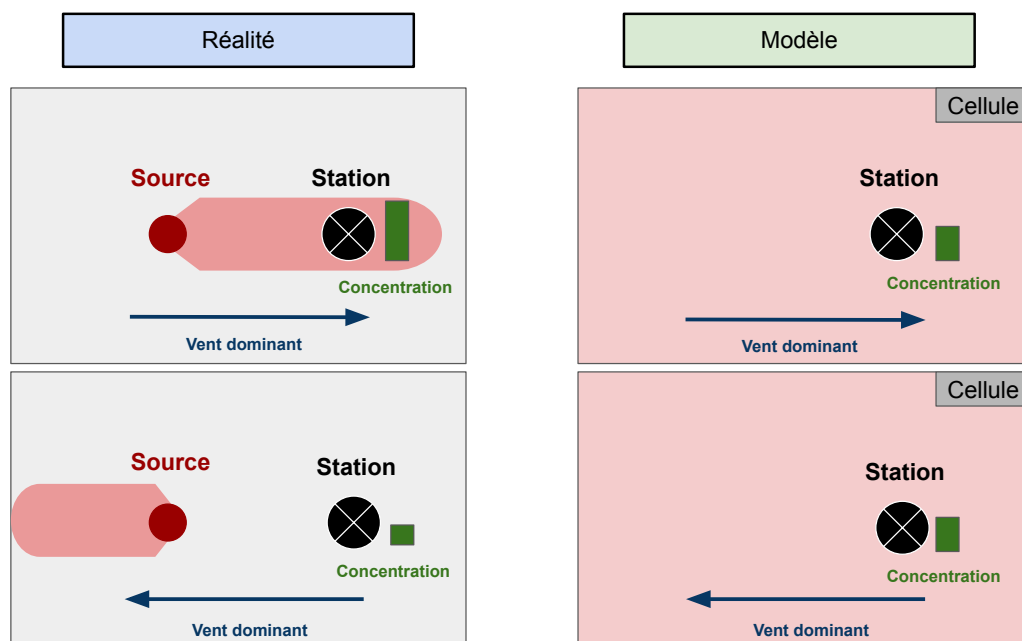


FIGURE V.1 – Représentation schématique d'un exemple d'erreur de représentativité. Dans un modèle de chimie-transport (panneaux de droite), les émissions sont mélangées instantanément dans l'ensemble de la boîte (rouge clair). En réalité (panneaux de gauche), les concentrations mesurées par une station (cercle noir) dépend de 1) la variabilité des émissions réelles à une échelle inférieure à la maille et 2) de la direction du vent dominant (flèche bleue). Si ces émissions locales sont situées en amont de la station par rapport au vent (panneau en haut à gauche), cela peut conduire à une sous-estimation des concentrations simulées (barres vertes) dans la cellule du modèle (panneau en haut à droite) par rapport à celles mesurées à la station. Inversement, si les émissions réelles sont situées en aval (en haut à gauche), cela peut conduire à une sur-estimation. Exemple tiré de [Bergamaschi et al. \(2010\)](#).

atmosphérique est source d'erreurs en raison de la représentation de la convection, du mélange dans la couche limite et de l'advection ([Locatelli et al., 2013](#)).

Plusieurs méthodes existent pour prendre en compte l'erreur de modélisation. [Chevallier et al. \(2005\)](#) définissent 16 points de grille pour chaque observation : 8 points de grille autour du point de grille correspondant à l'observation au pas de temps précédent l'observation et 8 points au pas de temps suivant l'observation. L'erreur est définie comme la moyenne des écarts-types calculés sur ces 16 points de grille. [Pison et al. \(2009\)](#) utilisent les moyennes annuelles de variabilité synoptique fournies par [GLOBALVIEW-CH4 \(2005\)](#). [Bergamaschi et al. \(2005\)](#) se basent sur les gradients spatiaux des concentrations de CH₄ aux stations, en utilisant les cellules adjacentes à celle de l'observation. L'erreur est estimée en prenant la moyenne journalière du gradient moyen sur toutes les directions. Enfin, [Locatelli et al. \(2013, 2015b\)](#) utilisent une courbe lissant ces observations pour chaque station. Cette courbe est composée d'une partie harmonique et d'une partie polynomiale pour représenter à la fois le cycle saisonnier et la tendance à long-terme ([Masarie and Tans, 1995](#)). L'erreur est ensuite estimée en calculant la déviation résiduelle standard (RSD pour *Residual Standard Deviation*) entre cette courbe et les observations. Nous privilégions cette méthode dans ces travaux, y compris pour les observations isotopiques.

L'erreur de modélisation, souvent réduite à l'erreur de représentation, est généralement de plusieurs dizaines de ppb dans le cas du CH₄ ([Meirink et al., 2008](#)), largement supérieure aux erreurs instrumentales des mesures in-situ mais comparable à celles des mesures par satellite.

L'erreur de mesure est finalement définie par la relation :

$$\epsilon^m = \mathbf{y}^t - \mathcal{H}(\mathbf{x}^t) \quad (\text{V.9})$$

Formulation

Finalement, l'erreur d'observation est définie par la formule :

$$\epsilon^o = \epsilon^\mu + \epsilon^m = \mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}^t) \quad (\text{V.10})$$

On associe à l'erreur d'observation la matrice de covariance \mathbf{R} définie par :

$$\mathbf{R} = \mathbb{E}[(\epsilon^o)(\epsilon^o)^T] \quad (\text{V.11})$$

Les corrélations temporelles et spatiales (termes non-diagonaux de \mathbf{R}) entre les composantes de l'erreur d'observation sont négligées ici car les observations sont supposées suffisamment distantes dans le temps et dans l'espace.

1.4.3 Erreur d'analyse

L'erreur d'analyse (ou erreur a posteriori) caractérise l'incertitude sur la solution optimale au problème d'inversion atmosphérique dans l'espace de contrôle. Elle est définie par :

$$\epsilon^a = \mathbf{x}^t - \mathbf{x}^a \quad (\text{V.12})$$

On associe à cette erreur la matrice de covariance \mathbf{P}^a définie par :

$$\mathbf{P}^a = \mathbb{E}[(\epsilon^a)(\epsilon^a)^T] \quad (\text{V.13})$$

Cette incertitude peut être quantifiée plus ou moins facilement suivant la méthode de résolution du problème utilisée (voir section 2.5, page 72). Elle est logiquement plus faible que l'incertitude associée à l'estimation a priori du fait des contraintes (observations) ajoutées au problème. L'exemple d'application de la section suivante illustre la quantification de la solution optimale et de son incertitude.

1.5 Exemple simple d'application

1.5.1 Problème direct

Nous considérons ici un exemple simple de problème inverse afin d'illustrer les notions introduites précédemment.

Soit une étable dont le volume V est de 1000 m^3 dans laquelle une seule vache laitière est placée pendant une durée totale de 10 h. Du CH_4 s'échappe de manière continue du ruminant via ses éructations, ses flatulences et sa respiration. Le flux de CH_4 est supposé constant. L'espace est complètement fermé sur l'extérieur, si bien que le CH_4 s'accumule à un rythme constant dans l'étable sans qu'il puisse s'échapper ou être détruit. Nous modélisons le transport et la diffusion dans l'étable du CH_4 par un modèle à une boîte : le CH_4 est parfaitement mélangé dans l'air de l'étable et sa concentration est la même en tout point de l'espace (voir figure V.2, page 66).

Le flux provenant de la vache, supposé constant, est noté x^t (t pour *true*). En premier lieu, nous considérons que ce flux est parfaitement quantifié et nous souhaitons connaître la concentration de CH_4 dans l'étable à tout instant. La résolution de ce problème direct est simple et fait appel à la définition d'un flux. La concentration y dans l'étable est donnée par la relation suivante :

$$y(\Delta t) = \frac{\Delta t \times x^t}{V} = h_{\Delta t} \times x^t \quad (\text{V.14})$$

avec Δt le temps qui s'est écoulé entre l'entrée de la vache dans l'étable et l'instant considéré. $h_{\Delta t} = \frac{\Delta t}{V}$ est un scalaire dépendant de Δt .

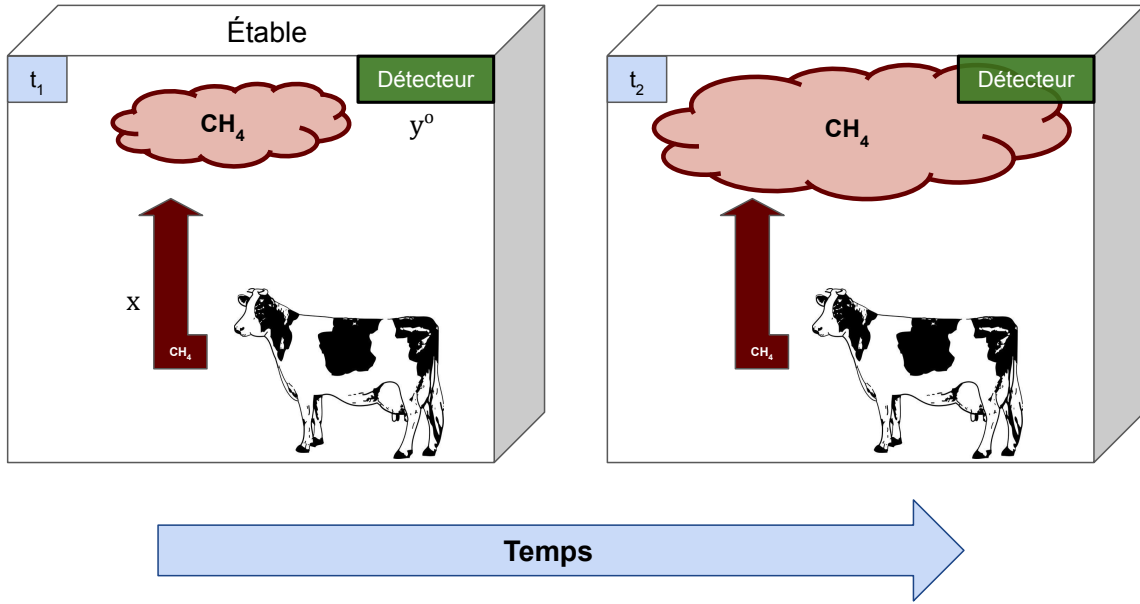


FIGURE V.2 – Représentation schématique de l'exemple d'application. Une vache laitière est placée dans une étable. Elle rejette du CH_4 (flèche marron) qui s'accumule au fil du temps (nuage rouge). La concentration de CH_4 augmente donc entre le temps t_1 et t_2 . Un détecteur est placé pour mesurer la concentration de CH_4 (rectangle vert).

1.5.2 Problème inverse

Nous voulons maintenant estimer le flux x^t provenant de la vache et nous ne possédons qu'une estimation grossière $x^b \pm \sigma^b$ provenant d'une ancienne étude sur le sujet (information a priori).

L'erreur d'ébauche ϵ^b est définie telle que :

$$x^t = x^b + \epsilon^b \quad (\text{V.15})$$

Nous considérons que cette erreur a un biais nul : $\mathbb{E}[\epsilon^b] = 0$ et qu'elle peut être représentée par une loi normale d'écart-type σ^b .

Nous cherchons à estimer la valeur de la source qui puisse le mieux expliquer les observations à notre disposition, tout en prenant en compte sa valeur a priori. Supposons que nous possédions un capteur capable de mesurer cette concentration deux fois pendant la nuit. Nous notons les deux mesures y_1^o et y_2^o . Aucune mesure n'est parfaite et il est donc nécessaire de considérer des erreurs instrumentales ϵ_1^μ et ϵ_2^μ . Comme pour l'erreur d'ébauche, nous supposons que ces erreurs peuvent être représentées par des lois normales de moyennes nulles (biais systématiques nuls) et d'écart-type respectifs σ_1^μ et σ_2^μ . De plus, nous supposons que les erreurs de mesures sont indépendantes (covariance nulle). Nous avons finalement :

$$\begin{cases} y_1^o = h_{\Delta t_1} \times x^t + \epsilon_1^\mu = h_1 \times x^t + \epsilon_1^\mu \\ y_2^o = h_{\Delta t_2} \times x^t + \epsilon_2^\mu = h_2 \times x^t + \epsilon_2^\mu \\ x^t = x^b + \epsilon^b \end{cases} \quad (\text{V.16})$$

ou sous forme vectorielle :

$$\begin{cases} \mathbf{y}^o = \mathbf{H}\mathbf{x}^t + \boldsymbol{\epsilon}^\mu \\ \mathbf{x}^t = \mathbf{x}^b + \boldsymbol{\epsilon}^b \end{cases} \quad (\text{V.17})$$

avec

$$\mathbf{y}^o = \begin{pmatrix} y_1^o \\ y_2^o \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}^t = (x^t) \quad \mathbf{x}^b = (x^b) \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\epsilon}^\mu = \begin{pmatrix} \epsilon_1^\mu \\ \epsilon_2^\mu \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\epsilon}^b = (\epsilon^b) \quad (\text{V.18})$$

Ce problème étant de faible dimension, il peut être facilement résolu en introduisant des méthodes qui seront généralisées dans la section 2.

1.5.3 Résolution

Sachant que l'opérateur \mathbf{H} est linéaire, il est intéressant de chercher une solution optimale \mathbf{x}^a sous la forme d'une combinaison linéaire de \mathbf{x}^b et \mathbf{y}^o :

$$\mathbf{x}^a = \mathbf{L}\mathbf{x}^b + \mathbf{K}\mathbf{y}^o \quad (\text{V.19})$$

avec $\mathbf{K} = (k_1 \ k_2)$ et $\mathbf{L} = (l)$.

Nous pouvons donc aisément calculer l'erreur d'analyse $\boldsymbol{\epsilon}^a$:

$$\mathbf{x}^a - \mathbf{x}^t = \mathbf{L}(\mathbf{x}^b - \mathbf{x}^t + \mathbf{x}^t) + \mathbf{K}(\mathbf{H}\mathbf{x}^t + \boldsymbol{\epsilon}^\mu) - \mathbf{x}^t \quad (\text{V.20})$$

$$\implies \boldsymbol{\epsilon}^a = \mathbf{L}\boldsymbol{\epsilon}^b + \mathbf{K}\boldsymbol{\epsilon}^\mu + (\mathbf{L} + \mathbf{K}\mathbf{H} - \mathbf{I}_1)\mathbf{x}^t \quad (\text{V.21})$$

\mathbf{I}_1 est ici la matrice identité de taille 1. Nous cherchons à ce que l'erreur de la solution optimale soit non biaisée, imposant la condition suivante :

$$\mathbb{E}[\boldsymbol{\epsilon}^a] = 0 \quad (\text{V.22})$$

$$\implies \mathbf{L}\mathbb{E}[\boldsymbol{\epsilon}^b] + \mathbf{K}\mathbb{E}[\boldsymbol{\epsilon}^\mu] + (\mathbf{L} + \mathbf{K}\mathbf{H} - \mathbf{I}_1)\mathbb{E}[\mathbf{x}^t] = 0 \quad (\text{V.23})$$

$$\implies (\mathbf{L} + \mathbf{K}\mathbf{H} - \mathbf{I}_1)\mathbb{E}[\mathbf{x}^t] = 0 \quad (\text{V.24})$$

$$\implies \mathbf{L} = \mathbf{I}_1 - \mathbf{K}\mathbf{H} \quad (\text{V.25})$$

Ainsi, la relation entre la solution/erreur optimale et les vecteurs/erreurs d'ébauche et d'observations est donnée par :

$$\mathbf{x}^a = \mathbf{x}^b + \mathbf{K}(\mathbf{y}^o - \mathbf{H}\mathbf{x}^b) \quad (\text{V.26})$$

$$\implies \boldsymbol{\epsilon}^a = \boldsymbol{\epsilon}^b + \mathbf{K}(\boldsymbol{\epsilon}^\mu - \mathbf{H}\boldsymbol{\epsilon}^b) \quad (\text{V.27})$$

Et :

$$(\sigma^a)^2 = \mathbb{E}[(\boldsymbol{\epsilon}^a)(\boldsymbol{\epsilon}^a)^T] = (\mathbf{I}_1 - \mathbf{K}\mathbf{H})(\sigma^b)^2(\mathbf{I}_1 - \mathbf{K}\mathbf{H})^T + \mathbf{K}\mathbb{E}[(\boldsymbol{\epsilon}^\mu)(\boldsymbol{\epsilon}^\mu)^T]\mathbf{K}^T \quad (\text{V.28})$$

La solution optimale est aussi la plus probable, c'est-à-dire ayant un écart-type minimal :

$$\begin{cases} \frac{d(\sigma^a)^2}{dk_1} = 0 \\ \frac{d(\sigma^a)^2}{dk_2} = 0 \end{cases} \quad (\text{V.29})$$

Ce qui nous donne finalement, en notation scalaire :

$$\begin{cases} k_1 = \frac{h_1}{(\sigma_1^\mu)^2} / \left[\frac{1}{(\sigma^b)^2} + \frac{(h_1)^2}{(\sigma_1^\mu)^2} + \frac{(h_2)^2}{(\sigma_2^\mu)^2} \right] \\ k_2 = \frac{h_2}{(\sigma_2^\mu)^2} / \left[\frac{1}{(\sigma^b)^2} + \frac{(h_1)^2}{(\sigma_1^\mu)^2} + \frac{(h_2)^2}{(\sigma_2^\mu)^2} \right] \end{cases} \quad (\text{V.30})$$

Ainsi, la solution optimale est donnée par la relation :

$$\begin{cases} x^a = x^b + k_1(y_1^o - h_1x^b) + k_2(y_2^o - h_2x^b) \\ (\sigma^a)^2 = (1 - k_1h_1 - k_2h_2)^2(\sigma^b)^2 + (k_1)^2(\sigma_1^\mu)^2 + (k_2)^2(\sigma_2^\mu)^2 \end{cases} \quad (\text{V.31})$$

Cette solution est donc égale à l'estimation a priori corrigée d'un facteur d'innovation. Ce facteur d'innovation dépend des observations, de l'estimation a priori et de leurs incertitudes respectives.

Il est intéressant de noter pour la suite que cette solution est aussi celle qui minimise la fonction de coût suivante :

$$J(x) = \frac{(x - x^b)^2}{(\sigma^b)^2} + \frac{(h_1x - y_1^o)^2}{(\sigma_1^\mu)^2} + \frac{(h_2x - y_2^o)^2}{(\sigma_2^\mu)^2} \quad (\text{V.32})$$

1.5.4 Application numérique

Bannink et al. (2011) fournissent une estimation a priori de l'émission de CH_4 d'une vache ainsi que de l'incertitude associée : $14.6 \pm 2.2 \text{ gCH}_4 \cdot \text{h}^{-1}$. Les deux mesures sont effectuées respectivement 2 heures et 6 heures après l'entrée de la vache dans l'étable. Nous supposons que le détecteur affiche une erreur systématique nulle et une erreur aléatoire de 2 %. La première mesure fournit une valeur de $30.6 \pm 0.6 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$ et la deuxième une valeur de $92.7 \pm 1.8 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$.

En appliquant les formules obtenues précédemment, nous obtenons une valeur a posteriori de $15.5 \pm 0.2 \text{ gCH}_4 \cdot \text{h}^{-1}$. Cette nouvelle valeur se trouve dans la plage d'incertitude associée à l'estimation a priori mais est 6 % plus élevée. De plus, l'incertitude a posteriori est bien moindre que celle a priori, illustrant l'intérêt de l'inversion et des contraintes apportées par les observations.

2 Résolution du problème inverse

La résolution d'un problème d'inversion atmosphérique est complexe en raison des incertitudes (erreurs) qui traduisent un manque d'informations précises sur le système étudié. Le formalisme bayésien est pertinent pour résoudre de tels problèmes.

2.1 Le formalisme bayésien

Le formalisme bayésien est à opposer au formalisme classique fréquentiste. Tandis que les probabilités fréquentistes s'intéressent à l'occurrence d'un évènement parmi un grand nombre d'essais, les probabilités bayésiennes se basent sur des expériences passées (information a priori) et des informations à disposition (observations) pour prédire la probabilité qu'un évènement précis survienne. Le principal avantage du formalisme bayésien est qu'il permet ainsi d'obtenir des résultats robustes sans échantillon conséquent en intégrant de multiples informations sur le système. La célèbre formule de Bayes, énoncée par Pierre Simon Laplace au XVIII^e siècle, est à la base de ce formalisme :

$$p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o) = \frac{p(\mathbf{y}^o | \mathbf{x})p(\mathbf{x})}{p(\mathbf{y}^o)} \quad (\text{V.33})$$

Dans le cadre du problème d'inversion atmosphérique étudié ici, nous identifions les différents membres de cette équation :

- $p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o)$ est la densité de probabilité a posteriori. Elle nous renseigne sur la probabilité qu'un état \mathbf{x} soit probable ou non, compte tenu des observations à notre disposition.
- $p(\mathbf{y}^o | \mathbf{x})$ est la densité de probabilité des vecteurs d'observation connaissant l'état du système étudié. Elle est obtenue en utilisant l'opérateur d'observation pour lier l'espace des émissions avec l'espace des observations.
- $p(\mathbf{x})$ est la densité de probabilité de \mathbf{x} a priori. C'est la meilleure estimation de \mathbf{x} à notre disposition avant de prendre en compte les observations à notre disposition. Elle est associée au vecteur et à l'erreur d'ébauche.
- $p(\mathbf{y}^o)$ est la densité de probabilité de \mathbf{y}^o . C'est une constante puisqu'elle ne dépend pas de \mathbf{x} . Elle peut être vue comme un facteur de normalisation afin de garantir que l'intégrale de $p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o)$ est bien égale à 1.

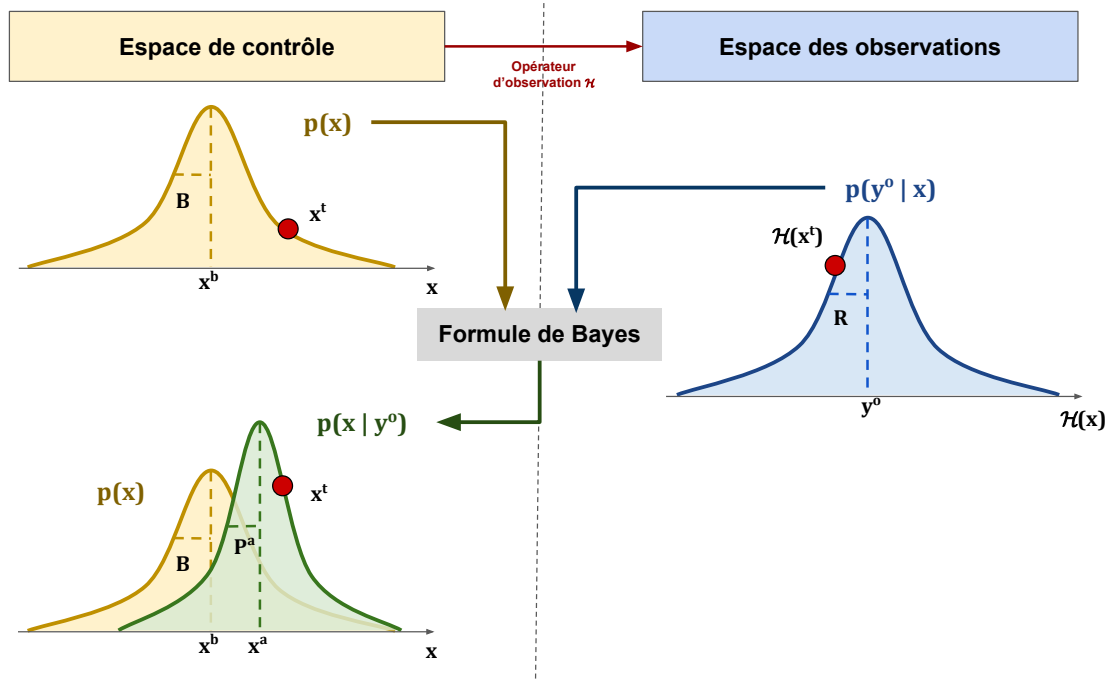


FIGURE V.3 – Représentation schématique de la compilation des informations à disposition grâce à la formule de Bayes dans le but d'estimer la solution du problème inverse. Les densités de probabilités sont représentées ici en faisant l'hypothèse que les erreurs suivent des lois normales.

Avec ce formalisme, la meilleure estimation est celle qui maximise la probabilité $p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o)$. Cette solution est donc la plus probable compte tenu de toutes les informations à notre disposition (voir figure V.3). Le gradient de la fonction de densité de probabilité est donc nul au point \mathbf{x}^a :

$$\nabla_{\mathbf{x}} p(\mathbf{x}^a | \mathbf{y}^o) = 0 \quad (\text{V.34})$$

2.2 L'hypothèse gaussienne

Dans le cadre de l'inversion atmosphérique, il est courant d'utiliser l'hypothèse gaussienne pour représenter les erreurs introduites précédemment. Cette hypothèse est notamment suggérée par l'application du théorème central limite qui stipule que la somme d'un grand nombre de variables aléatoires identiques suit une loi gaussienne. Dans l'étude du transport et de la chimie atmosphérique, les erreurs sont souvent causées par un nombre important de phénomènes, confortant le choix d'une distribution normale pour représenter leur agrégation.

Cette hypothèse présente toutefois des défauts. Par exemple, une représentation gaussienne peut conduire les estimations à être négatives si elle est non-bornée, allant à l'encontre de la positivité in-

trinsèque de certaines variables (flux, concentrations, etc). D'autres approches (exponentielle, semi-exponentielle, log-normale, gaussienne tronquée...) ont été suggérées pour pallier ce problème (Müller and Stavrou, 2005; Bergamaschi et al., 2005; Brioude et al., 2011; Lauvernet et al., 2009; Cui et al., 2019). Même si le manque de connaissances sur les erreurs ne laisse souvent pas la possibilité d'établir une représentation précise des distributions associées aux erreurs, une étude préliminaire bien réalisée peut parfois révéler que l'hypothèse gaussienne est loin d'être satisfaisante (Chevallier et al., 2006).

Cependant, l'hypothèse gaussienne reste très majoritairement utilisée, notamment pour faciliter la résolution du problème et diminuer le temps de calcul de l'inversion. Elle permet notamment de décliner la formule de Bayes précédemment introduite. En effet, si nous appliquons l'hypothèse gaussienne, nous pouvons affirmer que :

$$p(\mathbf{x}) \sim \mathcal{N}(\mathbf{x}^b, \mathbf{B}) \quad (\text{V.35})$$

$$p(\mathbf{y}^o | \mathbf{x}) \sim \mathcal{N}(\mathcal{H}(\mathbf{x}), \mathbf{R}) \quad (\text{V.36})$$

$\mathcal{N}(\bar{\mathbf{z}}, \mathbf{Z})$ désigne ici une loi normale d'espérance $\bar{\mathbf{z}} = \mathbb{E}[\mathbf{z}]$ et de matrice de covariance $\mathbf{Z} = \mathbb{E}[\mathbf{z}\mathbf{z}^T]$. Pour une variable aléatoire $\mathbf{z} \in \mathbb{R}^n$, nous pouvons écrire que :

$$p(\mathbf{z}) = \mathcal{N}(\bar{\mathbf{z}}, \mathbf{Z}) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2}(\mathbf{z} - \bar{\mathbf{z}})^T \mathbf{Z}^{-1} (\mathbf{z} - \bar{\mathbf{z}}) \right\} \quad (\text{V.37})$$

2.3 La fonction de coût

Si nous nous plaçons dans le cadre de l'hypothèse gaussienne, il devient possible de déduire la formule de $p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o)$:

$$p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) - \frac{1}{2}(\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}))^T \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \right\} \quad (\text{V.38})$$

$$\propto \exp \left\{ -J(\mathbf{x}) \right\} \quad (\text{V.39})$$

avec

$$J(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2}(\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}))^T \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \quad (\text{V.40})$$

$$= J^b(\mathbf{x}) + J^o(\mathbf{x}) \quad (\text{V.41})$$

Cette fonction est appelée « **fonction de coût** ». Maximiser la probabilité $p(\mathbf{x} | \mathbf{y}^o)$ revient à minimiser la fonction de coût $J(\mathbf{x})$. Une solution au problème inverse doit donc nécessairement annuler le gradient de la fonction de coût. Celui-ci est défini par la formule :

$$\nabla J(\mathbf{x}) = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) - \mathcal{H}^*(\mathbf{R}^{-1}(\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}))) \quad (\text{V.42})$$

Il fait notamment intervenir l'opérateur adjoint \mathcal{H}^* défini dans la section suivante. Le vecteur \mathbf{x}^a satisfait donc la relation suivante :

$$\nabla J(\mathbf{x}^a) = 0 \quad (\text{V.43})$$

2.4 L'opérateur adjoint

L'opérateur adjoint \mathcal{H}^* intervient dans la définition du gradient de la fonction coût. Il est déduit de deux autres opérateurs : l'opérateur d'observation (aussi appelé **opérateur direct**) et l'**opérateur tangent-linéaire**.

Dans le cas de l'optimisation de flux de CO₂ par inversion du transport atmosphérique, l'opérateur est linéaire. En effet, si nous doublons les émissions, les concentrations atmosphériques seront aussi doublées. Ceci est dû au fait que le CO₂ est une espèce inerte dans l'atmosphère : aucun opérateur de chimie

n'est inclus dans l'opérateur d'inversion. Dans le cas de l'optimisation des flux de CH_4 à l'échelle mondiale et sur des échelles temporelles plus grandes que le mois, il est impossible de négliger la chimie atmosphérique qui est une composante fondamentale du bilan de CH_4 . En considérant seulement le puits de CH_4 par OH , nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = S - k[\text{OH}][\text{CH}_4] \quad (\text{V.44})$$

Le puits chimique dépend des concentrations de CH_4 dans l'atmosphère. Ainsi, si nous doublons les émissions, les concentrations seront doublées dans un premier temps mais l'élévation de ces concentrations augmentera en retour le puits, créant un phénomène non-linéaire appelé « boucle de rétroaction négative ». Plus généralement, toute réaction chimique entraîne une non-linéarité dans l'opérateur d'observation. Cette non-linéarité est parfois négligée, se justifiant par sa faible influence sur les résultats (Houweling et al., 2017).

Si l'opérateur d'observation est non-linéaire, il peut aussi être linéarisé autour d'un état $\mathbf{x} = \mathbf{a}$. L'opérateur résultant de cette linéarisation est appelé « **opérateur tangent-linéaire** » et est noté \mathbf{H}_a ou plus simplement \mathbf{H} . Cet opérateur est entièrement caractérisé par la matrice jacobienne de \mathcal{H} :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{a}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}_1}{\partial x_1} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{a}} & \cdots & \frac{\partial \mathcal{H}_1}{\partial x_n} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{a}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{H}_p}{\partial x_1} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{a}} & \cdots & \frac{\partial \mathcal{H}_p}{\partial x_n} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{a}} \end{pmatrix} \quad (\text{V.45})$$

Autour de cet état $\mathbf{x} = \mathbf{a}$, nous pouvons donc écrire :

$$\delta \mathbf{y} = \mathcal{H}(\delta \mathbf{x}) = \mathbf{H} \delta \mathbf{x} \quad (\text{V.46})$$

Calculer explicitement l'ensemble des éléments de la matrice jacobienne pour un \mathbf{x} donné en faisant varier ses composantes se révèle souvent impossible en raison des grandes dimensions du problème. Au lieu de cela, il est possible de linéariser chaque opération constituant l'opérateur direct pour construire sa version tangent-linéaire et l'utiliser pour déduire directement $\mathbf{H} \delta \mathbf{x}$.

L'opérateur adjoint est ensuite défini tel que :

$$\langle \mathcal{H}(\delta \mathbf{x}), \mathcal{H}(\delta \mathbf{x}) \rangle = \langle \delta \mathbf{x}, \mathcal{H}^*(\mathcal{H}(\delta \mathbf{x})) \rangle \quad (\text{V.47})$$

$\langle \cdot, \cdot \rangle$ définit ici le produit scalaire entre deux éléments. Dans notre cas, l'opérateur adjoint est dérivé de l'opérateur tangent-linéaire. L'opérateur adjoint est donc linéaire et sa matrice représentative est la matrice adjointe de \mathbf{H} au point $\mathbf{x} = \mathbf{a}$. Sachant que dans un espace réel, les matrices adjointe et transposée sont identiques, l'opérateur adjoint a finalement pour matrice représentative la matrice transposée de \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}^* = \mathbf{H}^T \quad (\text{V.48})$$

Cet opérateur va de l'espace des observations dans l'espace des émissions, à l'inverse des opérateurs direct et tangent-linéaire. Les vecteurs d'entrée et de sortie de l'opérateur adjoint sont donc notés avec des étoiles (*) pour les différencier de ceux des autres opérateurs :

$$\delta \mathbf{x}^* = \mathbf{H}^T \delta \mathbf{y}^* \quad (\text{V.49})$$

$\delta \mathbf{y}^*$ appartient à l'espace des observations et est appelé « **vecteur de forçages adjoints** ». De manière similaire à l'opérateur tangent-linéaire, construire la matrice transposée composante par composante en faisant varier le vecteur de forçage adjoint est complexe. À la place, il est possible d'adjointiser chaque opération constituant l'opérateur tangent-linéaire. Ce travail se révèle cependant complexe mais peut ensuite être réutilisé pour toute inversion. Des méthodes pour construire un code adjoint sont décrites dans l'annexe C, page 203.

2.5 Les méthodes de résolution

Il existe trois grandes méthodes de résolution du problème inverse : la méthode analytique, la méthode d'ensemble et la méthode variationnelle. Cette dernière est la méthode privilégiée dans ces travaux de thèse. Les autres méthodes sont décrites ici afin de comprendre les avantages et inconvénients de la méthode variationnelle.

2.5.1 La méthode analytique

Sous l'hypothèse d'un opérateur d'observation linéaire, il est possible d'estimer une solution optimale (\mathbf{x}^a , \mathbf{P}^a) en considérant l'estimateur suivant :

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{L}\mathbf{x}^b + \mathbf{K}\mathbf{y}^o \quad (\text{V.50})$$

avec $\mathbf{K} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ et $\mathbf{L} \in \mathbb{R}^{n \times p}$ que nous cherchons à estimer de façon à ce que l'estimateur soit non biaisé ($\mathbb{E}[\mathbf{x}^a] = 0$) et optimal ($\text{Tr}(\mathbf{P}^a)$ minimal). Avec ces deux conditions, nous obtenons la solution ci-dessous :

$$\begin{cases} \mathbf{x}^a = \mathbf{x}^b + \mathbf{B}\mathbf{H}^T(\mathbf{R} + \mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T)^{-1}(\mathbf{y}^o - \mathbf{H}\mathbf{x}^b) \\ \mathbf{P}^a = \mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{H}^T(\mathbf{R} + \mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T)^{-1}\mathbf{H}\mathbf{B} \end{cases} \quad (\text{V.51})$$

Une formule équivalente, reposant sur l'identité de Sherman-Morrison-Woodbury, existe :

$$\begin{cases} \mathbf{x}^a = \mathbf{x}^b + (\mathbf{B}^{-1} + \mathbf{H}^T\mathbf{R}\mathbf{H})^{-1}\mathbf{H}^T\mathbf{R}(\mathbf{y}^o - \mathbf{H}\mathbf{x}^b) \\ \mathbf{P}^a = (\mathbf{B}^{-1} + \mathbf{H}^T\mathbf{R}\mathbf{H})^{-1} \end{cases} \quad (\text{V.52})$$

La méthode analytique est celle utilisée dans l'exemple d'application avec $n = 1$ et $p = 2$ (voir section 1.5, page 65). Elle est relativement simple à mettre en application si l'opérateur d'observation \mathbf{H} a été préalablement calculé. De plus, elle permet de calculer facilement l'incertitude sur la solution optimale qui est matérialisée par \mathbf{P}^a , ou autrement dit la confiance que nous pouvons avoir dans cette estimation.

Cependant, cette méthode présente aussi des inconvénients. En premier lieu, elle nécessite d'inverser des matrices de taille importante, soit de taille $p \times p$ soit de taille $n \times n$ suivant la formule utilisée. Le vecteur d'observations de dimension p peut parfois contenir plusieurs centaines de milliers voire des millions d'observations. La taille n du vecteur de contrôle de dimension est dépendant du problème d'inversion mais dans notre cas, il peut contenir jusqu'à 10^8 éléments. Des matrices contenant $10^{10} - 10^{16}$ éléments doivent donc être inversées, ce qui est difficilement réalisable avec des algorithmes classiques. En pratique, les matrices de covariance d'erreurs sont souvent considérées comme diagonale ou creuse pour simplifier le problème.

De plus, cette méthode nécessite de calculer explicitement les composantes de l'opérateur d'observation \mathbf{H} , appelées « **fonctions de réponse** », ce qui peut nécessiter un temps de calcul conséquent suivant la dimension du problème.

2.5.2 La méthode d'ensemble

Les méthodes d'ensemble sont basées sur le concept de « **particules** », une collection de vecteurs de contrôle, qui sont les membres de cet ensemble. Elles appartiennent aux méthodes plus générales de Monte Carlo. Plutôt que de réaliser des opérations sur de très grandes matrices de covariance d'erreurs, les fonctions de densité de probabilité sont représentées par la dispersion de ces particules. Un ensemble de particules est ainsi choisi de manière à ce que la variabilité au sein de cet ensemble soit représentative de l'état du système et de son incertitude. Les méthodes d'ensemble permettent ainsi de contourner la

difficulté de résolution des problèmes à dimension élevée. Elles ont gagné en notoriété avec le développement et l'amélioration des méthodes de calcul parallèle qui permettent de faire tourner le même modèle de manière simultanée sur une grande quantité de processeurs différents.

Parmi les méthodes d'ensemble, on trouve les méthodes de Filtre de Kalman d'Ensemble (EnKF pour *Ensemble Kalman Filter*) ou de lisseurs (Peters et al., 2005; Zupanski et al., 2007; Zupanski, 2005; Feng et al., 2009; Chatterjee et al., 2012). Ces méthodes considèrent un ensemble de vecteurs de contrôle \mathbf{x}_i (particules) pour $i \in \llbracket 1 \dots m \rrbracket$ avec $m \in \mathbb{N}$.

En considérant cet ensemble, il est possible d'approximer les produits $\mathbf{B}\mathbf{H}^T$ et $\mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T$ en réduisant la dimension de l'espace des incertitudes :

$$\begin{cases} \mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T \simeq \frac{1}{m-1} (\mathcal{H}(\mathbf{x}_1), \mathcal{H}(\mathbf{x}_2), \dots, \mathcal{H}(\mathbf{x}_m)) \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}_1), \mathcal{H}(\mathbf{x}_2), \dots, \mathcal{H}(\mathbf{x}_m))^T \\ \mathbf{B}\mathbf{H}^T \simeq \frac{1}{m-1} (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_m) \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}_1), \mathcal{H}(\mathbf{x}_2), \dots, \mathcal{H}(\mathbf{x}_m))^T \end{cases} \quad (\text{V.53})$$

De plus, les observations sont assimilées de manière séquentielle afin de plus facilement calculer les produits de matrices et de les inverser.

Cette méthode d'ensemble permet notamment d'éviter l'utilisation de l'adjoint, de tirer pleinement parti des techniques de calcul parallèle et d'obtenir facilement l'incertitude sur la solution optimale. Cependant, la taille de l'ensemble est un facteur très limitant et peut mener à des approximations trop grossières et diminuer la précision du résultat (Bocquet, 2011).

2.5.3 La méthode variationnelle

Cette méthode est celle privilégiée dans ces travaux de thèse. Elle s'appuie sur l'utilisation de la fonction de coût $J(\mathbf{x})$ introduite précédemment.

$$J(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2} (\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}))^T \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \quad (\text{V.54})$$

Si l'opérateur d'observation \mathcal{H} est supposé linéaire, il est possible de retrouver les formulations et les résultats de la méthode analytique :

$$\nabla J(\mathbf{x}^a) = 0 \quad (\text{V.55})$$

$$\implies \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x}^a - \mathbf{x}^b) - \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{y}^o - \mathbf{H}\mathbf{x}^a) = 0 \quad (\text{V.56})$$

Toutefois, la méthode variationnelle devient particulièrement pertinente lorsque \mathcal{H} est non-linéaire, comme dans notre problème. Trouver la solution optimale du problème revient à minimiser la fonction de coût. De plus, son gradient peut être calculé explicitement :

$$\nabla J(\mathbf{x}) = \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \mathcal{H}^* (\mathbf{R}^{-1} (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o)) \quad (\text{V.57})$$

La minimisation de la fonction de coût repose sur l'utilisation de méthodes quasi-Newtoniennes. Ces algorithmes sont conçus pour calculer le minimum d'une fonction de manière itérative. Dans la plupart des cas, seule une solution approchant le minimum peut être obtenue. Les algorithmes régulièrement utilisés dans la communauté d'inversion atmosphérique sont : l'algorithme MIQN3 (Gilbert and Lemaréchal, 1989) qui est utilisé ici, l'algorithme de gradient conjugué (CONGRAD) (Fisher, 1998) qui ne peut être appliqué qu'à des problèmes linéaires ou linéarisés, et l'algorithme Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) (Zheng et al., 2018; Bousserez et al., 2015).

Avec ces deux expressions, il est possible d'initier un processus de minimisation de la fonction coût $J(\mathbf{x})$ par itérations successives. Dans notre cas, le gradient de la fonction est calculé à chaque itération et

utilisé pour déduire la direction dans l'espace de contrôle qui permettra de réduire efficacement la fonction de coût. À chaque itération i , il est nécessaire de calculer :

$$\begin{cases} J(\mathbf{x}_i) = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2}(\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}_i))^T \mathbf{R}^{-1}(\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}_i)) \\ \nabla J(\mathbf{x}_i) = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^b) - \mathcal{H}^*(\mathbf{R}^{-1}(\mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}_i))) \end{cases} \quad (\text{V.58})$$

Puisque la méthode variationnelle utilise la fonction de coût définie précédemment, elle repose également sur l'hypothèse gaussienne. Cette méthode consiste donc à trouver le mode \mathbf{x}^a de la courbe gaussienne représentant la probabilité d'occurrence des solutions du problème. À l'inverse de la méthode analytique, l'opérateur d'observation n'a pas besoin d'être calculé préalablement et les calculs matriciels nécessitent moins d'opérations élémentaires.

Cependant, les matrices \mathbf{R} et \mathbf{B} doivent tout de même être inversés. Il est toutefois plus simple de formuler des hypothèses sur ces matrices de façon à faciliter leur inversion plutôt que d'en faire sur $(\mathbf{R} + \mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T)$ et $(\mathbf{B}^{-1} + \mathbf{H}^T\mathbf{R}\mathbf{H})$. De plus, dans la plupart des cas d'application de méthodes variationnelles, les matrices \mathbf{R} et \mathbf{B} sont considérées soit diagonales, soit creuses soit décomposables en opérations appliquées sur des matrices simples (Chevallier et al., 2005; Yadav and Michalak, 2013).

Afin d'appliquer ces différentes méthodes de résolution, des systèmes d'inversions sont utilisés.

2.6 Le système d'inversion CIF-LMDz-SACS

Les méthodes de résolution d'un problème d'inversion atmosphérique font appel à de nombreux éléments qui doivent être utilisés conjointement :

- les variables de contrôle
- le modèle de chimie-transport et tous ses paramètres d'entrée
- les observations
- les matrices de covariance d'erreur \mathbf{B} et \mathbf{R}
- l'algorithme de minimisation

Ces éléments et ces méthodes sont généralement intégrés au sein d'un « **système d'inversion** » qui est capable de réaliser l'ensemble des étapes nécessaires à la résolution du problème. Le système d'inversion historiquement utilisé au LSCE pour réaliser des inversions variationnelles avec LMDz-SACS était, jusqu'en 2018-2019, le module d'inversion VARIationnelle basé sur PYTHON (PyVAR). Ce système a été développé avec le langage Python par Chevallier et al. (2005). D'autre part, la méthode analytique était aussi utilisée au LSCE avec le Module d'Inversion et d'Optimisation de paramètres (MIOP) (Bousquet et al., 2005, 2006, 2011) pour optimiser les émissions de CH_4 agrégées sur de grandes régions (e.g., 10 régions continentales + océan). Aujourd'hui, les deux systèmes ont été remplacés par un nouveau système d'inversion : le *Community Inversion Framework* (CIF, Berchet et al., 2021).

Le développement de ce nouveau système a démarré en 2018 et a été financé par le projet *Verifying Greenhouse Gas Emissions* (VERIFY) du programme H2020 de la Commission Européenne. Ce système a pour but de rationaliser et d'unir les efforts de développements faits par les différentes équipes d'inversion à travers le monde au sein d'un système unique. Le CIF est un outil flexible, transparent et open-source basé sur le langage de programmation Python, créé pour estimer les flux de divers GES (et en particulier le CH_4) à l'échelle mondiale et régionale. Il permet d'utiliser différents modèles de transport atmosphérique, différents ensembles d'observation et différentes approches d'assimilation de données tout en utilisant le même formalisme de configuration et la même logique d'implémentation. Le CIF peut ainsi utiliser le modèle de chimie-transport LMDz-SACS pour réaliser des inversions avec l'approche variationnelle mais d'autres modèles et d'autres méthodes d'inversion peuvent aussi être choisis.

Le CIF n'existait pas au début de cette thèse. Les efforts de développement, auxquels j'ai participé, se sont étalés sur les trois années de cette thèse. Même si le développement s'est vu ponctué de quelques

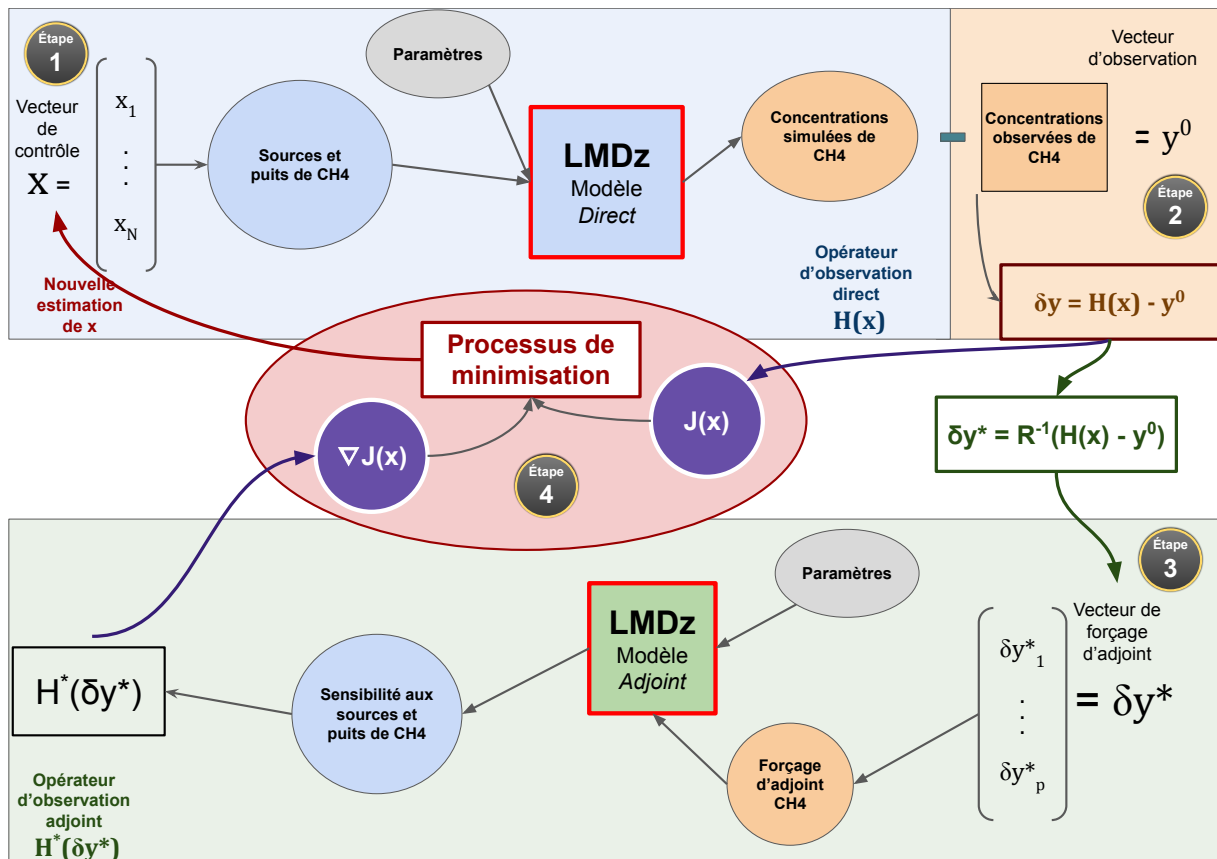


FIGURE V.4 – Représentation schématique du processus d'inversion par méthode variationnelle. **Étape 1** : Le vecteur de contrôle est placé en entrée de l'opérateur direct (principalement composé du modèle LMDz-SACS direct). **Étape 2** : les valeurs simulées sont comparées aux observations. Le vecteur de forçages adjoints δy^* est ensuite calculé. **Étape 3** : ce vecteur est placé en entrée de l'opérateur adjoint (principalement composé du modèle LMDz-SACS adjoint). **Étape 4** : les sorties des opérateurs direct et adjoint sont utilisées pour calculer la fonction de coût et son gradient. L'algorithme de minimisation retourne ensuite un nouveau vecteur de contrôle qui est utilisé pour l'itération suivante.

phases d'instabilité qui ont rendu les travaux de cette thèse parfois difficiles, le système est aujourd'hui extrêmement puissant, flexible, structuré et documenté. L'ensemble de ces développements et la création du CIF a mené à la publication d'un article dans le journal *Geoscientific Model Development* (GMD) le 26 août 2021, dont je suis co-auteur. D'autres travaux qui sont détaillés dans le chapitre VII ont permis l'amélioration de ce système pour intégrer la contrainte isotopique, aboutissant à la soumission d'un autre article qui est en phase de révision.

Les inversions par méthode variationnelle lancées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées avec le système d'inversion CIF-LMDz-SACS en suivant un processus de minimisation de la fonction de coût avec l'algorithme M1QN3 (Gilbert and Lemaréchal, 1989). Chaque itération de ce processus peut se résumer en quatre étapes clés qui sont représentées et décrites sur la figure V.4. La minimisation est arrêtée lorsqu'un critère de convergence, décidée à l'avance, est atteint. Ce critère implique souvent le rapport de réduction de la fonction de coût ou de son gradient.

Conclusion du chapitre

L'inversion atmosphérique, utilisée dans l'approche descendante pour estimer les émissions et puits de CH₄, est complexe et repose sur une théorie mathématique qui a été présentée dans ce chapitre. Les méthodes de résolution existantes, et en particulier la méthode variationnelle intégrée dans le système

d'inversion CIF-LMDz-SACS utilisé au LSCE, ont aussi été décrites. Ces travaux de thèse ont eu pour but d'intégrer et d'utiliser la contrainte isotopique dans le CIF-LMDz-SACS, afin de pouvoir assimiler des observations isotopiques et de mieux différencier les émissions de CH₄ entre elles. Les prochains chapitres décrivent les développements, travaux et applications scientifiques réalisés pendant cette thèse.

Troisième partie

**Applications et développements
scientifiques**

Implémentation et étude du puits par le chlore dans LMDz-SACS

Sommaire

1	Travaux préliminaires	80
1.1	Architecture de LMDz-SACS au sein du CIF	80
1.2	Généralisation du module SACS	81
1.3	Tests de validation des codes tangent-linéaire et adjoint	83
1.4	Test de dérive du signal isotopique	83
2	Présentation de l'article 1	84
2.1	Introduction	84
2.2	Résumé	85
3	Article 1 : How do Cl concentrations matter for simulating CH ₄ , δ ¹³ C(CH ₄) and estimating CH ₄ budget through atmospheric inversions ?	86
3.1	Introduction	87
3.2	Methods	89
3.2.1	The chemistry-transport model	89
3.2.2	Description of Cl fields	90
3.2.3	Description of simulations	91
3.2.4	Observations	92
3.3	Results	93
3.3.1	Quantification of the Cl sink	93
3.3.2	CH ₄ surface concentrations	94
3.3.3	δ ¹³ C(CH ₄) signal at the surface	96
3.3.4	CH ₄ and δ ¹³ C(CH ₄) seasonal cycles	97
3.3.5	CH ₄ vertical profiles	98
3.3.6	XCH ₄ columns	99
3.4	Conclusions	100
4	Travaux additionnels	102
4.1	Profils verticaux de δ ¹³ C(CH ₄)	102
4.2	Simulations de δD(CH ₄)	103
5	Conclusions et perspectives	103

“Sippin’ on straight chlorine. Let the vibes slide over me.”

— Chlorine, *Twenty One Pilots*

LE PUIITS DE CH₄ PAR CL contribue peu au puits total de CH₄ (moins de 6 %, voir section 2.1.3 du chapitre II). Cependant, il a une grande influence sur les signaux isotopiques atmosphériques (Strode et al., 2020) en raison de son large fractionnement isotopique. Il était donc important d’inclure le puits par Cl dans le schéma chimique de notre CTM avant d’implémenter la contrainte isotopique dans notre système d’inversion. En effet, une mauvaise représentation de ce puits pourrait grandement affecter les résultats d’une inversion avec contrainte isotopique.

Ce chapitre décrit donc les détails de l’implémentation du puits de CH₄ par Cl dans notre CTM. De plus, une comparaison détaillée des estimations les plus récentes des concentrations de Cl dans la troposphère et la stratosphère est présentée. Cette comparaison a notamment permis de choisir l’estimation la plus réaliste pour la suite des travaux ainsi que d’étudier l’influence des concentrations de Cl sur les valeurs simulées des concentrations atmosphériques de CH₄ et de son signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

Dans la section 1, les travaux techniques d’implémentation du puits par Cl et de généralisation du module de chimie SACS sont présentés. La section 2 introduit et résume l’article associé à ce chapitre. L’article est ensuite retranscrit dans la section 3. La dernière section 4 présente des travaux additionnels qui n’ont pas été inclus dans l’article.

1 Travaux préliminaires

Certains développements techniques ont été nécessaires afin d’inclure le puits par Cl dans le schéma chimique du CTM LMDz-SACS. Ces développements ainsi que leurs évaluations sont présentés dans cette section.

1.1 Architecture de LMDz-SACS au sein du CIF

Le CIF permet de réaliser des simulations directes avec LMDz-SACS. La figure VI.1 montre une représentation schématique simplifiée de l’architecture liant ces différents éléments (CIF, LMDz, SACS) entre eux. Le CIF englobe le modèle de transport LMDz et le module de chimie SACS et pré-traite les données entrantes fournies par l’utilisateur avant de les transmettre à LMDz et/ou SACS. LMDz et SACS sont interdépendants car les champs de concentrations simulés par LMDz sont, à chaque pas de temps, actualisés par SACS en appliquant les réactions chimiques qui ont été implémentées en son sein et qui font intervenir l’espèce simulée (e.g., CH₄).

Le code du CIF est écrit dans le langage Python qui est haut-niveau et interprété. Ce langage est facilement lisible, manipulable et permet l’accès à de nombreuses bibliothèques utiles pour le traitement des données en géosciences. Au contraire, les codes de LMDz et de SACS sont écrits dans le langage Fortran 90 qui est bas-niveau et compilable. Même si l’écriture dans ce langage peut nécessiter plus de temps (et plus de patience...) en comparaison avec un langage haut-niveau comme Python, il permet d’optimiser considérablement la mémoire utilisée et les performances de calcul, conditions largement nécessaires pour le développement d’un CTM 3-D tel que LMDz-SACS.

Avant ce travail, SACS permettait de représenter, de manière simplifiée, les chaînes d’oxydation de CH₄, CH₂O, CO et H₂ (voir section 1.4 du chapitre IV, page 47). Ce module de chimie simplifiée avait pour but de limiter le nombre d’heures de calcul des simulations directes et inverses tout en garantissant une précision très proche des simulations effectuées avec des modules de chimie complet comme INCA (Pison et al., 2009; Hauglustaine et al., 2004). Toutes les réactions décrivant les chaînes d’oxydation étaient implémentées directement dans le code de SACS. Dans le cas du CH₄, il ne prenait en compte que

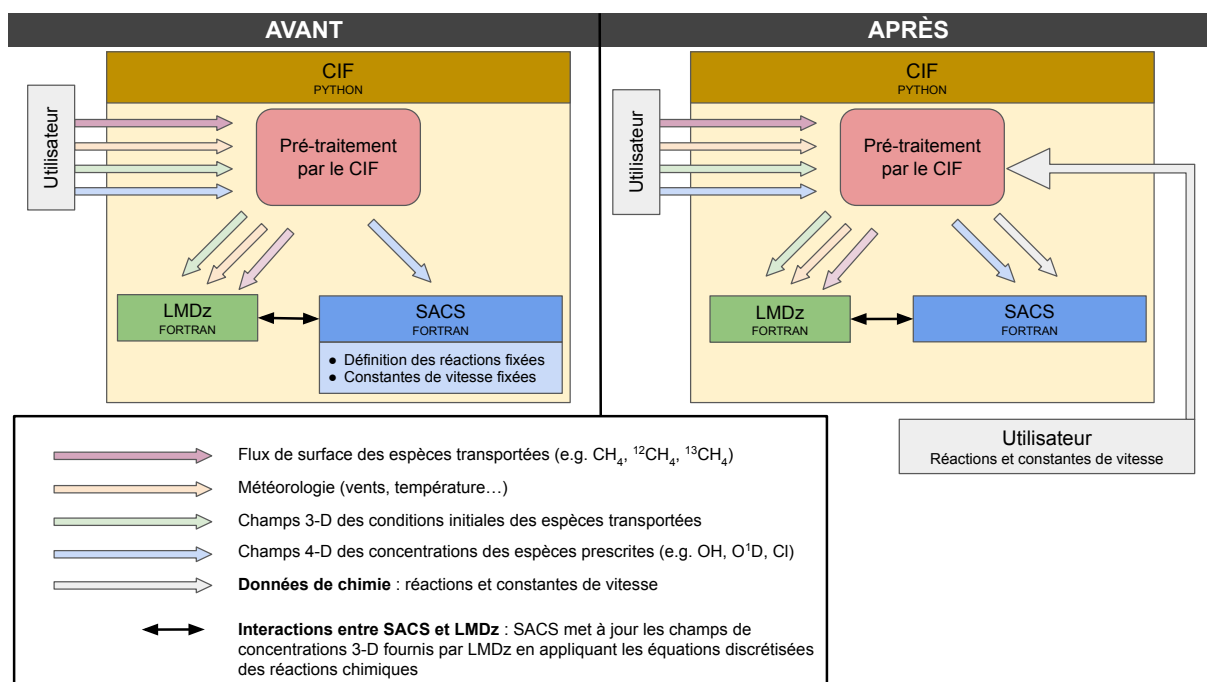


FIGURE VI.1 – Représentation schématique de l’architecture du modèle de chimie-transport LMDz-SACS au sein du CIF avant et après les développements effectués au cours de cette thèse. Les flèches de couleur représentent les données entrantes du modèle LMDz-SACS fournies de l’utilisateur (rectangle gris à gauche du système). Elles sont pré-traitées par le CIF avant d’être transmises (rectangle rouge). Le langage de programmation (Python ou Fortran) utilisé pour chaque élément de l’architecture est indiqué en dessous du nom de l’élément. SACS met à jour les champs de concentrations 3-D calculés par LMDz en appliquant les réactions chimiques associées à l’espèce simulée (double flèche noire). Après les développements (panneau de droite), l’utilisateur peut renseigner les réactions et les constantes de vitesse qu’il désire (rectangle gris).

ses interactions avec les radicaux OH et O(¹D), négligeant celle avec le radical Cl. Plus généralement, ce module présentait trois inconvénients majeurs :

- Les espèces transportées et détruites/produites par voie chimique devaient nécessairement être parmi une liste fixée d’espèces : CH₄, CH₂O, CO et H₂.
- L’ajout de réactions chimiques devait nécessairement se faire en implémentant ces réactions dans le code Fortran de SACS. Dans le cas d’une inversion, le code adjoint devait aussi être implémenté.
- Les constantes de vitesse de réactions chimiques ne pouvaient être modifiées sans recompiler le code Fortran du modèle LMDz-SACS.

Dans un premier temps, la réaction entre CH₄ et Cl a été directement ajoutée dans le code de SACS car cette méthode semblait être la plus simple et la plus rapide à mettre en place. Cependant, l’implémentation des réactions avec les trois isotopologues principaux du CH₄ (¹²CH₄, ¹³CH₄ et CH₃D) aurait nécessité de tripler le nombre de réactions liées au CH₄ dans le module. La décision de rendre SACS plus général et personnalisable fut donc prise dans le but de faciliter les études de cette thèse et celles ultérieures.

1.2 Généralisation du module SACS

Le module SACS a été généralisé en s’inspirant du module de chimie du CTM eulérien CHIMERE (Menut et al., 2013). Dans ce nouveau module généralisé, les espèces se répartissent entre espèces prescrites et espèces actives. Ces espèces sont définies librement par l’utilisateur en amont de la simulation. Les espèces prescrites ne sont pas transportées par le modèle LMDz et les champs de concentrations 3-D associés sont fournis par l’utilisateur en amont de la simulation. Les concentrations des espèces prescrites

n'évoluent donc pas. Les espèces actives sont celles qui sont transportées par LMDz et qui réagissent chimiquement soit avec d'autres espèces actives, soit avec des espèces prescrites. En prenant l'exemple de ces travaux, CH₄ est donc une espèce active et transportée tandis que OH, O(¹D) et Cl sont des espèces prescrites.

Par ailleurs, les réactions peuvent maintenant être renseignées individuellement dans un fichier de configuration spécifique. Un exemple de configuration est donné sur la figure VI.2. Il est ainsi possible d'ajouter, d'enlever ou de modifier une réaction ainsi que ses constantes de vitesse de réaction sans modifier et/ou recompiler le code structurel de LMDz-SACS.

```
# Nom du schéma chimique
schemeid: LMDZ_ISO

# Espèces actives : espèces qui sont transportées dans LMDz
acspecies:
  13CH4:
    restart_id: 13
    mass: 17.035
  12CH4:
    restart_id: 12
    mass: 16.031

# Espèces émises : les espèces actives et émises sont les mêmes dans nos cas de figures
emis_species:
  12CH4:
  13CH4:

# Variables d'état utiles pour la chimie (température, pression, ...)
kinetic:
  dir: /home/comdata1/PYVARLMDZ_files_96x96x39/LMDZ_CHEMISTRY/TD_ERA_int_P_T
  file: lmdz_chemistry.an%Y.m%n.nc

# Espèces prescrites
prescrconcs:
  OH:
  O1D:
  Cl:

# Réactions chimiques à considérer.
# La réaction est donnée sur le membre de gauche
# La formule de la constante de réaction est donnée sur le membre de droite
reactions:
  r1: 12CH4+O1D->CH3O2+OH k=1.125e-10
  r2: 12CH4+O1D->H2+CH2O k=3.75e-11
  r3: 12CH4+OH->CH2O k(T)=Aexp(-B/T),A=2.45e-12,B=1775
  r4: 12CH4+Cl->HCl+CH3 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.1e-12,B=1270
  r5: 13CH4+O1D->CH3O2+OH k=1.11056e-10
  r6: 13CH4+O1D->H2+CH2O k=3.70188e-11
  r7: 13CH4+OH->CH2O k(T)=Aexp(-B/T),A=2.44048e-12,B=1775
  r8: 13CH4+Cl->HCl+CH3 k(T)=Aexp(-B/T),A=6.80729e-12,B=1276.455
```

FIGURE VI.2 – Exemple de configuration du module de chimie SACS pour simuler les deux traceurs ¹²CH₄ et ¹³CH₄.

Cette souplesse de configuration permet maintenant de simuler, par exemple, le transport et les réactions chimiques des deux traceurs ¹²CH₄ et ¹³CH₄ pour suivre le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Pour prendre en compte le fractionnement isotopique d'une réaction (voir section III.1 du chapitre III, page 34), nous choisissons de considérer la constante de vitesse de la réaction avec ¹²CH₄ (k_{leger}) comme égale à celle avec CH₄. La constante de vitesse de la réaction avec ¹³CH₄ (k_{lourd}) est donnée par la formule suivante qui découle de la définition du KIE :

$$k_{\text{lourd}} = \frac{k_{\text{leger}}}{\text{KIE}} = \alpha \cdot k_{\text{leger}} \quad (\text{VI.1})$$

Ce nouveau système n'est pas seulement utile pour la modélisation du CH₄ mais peut être maintenant utilisé pour étudier toute espèce active qui n'était pas inclus dans l'ancien système, telles que les espèces NO et NO₂. Dans un souci de simplicité, le nom de ce module est resté le même : SACS. La validité du code direct du nouveau module SACS a été testée en comparant les résultats de l'ancien et du nouveau module pour plusieurs cas tests avec différents traceurs. Le nouveau module étant une généralisation

de l'ancien, le nouveau code pouvait être validé seulement si les concentrations simulées par les deux modules (avec les mêmes données entrantes) étaient rigoureusement égales, en tout point de l'espace et du temps discrétisés. Cette égalité a bien été obtenue pour l'ensemble des cas tests réalisés sur une période de 10 ans.

Pour finaliser ce travail, les codes tangent-linéaire et adjoint du nouveau module SACS ont été implémentés afin de permettre l'utilisation de ce nouveau module de chimie dans les inversions réalisées avec LMDz-SACS. L'implémentation des codes tangent-linéaire et adjoint s'est révélée particulièrement complexe et une grande partie du temps passé sur le développement de ce nouveau module a été consacré à l'écriture de ces codes et aux tests de validation nécessaires ($\sim 50\%$).

1.3 Tests de validation des codes tangent-linéaire et adjoint

Il est hautement improbable d'obtenir un test de code adjoint valide si le code tangent-linéaire contient une erreur. Nous faisons donc le choix ici de ne tester que le code adjoint. Le test du code adjoint repose sur la définition de l'opérateur adjoint introduit dans la section 2.4 du chapitre V :

$$\langle \mathbf{H} \delta \mathbf{U}, \mathbf{H} \delta \mathbf{U} \rangle = \langle \delta \mathbf{U}, \mathbf{H}^* \mathbf{H} \delta \mathbf{U} \rangle \quad (\text{VI.2})$$

Dans la pratique, le vecteur $\delta \mathbf{U}$ est premièrement placé en entrée du modèle tangent-linéaire. Le vecteur de sortie $\mathbf{H} \delta \mathbf{U}$ est ensuite récupéré et le premier produit scalaire (membre de gauche) est calculé. Ce vecteur est ensuite placé en entrée du code adjoint. Le vecteur de sortie $\mathbf{H}^* \mathbf{H} \delta \mathbf{U}$ de ce code adjoint est récupéré et le deuxième produit scalaire est calculé. Le rapport de ces deux produits scalaires est alors comparé à l'« erreur machine » (ou « epsilon du microprocesseur ») qui donne la limite supérieure de l'erreur d'approximation causée par l'arrondi des calculs de la machine utilisée. Un code adjoint valide ne devrait pas dépasser 1000 fois l'erreur machine et le rapport se trouve généralement entre 1 et 100 en fonction de la complexité des opérations codées et du degré de linéarisation du problème.

Deux tests de l'adjoint du nouveau système SACS ont été réalisés avec une erreur machine de $2.220446049250313 \times 10^{-16}$. Le premier faisait intervenir une simulation de deux mois des concentrations atmosphériques de CH_4 . Une source unique de CH_4 et trois champs de OH, O(^1D) et Cl ont été prescrits. Le rapport des produits scalaires a été de **3 fois l'erreur machine**.

Le deuxième test a été pratiquement identique au premier, à la différence que les espèces transportées étaient $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$. Le rapport a été cette fois-ci égal à **2 fois l'erreur machine**. Les tests adjoints ont donc été concluants, validant les codes tangent-linéaire et adjoint implémentés pour généraliser le module SACS.

1.4 Test de dérive du signal isotopique

Pendant cette thèse, il nous a été rapporté que le modèle *Goddard Earth Observing System* (GEOS) développé par le *Global Modelling Initiative Office* (GMIO) de la NASA avait des problèmes pour simuler des signaux isotopiques. Dans GEOS, les concentrations des traceurs sont stockés sous forme de fractions massiques relatives à l'air sec, comme dans LMDz-SACS. Un utilisateur de GEOS a réalisé des « tests nuls », qui consistent à ne prescrire ni puits ni source dans une simulation des concentrations d'un traceur atmosphérique et à vérifier que la masse totale de ce traceur dans l'atmosphère est bien conservée durant la simulation. Cet utilisateur a remarqué que les masses des traceurs $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ n'étaient pas parfaitement conservées et que, plus important encore, les dérives de ces traceurs dépendaient des fractions massiques des traceurs transportés. Le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ est basé sur le rapport de deux traceurs avec des fractions massiques différentes (rapport 1/100) et une dépendance de la dérive à la fraction massique pourrait donc fortement affecter $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

Dans le cas des tests nuls réalisés avec GEOS, même si les dérives des masses totales de chaque traceur étaient extrêmement faibles ($6 \times 10^{-4}\%$ en 20 ans), la dépendance aux fractions massiques entraînaient

une dérive de -0.8 ‰ en 20 ans du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, et donc 3-4 fois supérieures à la décroissance observée de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à l'échelle mondiale depuis 2007.

LMDz-SACS traitant les concentrations des traceurs comme GEOS, il a été nécessaire de réaliser les mêmes tests afin de vérifier qu'un problème similaire n'affectait pas nos résultats. Des tests nuls de 15 ans pour simuler $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sans source ni puits ont donc été lancés. Les résultats sont présentés sur la figure VI.3. Dans notre cas, même s'il existe une légère dérive de la masse totale des traceurs dans l'atmosphère ($\sim 10^{-3} \text{ ‰}$ sur 15 ans), celle-ci n'est pas dépendante de la fraction molaire du traceur. La dérive du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ est largement négligeable ($\sim 5 \times 10^{-5} \text{ ‰}$ sur 15 ans) et semble même se stabiliser à la fin de cette période.

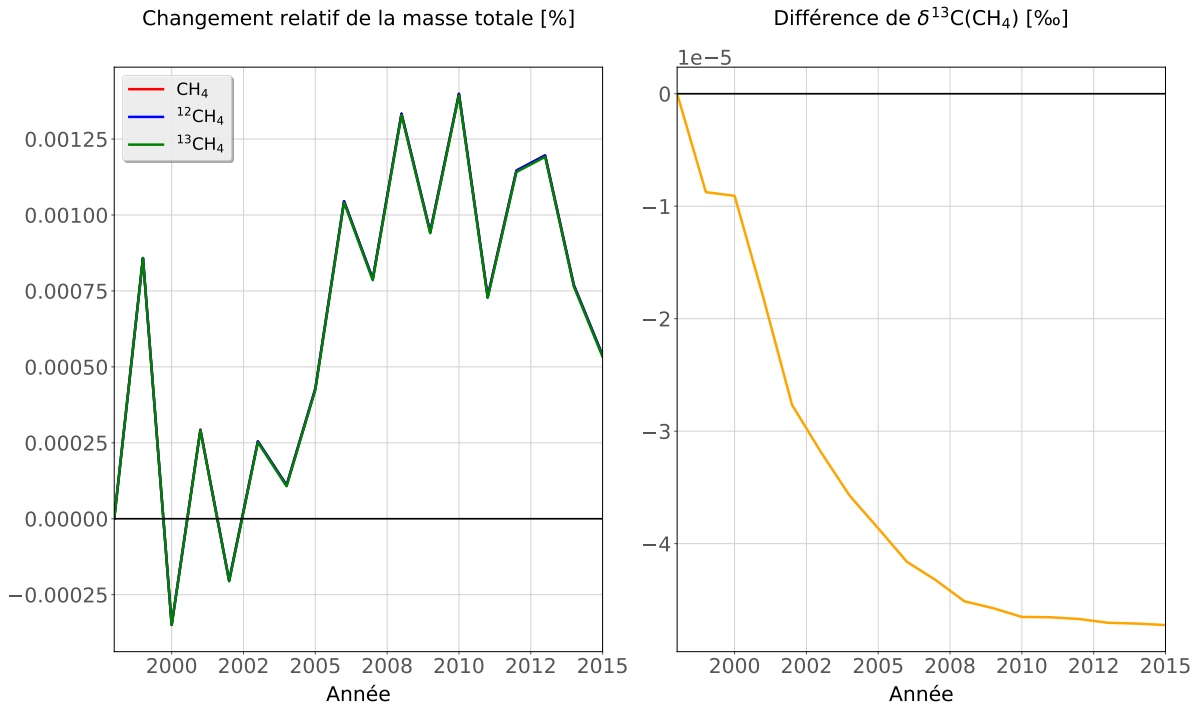


FIGURE VI.3 – Changement relatif de la masse totale des traceurs $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et CH_4 (panneau de gauche) et dérive du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ (panneau de droite). Les trois lignes tracées sur le panneau de gauche présentent des valeurs quasiment identiques et sont donc superposées. Les changements étant très faibles, un ajustement de l'échelle d'un facteur 10^{-5} a été nécessaire pour la différence de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

Après que la généralisation du module SACS ait été effectuée et les tests de validation du ce nouveau système aient été jugés concluants, le puits de CH_4 par Cl a pu être correctement implémenté dans LMDz-SACS. Il a alors été possible de s'intéresser à l'influence de ce puits sur les résultats de nos simulations.

2 Présentation de l'article 1

2.1 Introduction

L'objectif de l'étude associée à l'article 1 a été de comparer des estimations récentes de concentrations de Cl dans la troposphère et la stratosphère entre elles afin de choisir l'estimation la plus réaliste et de fournir des éléments de réponse à la question suivante :

Question n°1 : *Quelle influence ont les concentrations de Cl sur la simulation de CH_4 , de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et sur le bilan de CH_4 estimé par inversion atmosphérique ?*

Cet article sera soumis entre octobre et novembre 2021 au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) de l'éditeur Copernicus de l'*European Geosciences Union* (EGU).

Un premier article sur le même sujet avait été soumis au même journal le 10 octobre 2019 (<https://acp.copernicus.org/preprints/acp-2019-925/>). La phase de discussion avait débuté le 30 octobre 2019 mais s'était achevée par un refus de publication, après deux révisions du papier, le 27 octobre 2020 (voir annexe E, page 211). Le nouvel article présenté ici est enrichi avec des champs de Cl fournis par d'autres équipes de modélisation et l'étude est bien plus aboutie que la première. Les sujets traités dans la version présentée ici sont également plus en phase avec le thème de l'inversion. Entre les deux versions de l'article 1, l'article 2 a été rédigé et soumis. Les améliorations de SACS sont donc principalement décrites dans l'article 2 (chapitre suivant).

Les auteurs ayant participé à ce travail sont : **Joël Thanwerdas**¹, Marielle Saunois¹, Isabelle Pison¹, Didier Hauglustaine¹, Antoine Berchet¹, Bianca Baier^{2,3}, Colm Sweeney³, et Philippe Bousquet¹.

Les résultats préliminaires de cette étude ont été présentés lors de l'Assemblée Générale annuelle de l'EGU (Avril 2019; Vienne, Autriche).

2.2 Résumé

L'oxydation de CH₄ par Cl contribue probablement pour moins de 6 % à l'oxydation totale au CH₄ atmosphérique (voir section 2.1.3 du chapitre II, page 27). Cependant, le puits par Cl est hautement fractionnant et influence donc fortement les valeurs de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Par ailleurs, les inversions réalisées ces dernières années ne prescrivent pas les mêmes champs de concentrations de Cl pour contraindre le bilan de CH₄, générant des différences entre les estimations.

Pour quantifier l'influence des concentrations de Cl sur CH₄, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et le bilan de CH₄, nous effectuons dans cette étude de multiples simulations de sensibilité en utilisant trois champs de Cl dont les concentrations sont réalistes au regard de la littérature récente et un champ de Cl dont les concentrations sont très probablement surestimées. Les deux premiers champs sont ceux produits par Wang et al. (2021) et Sherwen et al. (2016). Le troisième est un champ simulé par le CTM LMDz-INCA. Le quatrième, dont les concentrations sont très probablement surestimées, est un champ produit par Takigawa et al. (1999). Des simulations de sensibilités couvrant la période 1998-2018 sont lancées avec les différents champs de concentrations Cl présentés. Dans deux autres simulations de sensibilité, nous négligeons le puits par Cl, soit dans la troposphère seulement, soit dans toute l'atmosphère. La simulation utilisant le champ de Wang et al. (2021) est choisie comme simulation de référence.

Entre les différents champs étudiés, les moyennes mondiales des concentrations de Cl varient entre 330 et 4730 molec·cm⁻³ dans la troposphère et 1.4 et 2.1 × 10⁵ molec·cm⁻³ dans la stratosphère. Ces concentrations mènent à des pourcentages de contribution du puits de CH₄ par Cl au puits chimique total de CH₄ entre 0.3 et 8.5 % dans la troposphère et entre 1.0 et 1.6 % dans la stratosphère. Cependant, si les champs dont les concentrations de Cl sont réalistes au regard de la littérature récente (les trois premiers champs) sont les seuls considérés, ces intervalles deviennent : 0.3-1.8 % dans la troposphère et 1.0-1.2 % dans la stratosphère.

Les simulations de sensibilité sont ensuite comparées à la simulation de référence afin d'étudier l'évolution des biais entre les concentrations de CH₄ et le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à la surface. Cette évolution nous permet d'estimer, à l'aide d'une représentation mathématique simplifiée, l'ajustement nécessaire sur les émissions mondiales de CH₄ que devrait opérer un système d'inversion afin de compenser ce biais, pour chaque simulation. Nous déduisons une valeur maximale de 12.3 TgCH₄·an⁻¹ pour cet ajustement.

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France.

²Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences (CIRES), University of Colorado-Boulder, Boulder, CO, USA 80305.

³NOAA Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, Boulder, CO, USA 80305

3. ARTICLE 1 : HOW DO Cl CONCENTRATIONS MATTER FOR SIMULATING CH₄, δ¹³C(CH₄) AND ESTIMATING CH₄ BUDGET THROUGH ATMOSPHERIC INVERSIONS ?

tement. Même si cette valeur est inférieure à l'incertitude de 40 TgCH₄·an⁻¹ sur les émissions mondiales de CH₄ déduite par [Saunois et al. \(2020\)](#), elle reste non négligeable et pourrait être plus importante si des concentrations de Cl irréalistes étaient utilisées.

La même analyse est effectuée pour le signal isotopique δ¹³C(CH₄)_{atm}, nous permettant de déduire que chaque pourcentage supplémentaire de contribution du puits troposphérique de CH₄ par Cl au puits total chimique de CH₄ prescrit dans une simulation entraînerait une diminution de la signature isotopique moyenne des sources de CH₄ déduite par le système d'inversion de 0.53 ‰. Dans notre cas, cette valeur oscillerait donc entre -53.20 ‰ et -51.94 ‰ en gardant des concentrations de Cl réalistes.

Par ailleurs, la variation de concentrations de Cl appliquée ici influence peu l'amplitude du cycle saisonnier de CH₄ (1-2 ‰). Cependant, l'amplitude du cycle saisonnier δ¹³C(CH₄)_{atm} est modifiée par 10-20 ‰, selon la latitude. En comparant les profils verticaux simulés à des observations obtenues avec la méthode AirCore, nous déduisons aussi que l'implémentation du puits par Cl ne permet pas de corriger les écarts modèle-observation de CH₄ dans la stratosphère même si les différences de concentrations stratosphériques de CH₄ induites par les variations du puits par Cl peuvent aller jusqu'à 130 ppb à 25 km d'altitude. Enfin, l'influence des concentrations stratosphériques Cl affecte aussi les colonnes de CH₄. Quand le puits par Cl dans la stratosphère est négligé, le biais entre les concentrations de CH₄ simulées aux stations et les colonnes de CH₄ simulées reste faible mais devient dépendant de la latitude. Les résultats d'inversions basées sur les données satellites pourraient donc être impactées différemment des résultats d'inversions basées sur des données de surface. Cependant, cet impact devrait être très faible si le puits stratosphérique de Cl reste dans l'intervalle de valeurs suggérés dans cette étude.

3 Article 1 : How do Cl concentrations matter for simulating CH₄, δ¹³C(CH₄) and estimating CH₄ budget through atmospheric inversions ?

Abstract

Atmospheric methane (CH₄) concentrations have been rising since 2007, resulting from an imbalance between CH₄ sources and sinks. The CH₄ budget is generally estimated through top-down approaches using CH₄ observations as constraints. The atmospheric isotopic CH₄ signal, δ¹³C(CH₄), can also provide additional constraints and helps to discriminate between emission categories. The oxidation by chlorine (Cl) likely contributes less than 6 ‰ to the total oxidation of atmospheric CH₄. However, the Cl sink is highly fractionating, and thus strongly influences δ¹³C(CH₄) values. As inversion studies do not prescribe the same Cl fields to constrain CH₄ budget, it can lead to discrepancies between estimates. To quantify the influence of the Cl concentrations on CH₄, δ¹³C(CH₄) and CH₄ budget estimates, we perform multiple sensitivity simulations using three Cl fields with concentrations that are realistic with regard to recent literature and one Cl field with concentrations that are very likely to be overestimated. We also test removing the tropospheric and the entire Cl sink in other sensitivity simulations. We find that the realistic Cl fields tested here are responsible for between 0.3 ‰ and 1.8 ‰ of the total chemical CH₄ sink in the troposphere and between 1.0 ‰ and 1.2 ‰ in the stratosphere. Prescribing these different Cl amounts in surface-based inversions can lead to differences in global CH₄ source adjustments of up to 12.3 TgCH₄·yr⁻¹. We also find that the mean isotopic signature of the CH₄ sources inferred by a surface-based inversion assimilating δ¹³C(CH₄) observations would decrease by 0.53 ‰ for each additional percent of contribution from the tropospheric Cl sink to the total sink. Our study shows that CH₄ seasonal cycle amplitude is modified by less than 1-2 ‰ but the δ¹³C(CH₄) seasonal cycle amplitude can be modified by up to 10-20 ‰, depending on the latitude. Finally, findings indicate that neglecting the stratospheric Cl sink generate a bias in the XCH₄ atmospheric column that is slightly dependent on latitude. However, satellite-based inversion results should not be impacted differently from surface-based inversion results when prescribing a different Cl sink if the Cl stratospheric sink is kept within the ranges given here.

3.1 Introduction

Methane (CH_4) is a very important species for both atmospheric chemistry and climate. Its atmospheric mole fractions have reached an average of 1879 ppb at the surface in 2020 (Dlugokencky, 2021), almost three times higher than pre-industrial mole fractions (Etheridge et al., 1998). After a plateau between 1999 and 2006, CH_4 mole fractions resumed their increase in 2007 without showing any sign of stabilization since then. The increase has even reached an unprecedented value of +15.9 ppb for the year 2020. The accumulation of CH_4 ($\sim 8 \text{ ppb}\cdot\text{yr}^{-1}$ on average since 2007) in the atmosphere is the result of a slight imbalance between sources that release CH_4 into the atmosphere and sinks that remove it. While CH_4 sources are varied and result from radically different processes (biogenic, thermogenic and pyrogenic), the sinks are mostly due to oxidation reactions in the atmosphere. Three radicals react with CH_4 in the atmosphere: hydroxyl OH, atomic oxygen $\text{O}(^1\text{D})$, and chlorine Cl. These chemical reactions account for about 94 % of the total CH_4 sink, with the remainder being removed by methanotrophic bacteria in the soil (Saunois et al., 2020, 2017; Kirschke et al., 2013).

Top-down atmospheric inversions are known to be efficient approaches to estimate CH_4 sources and sinks at different scales and have become increasingly relevant over the years as observational networks have developed (Houweling et al., 2017, and references therein). However, inversions that assimilate only total CH_4 observations can only rely on variations in seasonal cycles to differentiate co-located emissions. To better separate these sources, assimilating observations of the atmospheric isotope signal of CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, can be relevant. This value is based on the ratio between the isotopologue $^{12}\text{CH}_4$, which represents about 99 % of the CH_4 in the atmosphere (Stolper et al., 2014) and its counterpart $^{13}\text{CH}_4$. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ is thus defined by the formula :

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = \frac{R}{R_{\text{std}}} - 1 = \frac{[^{13}\text{CH}_4]/[^{12}\text{CH}_4]}{R_{\text{std}}} - 1 \quad (\text{VI.3})$$

$[^{12}\text{CH}_4]$ and $[^{13}\text{CH}_4]$ denote the $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ mole fractions, respectively. $R_{\text{std}} = 0.0112372$ is here the standard ratio of Pee Dee Belemnite (PDB) (Craig, 1957). CH_4 sources exhibit specific isotopic signatures that are mainly controlled by the process involved. Broadly summarized, most biogenic sources have an isotopic signature between -65 and -55 ‰, thermogenic sources between -45 and -35 ‰ and pyrogenic sources between -25 ‰ and -15 ‰ (Sherwood et al., 2017), although the distributions are very large and overlaps exist between the extreme values. The post-2007 CH_4 increase is notably associated with a decrease in the atmospheric isotopic signal $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (Nisbet et al., 2019) and these isotopic variations could help to better explain this renewed growth and the contribution from the different CH_4 sources.

The sinks are also fractionating, as they remove $^{12}\text{CH}_4$ faster than $^{13}\text{CH}_4$. This effect, called the Kinetic Isotope Effect (KIE), is quantified using the ratio of the reaction rate constants $\text{X} + ^{12}\text{CH}_4$ and $\text{X} + ^{13}\text{CH}_4$, with X the species of interest ($\text{X} = \text{OH}$, $\text{O}(^1\text{D})$ or Cl). $\text{KIE}_X = k_{12}^X/k_{13}^X$ with k_{12}^X and k_{13}^X being the oxidation reaction rate constants. As a result, the isotopic signal $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observed in the atmosphere depends on both sources and sinks, as total CH_4 , but also on the fractionation and the sources isotopic signatures.

Among all CH_4 sinks, the Cl sink accounts for a small part of the total CH_4 oxidation. Following the discovery of the dramatic impact of Cl on ozone in the stratosphere, many studies have first focused on the impact of stratospheric Cl on CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ using box or 2-D models (e.g., Röckmann et al., 2004; McCarthy et al., 2003; Wang et al., 2002; McCarthy et al., 2001; Saueressig et al., 2001; Gupta et al., 1996; Müller et al., 1996). McCarthy et al. (2003) estimated that Cl was responsible for 20-35 % of CH_4 removal in the stratosphere. Saunois et al. (2020) suggested a range of values for the total stratospheric sink between 12 and 37 $\text{TgCH}_4\cdot\text{yr}^{-1}$, leading to a plausible stratospheric Cl sink of 2-13 $\text{TgCH}_4\cdot\text{yr}^{-1}$, or about only 0.4-2.4 % of the total CH_4 oxidation in the atmosphere. The Cl sink is however particularly important because of its large fractionating effect ($\text{KIE} = 1.066$ for the Cl sink against 1.0039 for the OH sink, see Sect. 3.2.1). The aforementioned studies showed that stratospheric Cl has a strong impact on

3. ARTICLE 1 : HOW DO CL CONCENTRATIONS MATTER FOR SIMULATING CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ AND ESTIMATING CH_4 BUDGET THROUGH ATMOSPHERIC INVERSIONS ?

$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ not only in the stratosphere but also at the surface. In particular, Wang et al. (2002) estimated that stratospheric Cl was responsible for a $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ enhancement of 0.23 ‰ at the surface between 1970 and 1992 due to stratosphere-troposphere exchanges (STE).

In the troposphere, the Cl sink likely accounts for less than 5 % of CH_4 oxidation (Allan et al., 2007; Wang et al., 2019; Hossaini et al., 2016; Sherwen et al., 2016; Gromov et al., 2018). Several studies have estimated Cl concentrations in the troposphere and in the Marine Boundary Layer (MBL) and discussed the Cl sink. Allan et al. (2007) estimated the Cl sink in the troposphere to be 25 $\text{TgCH}_4\cdot\text{yr}^{-1}$, representing about 5 % of the total CH_4 chemical sink. More recently, Hossaini et al. (2016), Sherwen et al. (2016), Wang et al. (2019) and Wang et al. (2021) have made important developments in tropospheric chemistry modelling and obtained oxidation contributions of 2.6 %, 2 %, 1 % and 0.8 % respectively with mean tropospheric Cl concentrations between 620 and 1300 $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$. However, Gromov et al. (2018) concluded that variations in Cl concentrations above 900 $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ in the extratropical part of the Southern Hemisphere are very unlikely ; thus suggesting that the high estimates from Allan et al. (2007) and Hossaini et al. (2016) are likely overestimated. These variations in oxidation contributions may appear small but Strode et al. (2020) recently showed a high sensitivity of the tropospheric $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ distribution to variation in Cl fields by testing, among others, those of Allan et al. (2007), Sherwen et al. (2016) and Hossaini et al. (2016), indicating that each percent increase in how much CH_4 is oxidized by Cl leads to a 0.5 ‰ increase in $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, therefore larger than the global downward shift observed since 2007 (Nisbet et al., 2019).

Forward and inverse 3-D modelling studies focusing on CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ consider the Cl sink at different level of details. Most studies consider only the Cl sink in the stratosphere (e.g., Fujita et al., 2020; Rigby et al., 2012; Monteil et al., 2011; Fletcher et al., 2004), and a very few account for tropospheric Cl only (e.g., Thompson et al., 2018). In single-box models, sinks are combined and an overall fractionation coefficient is used (e.g., Schaefer et al., 2016; Schwietzke et al., 2016). In recent studies, Cl is often prescribed in both the troposphere and stratosphere (e.g., McNorton et al., 2018; Rice et al., 2016; Warwick et al., 2016; Neef et al., 2010), although most studies use the Cl configuration suggested by Allan et al. (2007), which is likely to be overestimated as mentioned above.

In the atmospheric inversions performed with the LMDz-SACS chemistry-transport model (Locatelli et al., 2015a; Pison et al., 2009), Cl sink was omitted so far, even in the stratosphere (Saunois et al., 2020; Locatelli et al., 2015a; Pison et al., 2009; Bousquet et al., 2006). For these studies assimilating only total CH_4 observations, the impact of the Cl sink on the estimated CH_4 emissions was considered negligible. However, the number and quality of isotopic observations have considerably increased since the 2000s, and developments of the inverse systems to use the isotopic constraint have been made (Thanwerdas et al., 2021a). Joint assimilation (CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$) is proving to be relevant and necessary in order to reconcile the estimated CH_4 budgets with the atmospheric isotope signal. Considering the large impact of the Cl sink on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, it is necessary to include and evaluate the Cl sink and its impact in CH_4 modelling process.

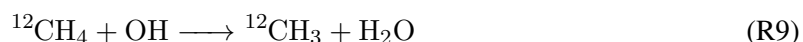
Here, we detail the influence of tropospheric and stratospheric Cl on the modelling of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ in LMDz-SACS by using several Cl fields. Ultimate goal being to use the isotopic signal observations to perform multi-constraint inversions with the LMDz-SACS model, results are analyzed throughout the study under the prism of atmospheric inversion. In the first part, we present the characteristics of the available Cl fields, model inputs and observations used for evaluation. Then, we analyze the influence of the different Cl fields on CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ at the surface, on the CH_4 vertical profile and on its integrated column.

3.2 Methods

3.2.1 The chemistry-transport model

The general circulation model (GCM) LMDz is the atmospheric component of the coupled model of the Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL-CM) developed at the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) (Hourdin et al., 2006). The version of LMDz used here is an "offline" version dedicated to the inversion framework created by Chevallier et al. (2005): the pre-calculated meteorological fields provided by the online version of LMDz are given as input to the model, which considerably reduces the computation time. The model is built at a horizontal resolution of $3.8^\circ \times 1.9^\circ$ (96 grid cells in longitude and latitude) with 39 hybrid sigma pressure levels reaching an altitude of about 75 km. About 20 levels are dedicated to the stratosphere and the mesosphere. The time step of the model is 30 min and the output values have a resolution of 3 hours. Horizontal winds have been nudged towards the ECMWF meteorological analyses (ERA-Interim) in the online version of the model. Vertical diffusion is parameterised by a local approach of Louis (1979), and deep convection processes are parameterised by the scheme of Tiedtke (1989). The offline model LMDz, coupled with the Simplified Atmospheric Chemistry System (SACS) module (Pison et al., 2009), was previously used to simulate atmospheric mole fractions of trace gases such as CH₄, carbon monoxide (CO), methyl chloroform (MCF), formaldehyde (CH₂O) or hydrogen (H₂). This system has been recently converted into a chemistry parsing system (Thanwerdas et al., 2021a). It follows the principle of the chemical parsing system of the regional model CHIMERE (Mailler et al., 2017; Menut et al., 2013) and allows the user to prescribe the set of chemical reactions to be taken into account. Consequently, it generalizes the SACS module to any set of possible reactions. The concentration fields of the different species are either prescribed or simulated. Prescribed species (here OH, O(¹D) and Cl) are not transported in LMDz, and their mole fractions are not updated by chemical production or destruction. These species are only used to calculate reaction rates and update the mole fractions of transported species at each iteration of the model. In this study, the ¹²CH₄ and ¹³CH₄ isotopologues are simulated as separate tracers and the CH₄ mole fractions are defined as the sum of the mole fractions of the two isotopologues. Oxidation by Cl + CH₄ was added to complete the chemical removal of CH₄, which only considered OH + CH₄ and O(¹D) + CH₄ reactions in the original SACS chemical scheme.

The reactions between ¹²CH₄ and OH, O(¹D) and Cl are represented by the chemical equations below, and similar equations apply to ¹³CH₄ :



Three-dimensional and time-dependent oxidant concentration fields (OH, O(¹D) and Cl) were simulated by the GCM LMDz coupled to the INteraction with Chemistry and Aerosols (INCA) model (Hauglustaine et al., 2021; Folberth et al., 2006; Hauglustaine et al., 2004). Seventeen ozone-depleting substances consisted of CFCs (CFC-12, CFC-11, CFC-113), three HCFCs (HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b), two halons (Halon-1211, Halon-1301), methyl chloroform (CH₃CCl₃), carbon tetrachloride (CCl₄), methylchloride (CH₃Cl), methylene chloride (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), methyl bromide (CH₃Br) and HFC-134a, and their associated photochemical reactions, were included in the INCA chemical scheme to produce Cl radicals (Terrenoire et al., 2020). In the LMDz-INCA simulations, surface concentrations of these long-lived Cl source species were prescribed based on historical data sets prepared by Meinshausen et al. (2017). The model was run for the 1850-2018 period (Hauglustaine et al., 2021).

All reaction rate constants and associated values are given in Table VI.1. The reaction rate constants with ¹³CH₄ are modified based on the definition of the fractionation coefficient (KIE). Few studies have

TABLE VI.1 – Reaction rate constants and KIEs of CH₄ chemical sinks. The reaction rate constants are taken from [Burkholder et al. \(2015\)](#).

Oxidant	KIE	Reference	Reaction rate constant (molec ⁻¹ s ⁻¹)
OH	1.0039	Saueressig et al. (2001)	$2.45 \times 10^{-12} \cdot \exp(-1775/T)$
Cl	$1.043 \cdot \exp(6.455/T)$	Saueressig et al. (1995)	$7.1 \times 10^{-12} \cdot \exp(-1280/T)$
O(¹ D) - R3	1.013	Saueressig et al. (2001)	1.125×10^{-10}
O(¹ D) - R4	1.013	Saueressig et al. (2001)	3.75×10^{-11}

evaluated the KIEs associated with CH₄ chemical sinks (particularly for O(¹D) and Cl) over a wide range of temperatures and thus large uncertainties remain. For CH₄ + OH, we adopted the value of [Saueressig et al. \(2001\)](#) as they indicate that this data is of considerably higher experimental precision and reproducibility than previous studies, in particular [Cantrell et al. \(1990\)](#), which suggested a value of 1.0054.

3.2.2 Description of Cl fields

Four fields of Cl are used in this study. The first field was simulated by the LMDz-INCA, as mentioned above. This field will be referred to as the Cl-INCA field. At this stage, simulations performed with the LMDz-INCA model do not fully represent the chemical interactions between Cl and other species in the troposphere. Developments are currently being made to improve these interactions. The mean tropospheric Cl concentration (330 molec·cm⁻³) in the Cl-INCA field is therefore about half lower than the mean tropospheric value (630 molec·cm⁻³) of [Wang et al. \(2021\)](#) or other studies, but in agreement with the upper limits inferred by [Gromov et al. \(2018\)](#).

Two fields were simulated using the versions of the GEOS-Chem model (<http://acmg.seas.harvard.edu/geos/>) of [Sherwen et al. \(2016\)](#) and [Wang et al. \(2021\)](#), i.e., v10 and v12.9, respectively. These fields were generously provided by the respective authors of the two studies. They will be referred to as the Cl-Sherwen and Cl-Wang fields. Differences between the two fields are detailed below.

The last field was simulated by version 5.7b of the CCSR/NIES/FRCGC (Center for Climate System Research/National Institute for Environmental Studies/Frontier Research Center for Global Change) atmospheric GCM ([Takigawa et al., 1999](#)). This was provided by the GCP-GMB (Global Carbon Project - Global Methane Budget) team to run the inversions used in [Saunois et al. \(2020\)](#), although it was not mandatory. It is referred to as the Cl-Taki field.

In this study, we do not test the Cl fields from [Hossaini et al. \(2016\)](#) and [Allan et al. \(2007\)](#) because we want to carry out the sensitivity analysis while keeping a realistic and up-to-date range of concentrations. Their concentrations are indeed very likely to be overestimated ([Gromov et al., 2018](#)). Although Cl concentrations in the Cl-Taki field are also very large, to our knowledge, CH₄ oxidation resulting from the prescription of this field has not been studied before. We therefore choose to include it here in order to quantify the associated sink and to illustrate the influence of such concentrations on CH₄.

The four fields are shown in Fig. VI.4. We use the lapse rate (2 K/km) definition from the World Meteorological Organization (WMO) and the meteorological fields from the online LMDz model to define the tropopause. Global mean tropospheric Cl concentrations range between 330 (Cl-INCA) and 4730 (Cl-Taki) molec·cm⁻³. The latitudinal distributions of tropospheric concentrations are similar, although Cl-Wang, Cl-Sherwen and Cl-Taki have a greater spatial variability around their mean value than Cl-INCA, especially in the mid-latitudes (75 %, 66 % and 63 % against 36 %, respectively). Cl-Wang, Cl-Sherwen and Cl-INCA exhibits similar concentrations in the stratosphere ($1.45 \pm 0.07 \times 10^5$ molec·cm⁻³). The increase in concentrations with altitude between the surface and 30 km is similar between all the fields, with a 0-30 km vertical gradient of $4.4 \pm 1.0 \times 10^4$ molec·cm⁻³. Stratospheric concentrations are however

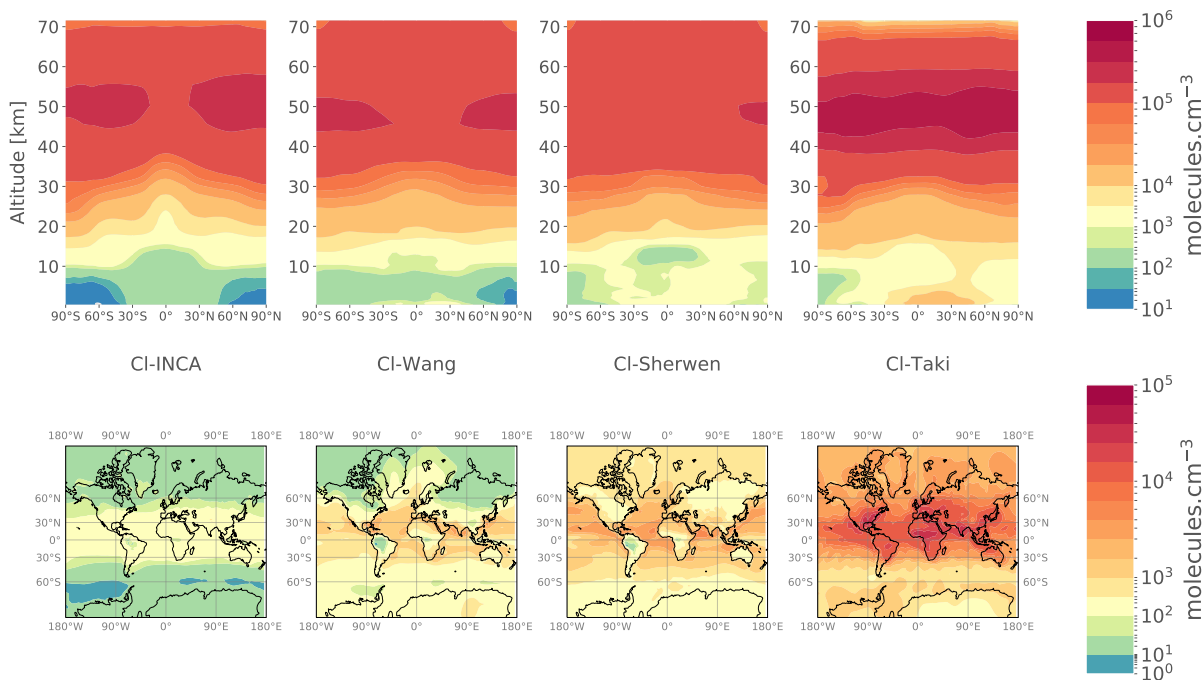


FIGURE VI.4 – Annual mean meridional cross-section (upper panels) and tropospheric Cl concentrations (lower panels) for the four 3-D fields CI-INCA, CI-Wang, CI-Sherwen and CI-Taki.

larger in CI-Taki, reaching a mean value of 2.1×10^5 molec. cm^{-3} .

3.2.3 Description of simulations

Mole fractions of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ are simulated over the 1998-2018 period. The distributions of OH and $\text{O}(^1\text{D})$ have also been simulated with the LMDz-INCA model and are outputs of the same simulation that provided the CI-INCA field. These OH and $\text{O}(^1\text{D})$ fields are used in all simulations performed here.

Our SimREF reference simulation uses the CI-Wang field as it is the most recent field and is taken from the most comprehensive study to date. In addition, we want our reference simulation to infer realistic CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ distributions with a good model-observation agreement. The fluxes and isotopic signatures of five emission categories used in this study therefore result from an atmospheric inversion over 1998-2018 (see INV_REF in chapter VII) based on a joint assimilation of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ in the CIF-LMDz-SACS system designed by [Thanwerdas et al. \(2021a\)](#). The inversion assimilates observations introduced in Sect. 3.2.4. The CI-Wang field was not available when this inversion was launched. Therefore, we instead prescribed the CI-INCA field and scaled the tropospheric mean Cl concentration (330 molec. cm^{-3}) to that of [Wang et al. \(2019\)](#) (620 molec. cm^{-3}), very similar to that of [Wang et al. \(2021\)](#) (630 molec. cm^{-3}). We acknowledge the small difference between the inversion setup and the reference scenario setup, due to small differences in Cl concentrations. However, using the optimized fluxes and signatures together with the prescribed sinks, a model-observation agreement (Root Mean Square Error) of 3.6 ppb for CH_4 and 0.04 ‰ for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ is obtained on global averages, and is considered sufficient to validate the conclusions of this study. Emissions and source isotopic signatures are given in Table VI.2. Both vary over time and space and are prescribed as monthly fields at the horizontal resolution of the model.

The CI-Sherwen, CI-Taki and CI-INCA fields presented in Sect. 3.2.2 are used in the SimSherwen, SimTaki and SimINCA simulations, respectively. In [Saunois et al. \(2020\)](#), the majority of inversions are performed without a tropospheric Cl sink; thus, we tested this with the SimNoTropo simulation where the CI-Wang is used but with no Cl in the troposphere. Moreover, as LMDz-SACS completely omitted the Cl sink in previous studies, we estimate the errors generated by this omission running the SimNoCl

3. ARTICLE 1 : HOW DO CL CONCENTRATIONS MATTER FOR SIMULATING CH₄, δ¹³C(CH₄) AND ESTIMATING CH₄ BUDGET THROUGH ATMOSPHERIC INVERSIONS ?

simulation, which has no Cl sink. A summary of the simulations and their characteristics is provided in Table VI.3.

TABLE VI.2 – Global CH₄ emissions and associated flux-weighted isotopic signatures by source category. Given values are averages over 1998-2018. Numbers in brackets are minimum and maximum over this period of time [min/max].

Categories	CH ₄ emissions (TgCH ₄ ·yr ⁻¹)	Isotopic signature (‰ - VPDB)
Biofuels-Biomass Burning (BB)	28 [23 / 44]	-21.5 [-22.2 / -21.3]
Agriculture, Waste and Landfills (AGW)	221 [197 / 241]	-58.3 [-59.4 / -57.0]
Fossil fuels and geological sources (FFG)	124 [101 / 142]	-43.5 [-44.8 / -42.1]
Natural sources apart from wetlands (NAT)	23 [23 / 23]	-50.8 [-50.8 / -50.8]
Wetlands (WET)	192 [184 / 202]	-56.6 [-56.6 / -56.5]
Total	588 [530 / 639]	-52.6 [-53.3 / -52.0]

TABLE VI.3 – Nomenclature and description of the sensitivity tests.

Sensitivity test	Chemistry model	Field name	Modification
SimNoCl	None	None	None
SimNoTropo	GEOS-Chem v12.09 Tropospheric chemistry from Wang et al. (2021)	Cl-Wang	No Cl in the troposphere
SimREF	GEOS-Chem v12.09 Tropospheric chemistry from Wang et al. (2021)	Cl-Wang	None
SimINCA	LMDz-INCA	Cl-INCA	None
SimSherwen	GEOS-Chem v10 Tropospheric chemistry from Sherwen et al. (2016)	Cl-Sherwen	None
SimTaki	CCSR/NIES/FRCGC AGCM v5.7b Takigawa et al. (1999)	Cl-Taki	None

3.2.4 Observations

Different datasets of observations are used to evaluate our simulations and to estimate the impact of the Cl field. These observations are of several types and could be assimilated in atmospheric inversions: surface measurements of CH₄ and δ¹³C(CH₄), column-averaged CH₄ dry-air mole fractions from remote sensing, and in situ vertical profiles of CH₄.

CH₄ observations measured at 79 surface stations of the Global Greenhouse Gas Reference Network (GGGRN), part of the NOAA-ESRL's Global Monitoring Laboratory (NOAA GML), were used to perform the inversion introduced in Sect. 3.2.3. Reported uncertainties are generally below 5 ppb. δ¹³C(CH₄) measurements provided by the Institute of Arctic and Alpine Research (INSTAAR) by analyzing air samples collected at 22 stations on an approximately weekly basis were also assimilated (White et al., 2021). Reported uncertainties are generally below 0.15 ‰.

A total of 11 MBL sites (i.e., the site samples consist mainly of well-mixed MBL air) among those that recorded δ¹³C(CH₄) values over the 1998-2018 period were selected to sample simulated values at the time and locations of available observations. Station locations and additional information can be found in Appendix F.

Furthermore, we investigate the influence of Cl concentrations on column-averaged CH₄ dry-air mole fractions (hereafter referred to as simply XCH₄) using version 9.0 of the GOSAT Proxy XCH₄ dataset provided by the University of Leicester. The Greenhouse Gases Observing Satellite (GOSAT) carrying

the Thermal And Near-infrared Sensor for carbon Observation Fourier Transport Spectrometer (TANSO-FTS) (Kuze et al., 2009) provides radiance measurements in a spectral band centered on a value close to 1.6 μm , in which CH_4 has a high absorption capacity. The University of Leicester's retrieval algorithm is able to produce XCH_4 from these radiances. The dataset shows an accuracy of 13.72 ppb associated with a correlation coefficient of 0.92 when compared to the Total Carbon Column Observing Network (TCCON) data (Parker et al., 2020).

Finally, an analysis of the impact of Cl on CH_4 vertical profiles is conducted using a set of 115 AirCore profiles recovered from 11 different sites over the 2012-2018 period. A total of 80 profiles (NOAA AirCore_v20181101 dataset) are provided by the NOAA GML aircraft programme (Karion et al., 2010) and 35 others by the French AirCore programme (Membrive et al., 2017). The balloon-borne AirCore technique (Karion et al., 2010) allows air samples to be taken from the stratosphere (up to approximately 30 km) to the ground, upon a parachute-based descent. Figure G.1 and Table G.1 in Appendix G, page 222, provide information about the provider, location and number of profiles collected. Reported uncertainties generally increase with altitude due to end-member mixing within the AirCore samples. They are below 2 ppb in the troposphere and can reach 10 ppb in the lower stratosphere.

3.3 Results

3.3.1 Quantification of the Cl sink

The simulated chemical sink of CH_4 due to Cl oxidation varies depending on the prescribed Cl field. We therefore obtain different sink intensities depending on the simulation. Table VI.4 summarizes the intensities of these sinks averaged over the simulation period in both the troposphere and stratosphere. Also included in the comparison are the tropospheric Cl sinks from Hossaini et al. (2016) and Allan et al. (2007), and the stratospheric Cl sink from Patra et al. (2011). All of them are used in many inversions. The Cl sink used in Patra et al. (2011), which is exclusively stratospheric, is actually the sum of $\text{O}(^1\text{D})$ and Cl sinks. Contributions of $\text{O}(^1\text{D})$ and Cl sinks to the stratospheric sink were estimated to be 20-40 % and 20-35 %, respectively (McCarthy et al., 2003; Rice et al., 2003). Using these estimates, the Cl sink from Patra et al. (2011) should contribute between 1.3 % and 2.6 % of the total sink. Using our own estimates of $\text{O}(^1\text{D})$ concentrations, we obtain a Cl contribution of 2.6 %.

From our simulations, contributions from the tropospheric Cl sink with Cl-Wang (0.6 %) and Cl-Sherwen (1.8 %) are slightly lower than those given in the associated papers, i.e., 0.8 % and 2 %, respectively. This discrepancy is likely due to a slight difference in the definition of the tropopause level or/and in the prescribed OH sink that is used to calculate the total chemical sink.

The tropospheric sink provided by Allan et al. (2007) is well above the other recent values. The tropospheric value from Hossaini et al. (2016), used in recent studies (Saunois et al., 2020; McNorton et al., 2018), is also slightly above that of Cl-Sherwen (Table VI.4: 1.4 times higher) but well above that of Cl-Wang and Cl-INCA (4 and 8.5 times higher). In the troposphere, the sink induced by Cl-Taki is much larger than the other sinks (up to 28 times larger) and therefore even larger than the value suggested by Allan et al. (2007) which is very likely to be overestimated (Gromov et al., 2018). In the stratosphere, the sink is also slightly larger (1.3 times that of Cl-Sherwen).

Apart from the Cl-Taki field, we selected here only the fields that provided a realistic range of concentrations when applying the conclusions of Gromov et al. (2018). We therefore consider only the Cl fields that give a CH_4 tropospheric oxidation below 2 % as realistic. These fields happen to be the most recent and up-to-date estimations. In the stratosphere, all tested fields are considered realistic because they provide an oxidation between 1.1 and 1.6 %, therefore in agreement with Saunois et al. (2020) and McCarthy et al. (2003) (0.4-2.4 %). In the following analysis, results from SimTaki are presented only to illustrate why a Cl field should be rigorously analyzed (concentration, oxidation) before prescribing it in a forward or inverse simulation.

TABLE VI.4 – Percentage of contribution from Cl oxidation to total chemical oxidation (Cl, O(¹D) and OH) and sink intensity. Values are given for the tropospheric, stratospheric and total (tropospheric + stratospheric) Cl sinks for several fields, either used in the simulations or in other studies. * Values taken from literature. H16 : Hossaini et al. (2016); A07 : Allan et al. (2007); P11 : Patra et al. (2011)

Field	Troposphere			Stratosphere			Total	
	Oxidation (%)	Sink (Tg·yr ⁻¹)	Conc. (molec·cm ⁻³)	Oxidation (%)	Sink (Tg·yr ⁻¹)	Conc. (molec·cm ⁻³)	Oxidation (%)	Sink (Tg·yr ⁻¹)
SimNoCl	0	0	0	0	0	0	0	0
SimNoTropo	0	0	0	1.1	6.1	1.5×10^5	1.1	6.1
SimINCA	0.3	1.5	3.3×10^2	1.0	5.2	1.4×10^5	1.2	6.7
SimREF	0.6	3.2	6.1×10^2	1.1	6.1	1.5×10^5	1.7	9.3
SimSherwen	1.8	9.9	1.1×10^3	1.2	6.4	1.6×10^5	3.0	16.3
H16*	2.6	12-13	1.3×10^3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
A07*	5	25	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
SimTaki	8.5	47.0	4.7×10^3	1.6	9.0	2.1×10^5	10.1	56.0
P11*	N/A	N/A	N/A	1.3-2.6	6.8-13.7	N/A	N/A	N/A

3.3.2 CH₄ surface concentrations

The impact of the Cl sink on CH₄ mole fractions is analyzed by comparing the simulations against SimREF at MBL station locations providing $\delta^{13}C(CH_4)$ data. Since the Cl fields vary mainly as a function of latitude, the comparisons are made by averaging values over bands of latitude. Here, the bias b is defined as :

$$b_{X,i,l} = \overline{X_{i,s}} - \overline{X_{SimREF,s}} \quad (VI.4)$$

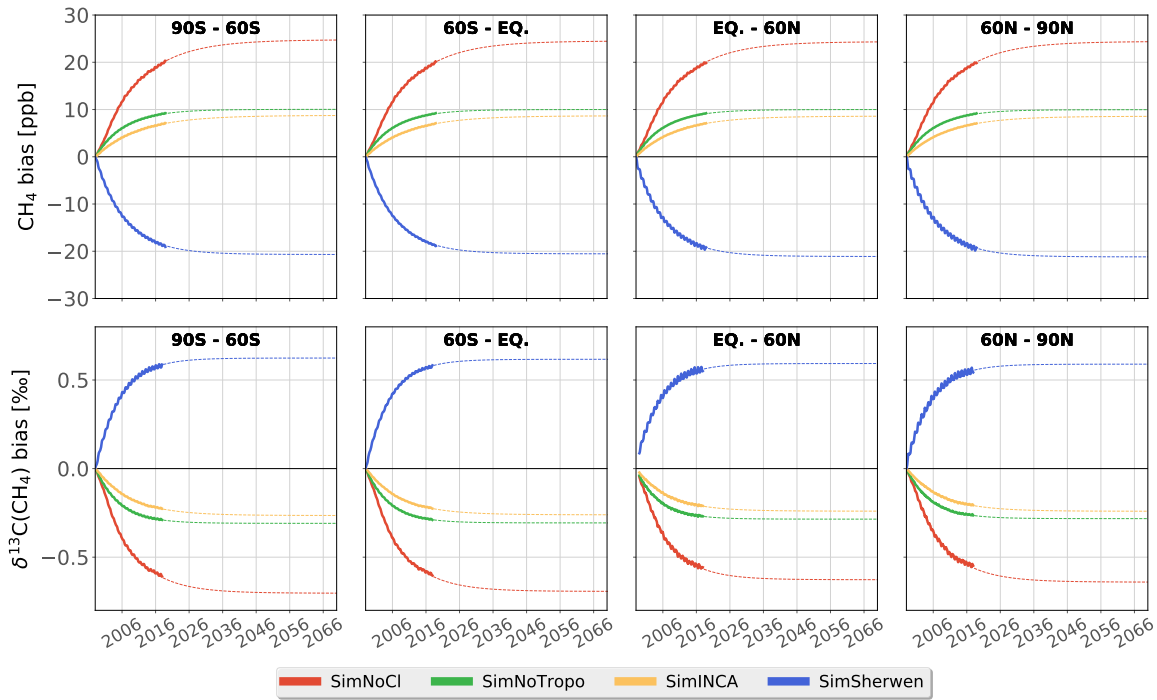


FIGURE VI.5 – CH₄ and $\delta^{13}C(CH_4)$ biases averaged over bands of latitude. Solid lines are the monthly simulated values and dashed lines are the extended values following the methods from Sect. 3.3.2.

where $b_{X,i,l}$ is the bias for a specific quantity X (i.e., CH_4 or $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$), a specific simulation i , and a specific band of latitude l . $X_{i,s}$ denotes the CH_4 or $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values simulated by a simulation i and at a station s . The $(\cdot)^l$ symbol indicates the mean over all the stations whose location is inside the band of latitude l .

In a box model, the temporal evolution of the CH_4 budget for a simulation i is described by the equation below :

$$\frac{dB_i}{dt} = S - \frac{B_i}{\tau_i} \quad (\text{VI.5})$$

where B_i is the mass of CH_4 in the atmosphere in TgCH_4 , S is the source in $\text{TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ and τ_i is the chemical lifetime of CH_4 in the atmosphere in yr. Note that the same sources are prescribed for all simulations. The temporal evolution of the budget is not linear, because the sink is proportional to CH_4 mole fractions. CH_4 decrease/increases induce a negative feedback on the magnitude of the sink, leading to a stabilization of the mass of CH_4 after several decades if S and τ_i are constant over time. The evolution of the bias b between two simulations can be described by the equation :

$$\frac{db}{dt} = \frac{d(B_2 - B_1)}{dt} = -\frac{B_1}{\tau_1} + \frac{B_2}{\tau_2} \quad (\text{VI.6})$$

Here, the bias is caused by a change in τ because we modify the Cl field. However, in a surface-based inversion, i.e., an inversion assimilating observations from surface stations (and without sink optimization), the bias is compensated by a correction of the CH_4 global surface flux $S + \Delta S$. The inversion system therefore answers the question : "What is the value of ΔS that will offset the bias caused by a change in the prescribed sink?". The temporal evolution of the bias between a simulation and the reference simulation can therefore be described by the equation :

$$\frac{db}{dt} = \Delta S - \frac{b}{\tau_{ref}} \quad (\text{VI.7})$$

τ_{ref} denotes the chemical lifetime in the reference simulation. We consider that ΔS is constant over time as the inter-annual variability of the Cl sink is below $0.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$. In that case, the solution of this equation is :

$$b(t) = \Delta S \times \tau_{ref} \times (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{ref}}}) \quad (\text{VI.8})$$

The value of ΔS can be obtained by analyzing the temporal evolution of the bias and, in particular, by looking at the value of the bias when it is stabilized (steady state). Here, after 21 years of simulation, the stabilization is not reached yet (see Fig. VI.5, top row). Therefore, we choose to extend our results by applying a curve fitting function to our simulated values :

$$b_{X,i,l}(t) = A_{X,i,l} \times B_{X,i,l} \times (1 - e^{-\frac{t}{B_{X,i,l}}}) \quad (\text{VI.9})$$

$A_{X,i,l}$ and $B_{X,i,l}$ are two constants that the curve fitting algorithm returns in order to maximize the agreement between the simulated values and the curve fitting function. Using this function, the results are extended until 2070 to reach a clear stabilization of simulated biases (see Fig. VI.5, top row).

At steady state, the bias of CH_4 at the surface varies between -20.0 ppb for SimSherwen and 24.5 ppb for SimNoCl (Table VI.5, second column). An estimation of ΔS is given by the coefficient $A_{X,i,l}$. It provides a result in $\text{ppb} \cdot \text{yr}^{-1}$. To convert this value in $\text{TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$, we use a conversion factor of $2.767 \text{ Tg} \cdot \text{ppb}^{-1}$ (Lassey et al., 2000) and show the final estimates in Table VI.5, fourth column. For SimNoCl and SimSherwen, these estimations are very close (less than $0.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) to the tropospheric Cl sink discrepancies from Table VI.4. Indeed, as the stratospheric Cl sinks in SimREF, SimINCA, SimNoTropo and SimSherwen are almost identical, the biases induced by tropospheric Cl sink discrepancies will be logically compensated by a source adjustment of the same intensity as the sink discrepancy. For SimNoCl, the biases at the surface are also influenced by large stratospheric sink discrepancies. Therefore, the inferred adjustment values cannot be so simply related to the sink discrepancies. Also, latitude

3. ARTICLE 1 : HOW DO CL CONCENTRATIONS MATTER FOR SIMULATING CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ AND ESTIMATING CH_4 BUDGET THROUGH ATMOSPHERIC INVERSIONS ?

has a very low influence on biases and adjustment values, causing a variation of less than 5 % around the mean value (see Fig. VI.5).

We conclude that a source adjustment of $12.3 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ would be necessary between a surface-based inversion without Cl sink, such as the inversions carried out with LMDz-SACS up to now, and a surface-based inversion adopting the Cl-Sherwen field. Saunois et al. (2020) obtained an uncertainty on the total CH_4 fluxes of about $40 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ (maximum - minimum difference) across the different top-down inversions reported. The difference in the Cl configuration between the multiple inversions of Saunois et al. (2020) may have contributed to the uncertainty they estimated. Although the adjustment value we obtain here thus remains lower than the uncertainty generated by the different configurations used in Saunois et al. (2020), it is not negligible as we make the point that this source adjustment could be much larger if an unrealistic Cl field was used. For example, prescribing the Cl-Taki field instead of the Cl-Wang field would result in an adjustment value of $48.1 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$. If a single Cl configuration for all inversions could be agreed upon, this would likely lead to a reduction of the uncertainty on emission fluxes.

TABLE VI.5 – Global adjustment values of CH_4 source and CH_4 source isotopic signature inferred from CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases at the surface. Second column is the global CH_4 bias at the surface and at steady state. Third column is the global $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ bias at the surface and at steady state. Fourth column is the global CH_4 source adjustment value estimated using the methods described in Sect. 3.3.2. Fifth column is the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ adjustment value estimated using the methods described in Sect. 3.3.3. Latitudinal dependency is reported as a minimum-maximum range [min/max] for all values.

Simulation	Bias		Source adjustment	
	CH_4 (ppb)	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (‰)	Flux ($\text{TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$)	Signature (‰)
SimNoCl	24.5 [24.4 / 24.8]	-0.66 [-0.70 / -0.63]	-5.7 [-5.7 / -5.7]	0.66 [0.63 / 0.70]
SimNoTropo	10.0 [10.0 / 10.0]	-0.30 [-0.31 / -0.28]	-3.2 [-3.2 / -3.2]	0.30 [0.28 / 0.31]
SimINCA	8.6 [8.6 / 8.8]	-0.25 [-0.26 / -0.24]	-1.9 [-2.0 / -1.9]	0.25 [0.24 / 0.26]
SimSherwen	-20.0 [-21.2 / -20.5]	0.60 [0.59 / 0.62]	6.6 [6.5 / 6.8]	-0.60 [-0.62 / -0.59]
SimTaki	-140.1 [-142.2 / -138.2]	4.13 [4.01 / 4.24]	48.1 [46.9 / 49.2]	-4.13 [-4.24 / -4.01]

3.3.3 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ signal at the surface

In contrast with the CH_4 biases, the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases between the simulations are much larger than recent $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observed downward shifts (~ 0.3 ‰ since 2007). We use the same curve fitting method as before to propagate the time-series until 2070 in order to reach a steady state (see Fig. VI.5, bottom row).

SimNoTropo, SimINCA, SimREF and SimSherwen have very similar stratospheric Cl sinks (Table VI.4). Therefore, biases for SimNoCl, SimNoTropo, and SimSherwen are mostly generated by discrepancies in tropospheric Cl sink intensity. We can estimate that each percent increase in how much CH_4 is oxidized by Cl leads to an additional 0.53 ‰ increase in $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, therefore larger than the global downward shift observed since 2007. After 14 years of simulation, we obtain a value of 0.46 ‰, very close to the value of 0.5 ‰ inferred by Strode et al. (2020) after the same number of years.

Stratospheric Cl also influences $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ at the surface through STE. We estimate this influence using the bias between SimNoCl and SimNoTropo. Intrusions of stratospheric air are therefore responsible of an enrichment at the surface stations of 0.30 ± 0.01 ‰ (depending on the latitude) after 21 years of simulation, larger than the value of Wang et al. (2002) inferred between 1970 and 1992 (0.23 ‰).

To reduce these biases to zero, an inversion system would adjust the mean isotopic signature of the

CH_4 sources, denoted by $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$. This adjustment factor would be roughly equal to the opposite of the bias at steady state (see equation B.26 and its demonstration in Appendix 3, page 198). It would therefore oscillate between -0.60‰ (SimSherwen) and $+0.66 \text{‰}$ (SimNoCl) around the mean isotopic signature of the global CH_4 source prescribed in SimREF. We would therefore obtain, after the inversion process, a mean global signature between -53.20‰ (SimSherwen) and -51.94‰ (SimNoCl).

The system would modify $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ by changing the source mixture and/or the isotopic signatures of the multiple emission categories, with a weight depending on uncertainties associated to both. For instance, an adjustment of -0.60‰ could be made by increasing the wetlands share from 32 % to 43 % or by shifting the mean isotopic signature of wetlands from -56.6 to -58.5‰ , more in agreement with recent estimates (Ganesan et al., 2018; Sherwood et al., 2017) than our inverted value (see Table VI.2). However, the system would likely change not only wetlands but all emission categories, possibly limiting an unlikely large change in wetlands emissions only. Nevertheless, the configuration used to represent the Cl sink could largely influence the result of an inversion assimilating both CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$.

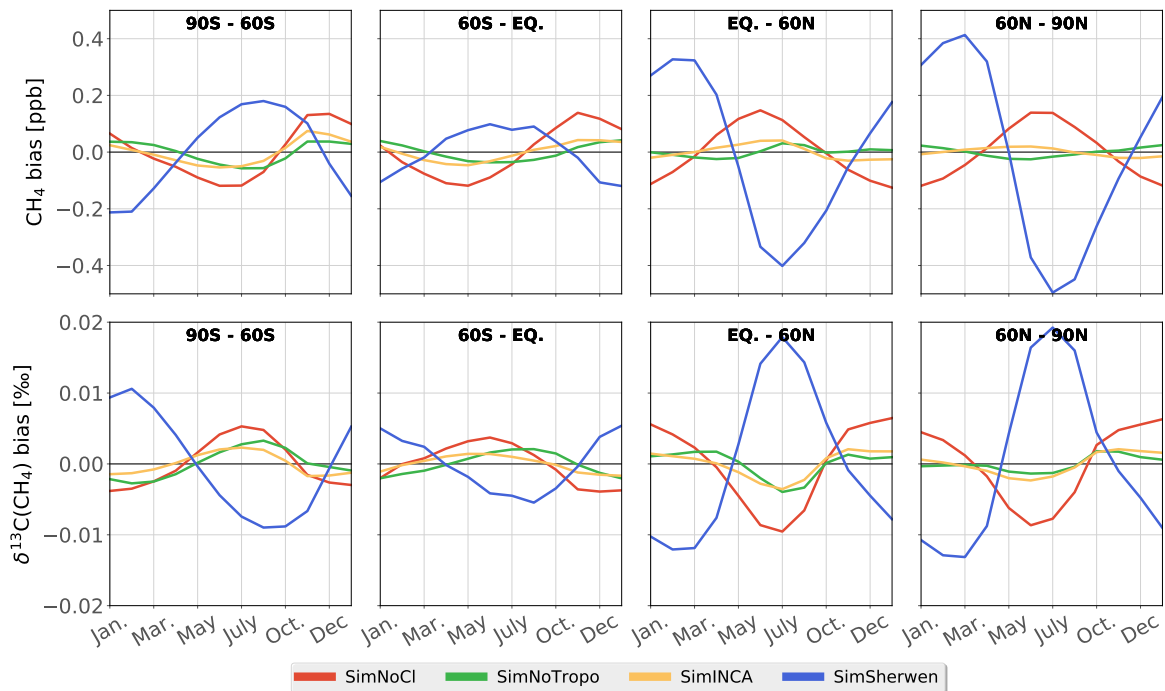


FIGURE VI.6 – Seasonal cycles of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases between the surface values simulated by the various simulations (see Sect. 3.2.3) and those simulated by SimREF. The biases are averaged over four bands of latitude.

3.3.4 CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ seasonal cycles

To investigate the seasonal cycle, the simulations are compared against SimREF by averaging values over latitudinal bands (see Fig. VI.6) as in Sect. 3.3.2 and 3.3.3.

With the realistic Cl fields tested here, the influence on the CH_4 seasonal cycle is negligible regardless of the latitudinal band analyzed. The variation in the seasonal cycle amplitude due to Cl is about 0.4 ppb whereas the seasonal cycle amplitude is about 20 ppb in the Southern Hemisphere and 30 ppb in the Northern Hemisphere. The variation therefore accounts for 1-2 % of the seasonal cycle amplitude.

The impact is more important for the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ seasonal cycle and is dependent on latitude. In the Southern Hemisphere, the variation in amplitude between SimREF and SimSherwen is about 0.02 ‰, which represents 20 % of the total seasonal cycle amplitude. In the Northern Hemisphere, the variation can exceed 0.03 ‰, which represents 10 % of the seasonal cycle amplitude.

3. ARTICLE 1 : HOW DO CL CONCENTRATIONS MATTER FOR SIMULATING CH₄, δ¹³C(CH₄) AND ESTIMATING CH₄ BUDGET THROUGH ATMOSPHERIC INVERSIONS ?

SimTaki (not shown on Fig. VI.6 for clarity reason) causes a much larger variation in seasonal cycle for both CH₄ and δ¹³C(CH₄). For CH₄, variations reach 5 % in the Southern Hemisphere and 10 % in the Northern Hemisphere. As for δ¹³C(CH₄), variations go up to 99 % in the Southern Hemisphere and 58 % in the Northern Hemisphere.

The influence of Cl on δ¹³C(CH₄) seasonal cycle must be considered as it will impact the results of an inversion with δ¹³C(CH₄) data assimilation. A misrepresentation of the seasonal cycle forces the system to adjust the intensity of sources that actively participate in the seasonal cycle, such as wetlands or biomass burning emissions. This influence is negligible for CH₄ and noticeable for δ¹³C(CH₄) when keeping realistic Cl concentrations but becomes very large when using other Cl fields, such as the Cl-Taki field.

3.3.5 CH₄ vertical profiles

Vertical profile measurements of CH₄ are too scarce to be considered as a stand-alone constraint in inversion systems, and so are rather used as evaluation data. Nevertheless, as their accuracy, spatial coverage and number increase, their assimilation will become increasingly relevant. It is, however, necessary to increase the model-observation agreement, especially in the stratosphere, before considering their assimilation. We analyze here the influence of the Cl configuration on these profiles. We also compare the simulated vertical profiles to observations to investigate whether modifying the Cl configuration can help to reduce the model-observation discrepancies.

Simulated vertical profiles are sampled at the same locations and time as the observations available. The bias b_{X,y,p,d_1,d_2} between two vertical profiles d_1 and d_2 (simulated or observed) for a specific profile p , a specific quantity X (i.e., CH₄) and a specific layer y (troposphere, stratosphere or total) is given by:

$$b_{X,y,p,d_1,d_2} = \overline{X_{d_1,p}} - \overline{X_{d_2,p}}^y \quad (\text{VI.10})$$

The $\overline{(\cdot)}^y$ symbol indicates the mean over all the vertical levels in the layer y . We also define the mean bias as the bias averaged over all available vertical profiles :

$$\bar{b}_{X,y,d_1,d_2} = \overline{b_{X,y,p,d_1,d_2}}^p \quad (\text{VI.11})$$

TABLE VI.6 – Mean bias relative to SimREF for CH₄ vertical profiles in the troposphere and stratosphere as well as in the Northern and Southern Hemisphere.

	Troposphere		Stratosphere	
	Northern Hemisphere	Southern Hemisphere	Northern Hemisphere	Southern Hemisphere
Simulation	ppb			
SimNoCl	19.3	19.1	50.8	38.9
SimNoTropo	10.9	10.8	15.2	12.9
SimINCA	6.8	6.7	11.8	9.2
SimSherwen	-18.7	-18.2	-18.1	-17.9
SimTaki	-129.7	-125.0	-118.5	-121.4

The mean bias relative to SimREF is given for all simulations and observations in Table VI.6. A change in the Cl field induces a maximum mean bias of 51 ppb in the stratosphere (SimNoCl). For all simulations besides SimNoCl, the bias is roughly constant over the entire column (see Fig. VI.7), because the Cl concentrations in the stratosphere are very similar. Also, a change in the tropospheric Cl sink influences tropospheric and stratospheric values to the same magnitude. For SimNoCl, the bias is constant in the troposphere but starts increasing above 15 km at 7.5 ppb·km⁻¹ in the Northern Hemisphere and

7 ppb·km⁻¹ in the Southern Hemisphere. At 25 km, the bias therefore reaches 130 ppb in the Northern Hemisphere for this simulation.

Model-observation discrepancies reaches 250 ppb (around 20 and 25 km) in both Hemispheres. Root Mean Square Error (RMSE) in the stratosphere is 102 ± 21 ppb in the Northern Hemisphere and 84 ± 15 ppb in the Southern Hemisphere for SimREF. For all simulations, inflections of mole fractions observed at 15 and 20 km in the Northern Hemisphere are simulated 5 km higher (~ 20 and 25 km) than observed. These misrepresentations lead to simulated vertical gradients between 15 and 25 km much stronger than observed (900 ppb against 650 ppb in the Northern Hemisphere). Unfortunately, modifying the prescribed Cl field does not correct these errors.

Although modifying the prescribed Cl field can induce local differences in stratospheric mole fractions of the same order of magnitude as the model errors, none of the tested Cl sink really improves our model-observation agreement in the stratosphere as the inflections of mole fractions are not properly represented. [Patra et al. \(2011\)](#) already mentioned that strong vertical gradients of CH₄ around the tropopause may be caused by a too slow Brewer-Dobson circulation so these discrepancies are possibly due to transport errors rather than errors in removal rates. Further investigating the discrepancy in the stratosphere is however beyond the scope of this study.

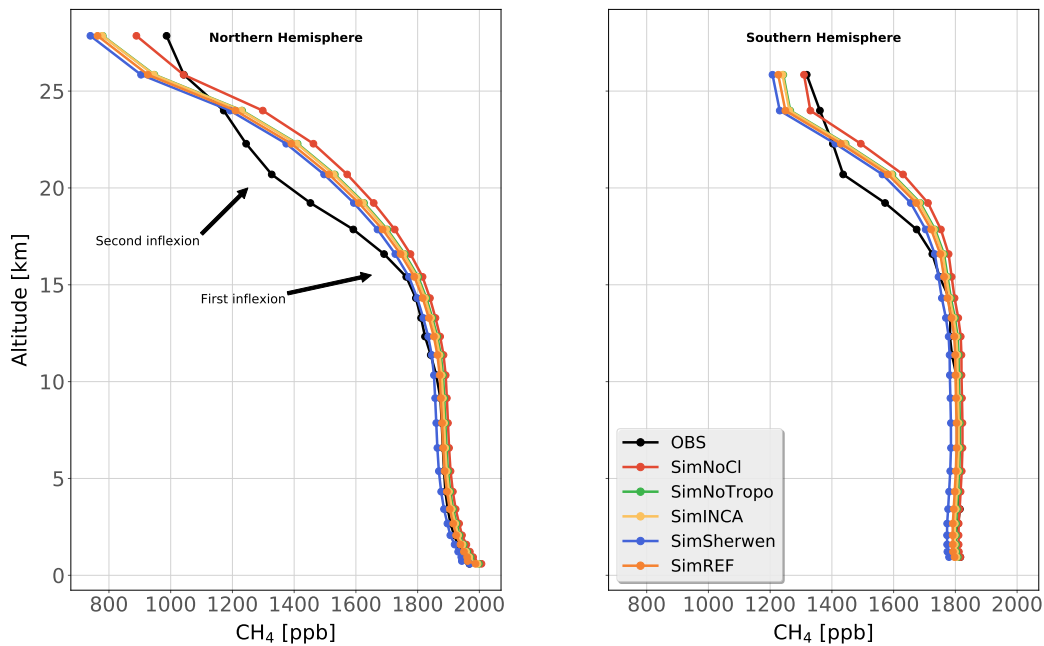


FIGURE VI.7 – Observed and simulated CH₄ vertical profiles for the Northern Hemisphere (left panel) and Southern Hemisphere (right panel). All available vertical profiles have been averaged.

3.3.6 XCH₄ columns

XCH₄ obtained by remote sensing techniques are now massively assimilated in inversions because satellite observations offer a much larger spatial coverage than in situ measurements. [Ostler et al. \(2016\)](#) showed that model errors in simulating stratospheric CH₄ contribute to model biases when compared to observed XCH₄ from TCCON. From our analysis above, we know that the biases generated by a modification of the Cl sink will likely affect the simulated XCH₄. To quantify the influence of the Cl field on XCH₄, vertical profiles simulated by LMDz-SACS are sampled at the observations locations and times in 2018 and convolved with the retrieval of a priori vertical profile and column averaging kernels provided by the University of Leicester. The individual XCH₄ retrievals and model simulations are aggregated in

model-resolution grid boxes. We define the bias $b_{p,i}$ for a specific pixel p and a specific simulation i as :

$$b_{p,i} = \overline{X_{p,i} - X_{p,\text{SimREF}}}^p \quad (\text{VI.12})$$

where $X_{p,i}$ is a XCH_4 simulated value from the simulation i whose location is inside the pixel p . The mean bias is then an average over the whole year.

The mean biases exhibit a very small spatial variability (less than 1 ppb) for SimINCA, SimSherwen, SimNoTropo and SimTaki and are very close to the biases at the surface (difference of 6 ppb for SimTaki and 1-3 ppb for the others). For SimNoCl (see Fig. VI.8), those values are larger because the change in contribution from the stratospheric Cl sink between SimNoCl and SimREF (-1.1%) is larger than between other simulations and SimREF ($+0.5\%$ for SimTaki and $\pm 0.1\%$ for others). While the bias at the stations is about 20 ppb in 2018 for SimNoCl, those on the columns range from 20 ppb in the Tropics to 30 ppb in the higher latitudes. To summarize, if the Cl sink is removed, i) the bias becomes larger on the total column than at the surface and ii) the bias becomes latitude-dependent.

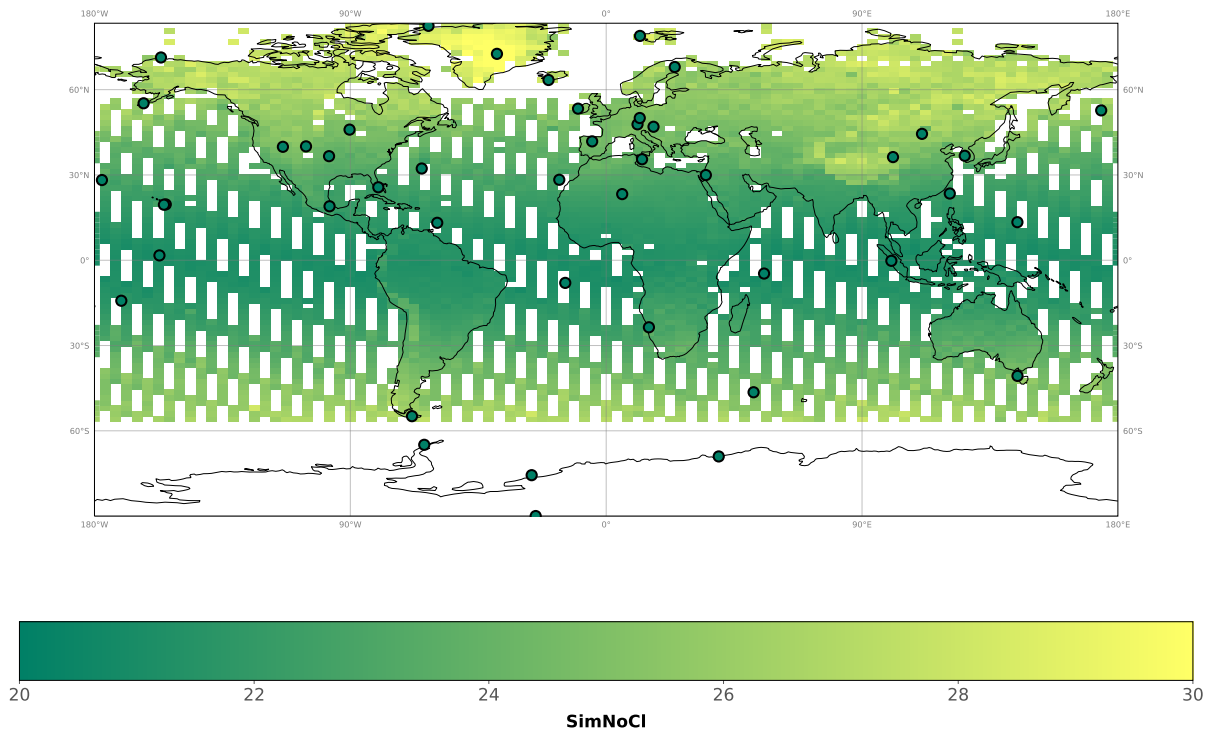


FIGURE VI.8 – XCH_4 annual bias in 2018 between SimNoCl and SimREF. Colored dots show the bias at NOAA GML surface stations.

As in a surface-based inversion, a satellite-based inversion system would compensate for this bias by adjusting the surface fluxes. We cannot rigorously apply here the same methods as in Sect. 3.3.2 to calculate this adjustment because a box model representation is too simple to model the bias on XCH_4 . Due to differences between XCH_4 and CH_4 biases, CH_4 global source adjustments inferred by a satellite-based inversion or by a surface-based inversion could be different. However, these biases differences are very small when the Cl stratospheric sink is modified within the realistic ranges given here and becomes noticeable only when the stratospheric Cl sink is neglected. We conclude that the results from the two types of inversions should be very similar when changing the Cl field.

3.4 Conclusions

In this study, we tested multiple Cl fields suggested by recent studies to investigate the influence of the Cl configuration on CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, and to estimate its potential impact on the estimation of CH_4 sources with top-down approaches.

We tested a realistic range of Cl concentrations, i.e., resulting in Cl tropospheric and stratospheric oxidations that are in agreement with recently published studies. We also included a Cl field suggested by the GCP 2018 protocol to be prescribed in inverse simulations in order to investigate its influence on CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values in comparison with more realistic and recent Cl fields. The realistic Cl fields tested here are responsible for between 0.3 % and 1.8 % of the total CH₄ sink in the troposphere and between 1.0 % and 1.2 % in the stratosphere.

At the surface, the change in the Cl field and thus in the associated CH₄ sink results in a bias in CH₄ mole fractions that reaches a maximum value of 44.5 ppb at steady state. An inversion system would adjust the CH₄ surface fluxes by a value of 12.3 TgCH₄·yr⁻¹ to compensate for these biases. This adjustment remains small in comparison to the uncertainties inferred by [Saunois et al. \(2020\)](#). However, the use of perhaps more unrealistic Cl fields (as suggested by recent literature) can generate much larger biases.

$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values at the surface are also shifted by a change in the prescribed Cl field. In particular, we find an increase in the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ global mean at the surface of 0.53 ‰ at the surface for each additional percent of contribution from the tropospheric Cl sink to the total CH₄ sink. In an inversion, this additional percent of contribution would reduce the inferred global mean isotopic signature by 0.53 ‰. Also, we find that intrusions of stratospheric air are responsible for an enrichment of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ of 0.30 ‰ at the surface between 1998 and 2018. Neglecting the influence of stratospheric Cl on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ surface values could therefore increase the global mean isotopic signature estimated by an inversion by 0.30 ‰.

CH₄ seasonal cycles are only slightly influenced by a modification of the Cl sink (1-2 % change in the seasonal cycle amplitude). Changing the Cl field can nevertheless modify the amplitudes of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ seasonal cycle by up to 10-20 ‰, depending on the latitude.

We also investigate the influence of Cl concentrations on the modelling of vertical profiles. We find that stratospheric model-observation discrepancies in LMDz-SACS are unlikely to be caused by a misrepresentation of the Cl sink, although a change in Cl concentrations can shift CH₄ mole fractions at 25 km by up to 130 ppb. Also, a change in the tropospheric Cl sink influences tropospheric and stratospheric CH₄ mole fractions to the same magnitude.

Finally, this stratospheric influence also affects XCH₄ columns. For most of the fields tested here, XCH₄ biases are very close to biases at the surface. However, when stratospheric Cl is not included, i) the bias is larger on the total column than at the surface and ii) the bias is latitude-dependent. However, this effect is small and differences in CH₄ source adjustments between surface-based and satellite-based inversion should be very small.

It is however difficult to conclude which Cl field provides the most realistic representation of the Cl sink among those tested here. Recent developments and efforts have nevertheless narrowed the range of uncertainties regarding the Cl concentrations (less than 1.1×10^3 molec·cm⁻³ in the troposphere and $1.4\text{-}1.6 \times 10^5$ molec·cm⁻³ in the stratosphere). Our study shows that the impact of a change in Cl field on top-down CH₄ flux estimates should be small compared to current uncertainties in [Saunois et al. \(2020\)](#) if this change is made within a realistic range of Cl concentrations both in the troposphere and the stratosphere. A Cl configuration for all inversions agreed upon in multi-model studies such as [Saunois et al. \(2020\)](#) should however reduce the spread in estimated CH₄ emission fluxes. We show that the choice of the Cl field is however critical (both in the troposphere and the stratosphere) for the global estimates of an inversion assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations and can lead to radically different source mixtures and/or source signatures.

Acknowledgments

This work was supported by the CEA (Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives). The study extensively relies on the meteorological data provided by the ECMWF. Calculations were performed using the computing resources of LSCE, maintained by François Marabelle and the LSCE IT team. The authors wish to thank the measurement teams from NOAA GML and INSTAAR for their work.

4 Travaux additionnels

4.1 Profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$

Des observations de profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ fournies par Röckmann et al. (2011) ont aussi été comparées aux résultats des simulations effectuées dans ce papier pour valider le fractionnement isotopique et les concentrations de Cl dans la stratosphère. Les observations sont issues d'échantillons d'air prélevés par des vols stratosphériques de ballons. Les ballons ont été lancés à quatre emplacements différents dans le monde entre 1987 et 2003, de latitudes subtropicales à polaires, et entre 10 et 35 km d'altitude. Les quatre emplacements sont KIR : Kiruna, Sweden (67.9° N , 21.10° E); ASA : Aire sur l'Adour, France (43.70° N , 0.30° E); HYD : Hyderabad, India (17.5° N , 78.60° E); GAP : Gap, France (44.44° N , 6.14° E). Les incertitudes sur ces observations sont généralement inférieures à 0.2 ‰ .

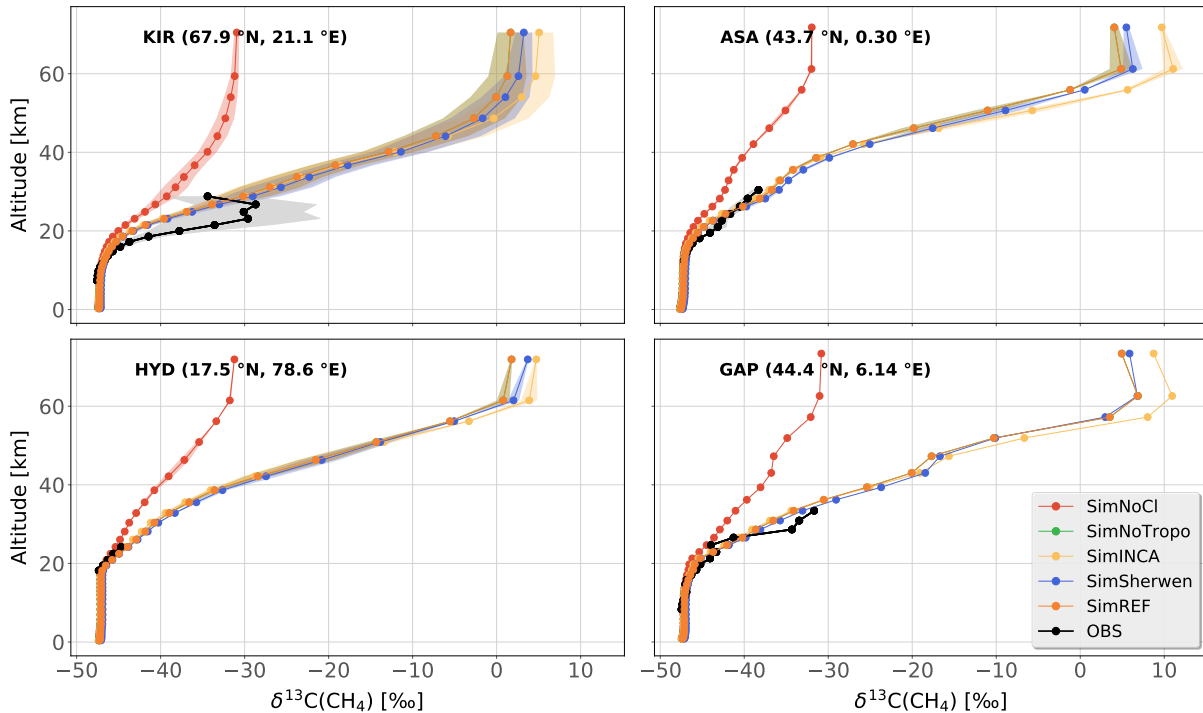


FIGURE VI.9 – Comparaison entre observations et simulations de profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ pour plusieurs simulations réalisées dans l'article 1. Les observations sont fournies par Röckmann et al. (2011). Les ballons ont été lancés entre 1987 et 2003 au-dessus de KIR : Kiruna, Sweden (67.9° N , 21.10° E); ASA : Aire sur l'Adour, France (43.70° N , 0.30° E); HYD : Hyderabad, India (17.5° N , 78.60° E); GAP : Gap, France (44.44° N , 6.14° E).

La simulation négligeant le puits par Cl fournit logiquement les profils verticaux les plus en désaccord avec les observations. La RMSE de cette simulation au-dessus de KIR, ASA et GAP est respectivement 1.5, 2.2, et 2.5 fois supérieure aux moyennes des RMSE des autres simulations au-dessus des mêmes emplacements. Par ailleurs, les différences entre les champs de Cl utilisés (Cl-INCA, Cl-Sherwen, Cl-Wang, Cl-Taki) a peu d'influence sur les profils verticaux de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ du fait que les concentrations stratosphériques de Cl sont relativement proches ($1.4\text{-}1.6 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$). Les profils verticaux sont correctement reproduits jusqu'à 30-35 km pour ASA, HYD et GAP, confirmant que les concentrations de Cl prescrites dans la basse stratosphère sont réalistes (RMSE moyennes de 1.0, 0.5 et 1.5 ‰). Au-dessus de KIR, en région polaire, les valeurs simulées sont moins cohérentes avec les observations (RMSE moyenne de 4.2 ‰). Plusieurs raisons peuvent être évoquées. Premièrement, les concentrations de Cl peuvent être sous-estimées dans la basse stratosphère et en région polaire. Deuxièmement, le transport entre la basse et la haute stratosphère peut ne pas être correctement représenté dans le modèle LMDz, menant à une réduction du mélange entre des couches fortement enrichies en ^{13}C et d'autres moins enrichies. Il existe

toutefois une variabilité importante des 7 profils analysés au-dessus de KIR (bande grise pâle), et les valeurs simulées se situent dans la barre d’incertitude de ces observations.

4.2 Simulations de $\delta D(\text{CH}_4)$

Dans ce chapitre et dans l’article associé, seules des simulations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ont été réalisées. Afin de vérifier que le signal isotopique $\delta D(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ pouvait aussi être correctement simulé avec LMDz et le nouveau module SACS, des simulations de ce signal ont aussi été effectuées. Pour cela, les deux traceurs CH_4 et CH_3D ont été transportés dans le modèle LMDz-SACS. Les signatures isotopiques $\delta D(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ adoptées ont été celles utilisées par Warwick et al. (2016). Ces signatures ont été cependant légèrement ajustées afin que la signature isotopique moyenne soit cohérente (en suivant l’équation III.11, page 37), à l’échelle mondiale, avec le fractionnement isotopique moyen et la moyenne des observations fournies par la NOAA GML et l’INSTAAR tout en restant dans l’intervalle de valeurs suggéré par Röckmann et al. (2016) et Sherwood et al. (2017). Ces valeurs de signatures isotopiques sont résumées dans le tableau VI.7.

TABLE VI.7 – Valeurs de signatures isotopiques de source $\delta D(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ prescrites pour plusieurs catégories d’émissions.

Categories	$\delta D(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ ‰ vs VSMOW
Zones humides	–320 dans les zones tropicales –360 dans les zones boréales
Agriculture et déchets	–310.0
Énergies fossiles	–183.0
Combustion de biomasse et biocarburants	–200.0
Autres sources naturelles	–230.0

Des comparaisons entre les simulations et les observations du NOAA GML à 15 stations réparties dans le monde sont présentées sur la figure VI.10, page 104. La méthode de Masarie and Tans (1995) est appliquée ici pour construire des courbes ajustées aux observations et aux simulations. Ces courbes sont composées de trois paramètres polynomiaux (partie quadratique) et huit paramètres harmoniques. En considérant ces courbes ajustées, le biais simulation-observation moyen à ces stations est de 9.3 ± 1.6 ‰ avec une erreur sur les observations de 3-4 ‰ (Quay et al., 1999). Ceci montre que notre jeu de signatures ne permet pas de reproduire parfaitement les observations disponibles et que le nouveau système d’inversion sera utile afin d’améliorer cet accord entre les simulations et les observations. Cependant, ces simulations montrent aussi que le signal isotopique $\delta D(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ peut être suffisamment bien modélisé avec le modèle LMDz-SACS pour considérer l’assimilation de ce type d’observations dans le nouveau système d’inversion dont les développements sont décrits dans le chapitre VII. La possibilité d’assimiler des observations de $\delta D(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ n’est cependant pas utilisée avant le chapitre VIII.

5 Conclusions et perspectives

Après avoir introduit l’architecture de LMDz-SACS dans le CIF et les différences entre les éléments de cet ensemble, nous avons décrit la généralisation du module SACS. Cette généralisation permet maintenant de profiter des avantages de l’ancien module SACS tout en le rendant plus personnalisable. Les réactions peuvent maintenant être librement définies par l’utilisateur. Ces nouvelles fonctionnalités ont permis de simuler plus facilement les concentrations atmosphériques des isotopologues du CH_4 et d’inclure la réaction d’oxydation du CH_4 par Cl dans le schéma chimique de nos simulations.

Après avoir testé et validé ce nouveau module, une comparaison de plusieurs champs de concentrations Cl réalistes au regard de la littérature existante a été effectuée. Ces champs ont notamment été utilisés

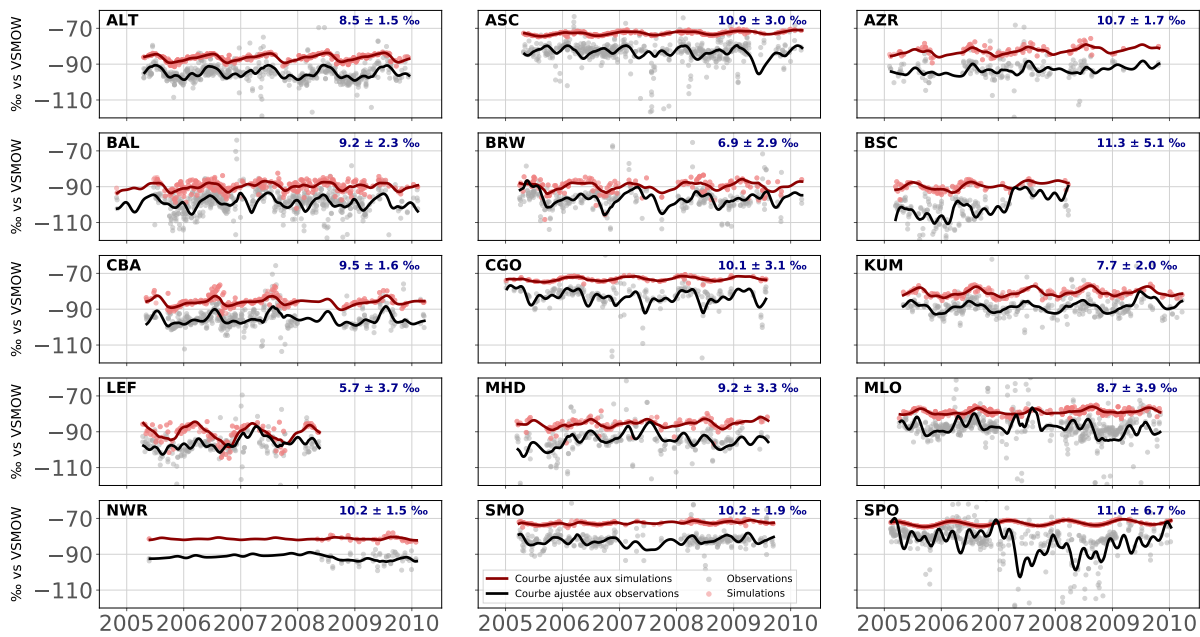


FIGURE VI.10 – Comparaison entre valeurs simulées et observées de $\delta D(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ à 15 stations réparties dans le monde. La méthode de [Masarie and Tans \(1995\)](#) est appliquée ici pour construire des courbes ajustées aux observations (courbe lissée noire) et aux simulations (courbe lissée rouge). Ces courbes sont composées de trois paramètres polynomiaux (partie quadratique) et huit paramètres harmoniques. Le texte en bleu fournit le biais entre les deux courbes lissées moyenné sur l'ensemble de la période observée. Les observations sont fournies par la NOAA GML et l'INSTAAR entre 2004 et 2010. Des détails supplémentaires concernant les stations sont fournis dans le tableau F.3 dans l'annexe F, page 219.

afin d'étudier l'influence des concentrations de Cl sur CH_4 et $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ainsi que sur le bilan mondial de CH_4 estimé par inversion atmosphérique.

Cette étude a permis d'établir que le choix du champ de concentrations de Cl, si celles-ci restent réalistes, a peu d'influence sur les concentrations simulées de CH_4 mais a une grande influence sur le signal isotopique atmosphérique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Le choix du champ de concentrations Cl peut ainsi impacter les résultats d'une inversion utilisant la contrainte isotopique et optimisant les émissions de CH_4 ainsi que les signatures isotopiques de ces émissions. L'impact sur ces résultats est estimé faible pour les émissions totales de CH_4 en comparaison avec les incertitudes déjà existantes mais peut fortement impacter la signature isotopique moyenne estimée par inversion. Une erreur dans l'estimation de la signature isotopique moyenne pourrait résulter en une modification radicale de la répartition des émissions mondiales entre les multiples catégories d'émissions. Le champ utilisé doit donc être choisi avec précaution lorsque la contrainte isotopique est utilisée dans une inversion.

Les estimations des concentrations de Cl n'ont fait qu'évoluer ces dernières années et révèlent une tendance à la baisse de la contribution du puits par Cl au puits total chimique de CH_4 . Notre étude a permis de montrer que le champ de [Wang et al. \(2021\)](#) était un des plus cohérents au vu de la littérature existante. Les concentrations de Cl estimées par [Wang et al. \(2021\)](#) sont donc utilisées dans la suite de ces travaux pour simuler les concentrations atmosphériques des isotopologues du CH_4 . Cependant, les différences entre ces estimations demeurent encore trop importantes au vu de l'influence du puits par Cl sur les signaux isotopiques de CH_4 . Il est donc important de continuer à s'intéresser aux études portant sur la quantification des concentrations de Cl et d'utiliser des champs résultant d'études récentes et complètes.

La généralisation du module SACS et l'implémentation du puits de CH_4 par Cl qui a résulté de cette généralisation a ainsi permis de mieux représenter les processus affectant les signaux isotopiques du CH_4 . Ces modifications étaient nécessaires avant d'implémenter la contrainte isotopique au sein de notre

système d'inversion et d'utiliser cette nouvelle contrainte pour apporter des informations supplémentaires au problème d'inversion. Le prochain chapitre décrit l'implémentation de cette contrainte isotopique au sein du système d'inversion CIF-LMDz-SACS.

Conception d'un système d'inversion variationnelle avec contrainte isotopique

Sommaire

1	Travaux et réflexions préliminaires	108
1.1	Choix de la méthode variationnelle	108
1.2	Incertitudes sur les signatures isotopiques de sources	108
1.3	Développements techniques dans notre système d'inversion	109
2	Présentation de l'article 2	110
2.1	Introduction	110
2.2	Résumé	111
3	Article 2 : Variational inverse modelling within the Community Inversion Framework to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH_4	112
3.1	Introduction	112
3.2	Methods	114
3.2.1	Theory of variational inversion	114
3.2.2	The chemistry-transport model	114
3.2.3	Technical implementation of the isotopic constraint	115
3.2.4	Setup of the reference simulation	117
3.2.5	Control vector \mathbf{x} and \mathbf{B} matrix	117
3.2.6	Observation vector \mathbf{y} and \mathbf{R} matrix	119
3.2.7	Spin-up	120
3.2.8	Sensitivity tests	120
3.3	Results	121
3.3.1	Minimization of the cost function	121
3.3.2	CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ fitting	123
3.3.3	Global and regional emission increments	124
3.3.4	Global and regional source signature increments	127
3.3.5	Posterior uncertainties	129
3.4	Conclusions	129
4	Conclusions et perspectives	131

“The way to build a complex system that works is to build it from very simple systems that work.”

— Kevin Kelly, *founding executive editor of Wired magazine.*

LES OBSERVATIONS DES SIGNAUX ISOTOPIQUES DE CH₄ apportent des contraintes supplémentaires au problème d’inversion atmosphérique et permettent ainsi d’améliorer les estimations du bilan mondial de CH₄. Assimiler de telles observations dans un système d’inversion est toutefois complexe. Ce chapitre décrit le développement d’un système d’inversion variationnelle capable non seulement d’assimiler des observations isotopiques en complément des observations des concentrations atmosphériques de CH₄ mais aussi d’inclure les signatures isotopiques des sources dans les variables optimisées afin de prendre en compte l’incertitude sur ces signatures. Dans ce chapitre, seules les signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ sont prises en compte. Les signatures isotopiques $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ sont abordées dans le chapitre suivant.

1 Travaux et réflexions préliminaires

1.1 Choix de la méthode variationnelle

Jusqu’à maintenant, mise à part [Thompson et al. \(2018\)](#), les systèmes ayant inclus la contrainte isotopique n’utilisaient que la formulation analytique pour résoudre le problème inverse. Cette formulation a toujours présenté l’avantage d’être simple à implémenter, plus particulièrement depuis le développement des techniques de calcul parallèle. De plus, cette formulation permet d’obtenir de manière précise, et sans effort supplémentaire, l’incertitude postérieure sur le résultat de l’inversion. Cependant, le temps de calcul demandé pour remplir l’opérateur d’observation \mathbf{H} est proportionnel soit au nombre de variables (méthode directe) soit au nombre d’observations (méthode adjointe), ce qui empêche de résoudre un problème inverse à haute résolution (à l’échelle de la résolution du CTM par exemple) tout en utilisant une grande quantité d’observations (de l’ordre du million). D’autre part, l’opérateur d’observation \mathbf{H} doit être recalculé à chaque nouvelle inversion si un changement de fenêtre temporelle d’assimilation, de variables optimisées ou de jeu d’observations est effectué. La méthode analytique est donc pertinente pour une première approche de la contrainte isotopique (e.g., [Bousquet et al., 2006](#), suppléments) mais se révèle limitée pour effectuer des inversions de manière répétée et cohérente.

À l’inverse, la formulation variationnelle est très intéressante car le temps de calcul est indépendant du nombre d’observations assimilées et de la quantité de variables optimisées. De plus, une fois que la méthode est implémentée, il devient simple de faire varier la fenêtre temporelle d’assimilation, les variables à optimiser et les observations à assimiler. Cela facilite notamment la réalisation de tests de sensibilité et d’inter-comparaisons de modèles. La complexité de cette méthode réside dans la nécessité d’implémenter l’adjoint du code direct. De plus, la méthode variationnelle ne permet pas d’obtenir aisément des incertitudes postérieures comme la méthode analytique si l’opérateur \mathbf{H} est non-linéaire. Elle fonctionne aussi de manière séquentielle et affiche, dans notre cas, de larges temps de calcul difficilement compressibles. Des méthodes existent cependant pour réduire ce temps de calcul en exploitant les techniques de calcul parallèle (e.g., [Chevallier, 2013](#)). Ces méthodes n’ont cependant pas été implémentées dans le cadre de cette thèse.

1.2 Incertitudes sur les signatures isotopiques de sources

[Sherwood et al. \(2017\)](#) ont récemment répertorié et agrégé un nombre conséquent d’estimations de signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ faites depuis les années 90. Cette base de données contient 10 706 échantillons (8734 issus de sources thermogéniques, 1972 d’autres sources) provenant de 190 références publiées. Ces échantillons ont été prélevés dans de nombreux pays à travers le monde et sont réparties en trois grandes catégories selon le processus impliqué : biogénique (zones humides, ruminants, termites,

déchets et zones humides), thermogénique (gaz conventionnel, gaz de schiste et charbon) et pyrogénique (combustion de biomasse C3 ou C4).

Les distributions de ces signatures isotopiques se rapprochent de distributions normales (et donc unimodale) avec des couples moyenne/écart-type différents selon la catégorie : -61.7 ± 6.2 ‰ pour les sources biogéniques, -44.8 ± 10.7 ‰ pour les sources thermogéniques et -26.2 ± 4.8 ‰ pour les sources pyrogéniques (voir figure III.2 du chapitre III, page 35). Cette approximation est cependant grossière, sachant que les distributions peuvent être bimodales, voire multimodales et asymétriques. De plus, les distributions de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ affichent de larges chevauchements entre les différentes catégories, limitant la capacité de la contrainte isotopique à séparer les émissions des différentes catégories d'émissions entre elles.

Les signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ de nombreuses catégories d'émissions varient spatialement. Tandis que la signature des émissions des zones humides boréales est estimée à -67.8 ‰, celles des émissions des zones humides tropicales est estimée à -56.7 ‰ (Ganesan et al., 2018) car les processus menant à la formation de CH_4 diffèrent entre ces régions. Pour la combustion de biomasse, les signatures des émissions dépendent du type de plante utilisé (C3 ou C4). Les émissions des zones arides ont ainsi une signature plus enrichie en ^{13}C que les autres. La signature des émissions liées à l'exploitation du carburants fossiles dépendent du type de réservoir exploité et varient donc en fonction du pays, bassin, terrain ou formation géologique (Sherwood et al., 2017). Les signatures des émissions par fermentation entérique varient en fonction de la nourriture fournie au bétail et plus particulièrement de sa teneur en végétation C3 ou C4. Cette alimentation dépend des pays et une variation spatiale existe donc (Chang et al., 2019).

Les signatures isotopiques peuvent aussi varier temporellement. Par exemple, les signatures des ruminants, en un point précis du globe, peuvent évoluer suivant l'alimentation qui leur est donnée (Chang et al., 2019). Cette variabilité est cependant peu étudiée pour d'autres catégories d'émissions en raison du manque de données. D'autre part, les valeurs des signatures utilisées dans la littérature sont souvent des valeurs qui résultent d'une agrégation spatiale de données existantes, par exemple sur de grandes régions du monde. Cette agrégation, si elle est rigoureuse, est faite en pondérant les signatures par les flux de CH_4 associés. La variation temporelle des flux peut ainsi entraîner une variation temporelle des signatures agrégées. Par exemple, les émissions de CH_4 dues à l'exploitation de charbon en Chine ont particulièrement augmenté depuis les années 2000. Ces émissions sont enrichies en ^{13}C par rapport au reste du monde (Sherwood et al., 2017; Schwietzke et al., 2016). Ainsi, la signature isotopique moyenne des émissions mondiales dues à l'exploitation du charbon s'est aussi enrichie sur les 20 dernières années à cause d'un changement dans la répartition régionale du flux mondial et sans prendre en compte une quelconque variation temporelle des signatures régionales.

Ces variations temporelles et spatiales sont en général très peu considérées car difficiles à quantifier. Pourtant, ces variabilités ont un impact considérable sur les distributions simulées de signal atmosphérique (Feinberg et al., 2018; Ganesan et al., 2018; Sherwood et al., 2017). En agrégeant toutes les données existantes au sein d'une même base de données, Sherwood et al. (2017) ont fourni un moyen de considérer rigoureusement la variabilité spatiale de ces signatures, même si des efforts doivent encore être fournis pour mieux échantillonner des régions importantes comme l'Asie du Sud-Est et l'Afrique dans le cas des zones humides, des termites et de la combustion de biomasse ou les régions arctiques dans le cas des zones humides.

Inclure les signatures de sources dans le vecteur de contrôle afin de permettre au système de les optimiser paraît ainsi judicieux. Les incertitudes spatiales et temporelles sur ces signatures peuvent alors être prises en compte dans la recherche de la solution optimale.

1.3 Développements techniques dans notre système d'inversion

Avant les développements introduits dans ce chapitre, le système CIF-LMDz-SACS était capable de :

- Assimiler des observations de CH₄ (in-situ et satellitaires)
- Optimiser la source totale de CH₄ à l'échelle du pixel
- Optimiser les conditions initiales de CH₄

Avant mes développements, les informations a priori étaient généralement utilisées afin de séparer l'estimation postérieure en plusieurs catégories d'émissions. Il était donc impossible d'optimiser indépendamment plusieurs catégories d'émissions avec le CIF-LMDz-SACS. Sachant qu'assimiler des observations isotopiques n'a d'intérêt que pour différencier les principales catégories d'émissions entre elles, il était nécessaire d'intégrer conjointement les deux options au CIF. Les développements que j'ai effectués pendant cette thèse permettent donc aujourd'hui au CIF de :

- Assimiler conjointement des observations de CH₄ et de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$
- Optimiser indépendamment les flux et signatures isotopiques de plusieurs catégories d'émissions de CH₄ à l'échelle du pixel ou de la région
- Optimiser les conditions initiales de CH₄ et $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$

Les développements qui ont été nécessaires à l'implémentation de ces options reposent sur quatre étapes clés qui sont détaillées dans l'article associé à ce chapitre (section 3, page 112).

Des tests d'adjoint ont été effectués avec la méthode décrite dans le chapitre VI. Afin de tester l'optimisation de catégories d'émissions de CH₄ indépendantes, le premier cas a inclus cinq catégories d'émissions indépendantes dans le vecteur de contrôle. Ce test a fourni une valeur de test égale à **3 fois** l'erreur machine, montrant que l'adjoint avait été correctement implémenté dans le cas de l'optimisation indépendante de multiples catégories d'émissions.

Afin de tester la nouvelle contrainte isotopique, un autre test a inclus les flux de cinq catégories d'émissions dans le vecteur de contrôle ainsi que leurs signatures isotopiques respectives. De plus, des observations de concentrations atmosphériques de CH₄ et de son signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ont été assimilées. Le test a été concluant, avec une valeur égale à **120 fois** l'erreur machine. Malgré de nombreuses investigations, cette valeur relativement élevée par rapport aux autres n'a pas pu être expliquée. Cette erreur reste cependant faible comparé aux objectifs d'écriture d'un code adjoint que nous nous étions fixés (rapport inférieur à 1000) et a donc été négligée dans nos inversions.

2 Présentation de l'article 2

2.1 Introduction

L'objectif de l'étude associée à cet article a été de décrire les détails de l'implémentation de la contrainte isotopique au sein du système d'inversion CIF-LMDz-SACS et de tester l'influence de différents paramètres de configuration sur le processus d'optimisation et les résultats de l'inversion. Dans l'article 2, nous apportons donc des éléments de réponse à la question suivante :

Question n°2 : *Comment implémenter la contrainte isotopique dans le système d'inversion CIF-LMDz-SACS et quels sont les paramètres de configuration susceptibles d'influencer les résultats d'une inversion utilisant une telle contrainte ?*

Cet article a été soumis le 1er avril 2021 dans le journal *Geoscientific Model Development* (GMD) de l'éditeur Copernicus de l'EGU. Il est depuis le 27 mai 2021 en discussion dans le même journal (<https://gmd.copernicus.org/preprints/gmd-2021-106/>). Même si un premier rapporteur a fourni une évaluation très positive de l'article, aucun autre rapporteur n'a pour le moment accepté de compléter cette évaluation. La phase de discussion de l'article est donc toujours en attente.

Les auteurs ayant participé à ce travail sont : **Joël Thanwerdas**¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹, Bruce H. Vaughn², Sylvia Englund Michel², et Philippe Bousquet¹.

Les résultats préliminaires de cette étude ont été présentés lors du second séminaire WMO IG3IS-

TRANSCOM (Octobre 2019; Paris, France).

2.2 Résumé

Nous présentons dans cet article une amélioration des capacités du CIF conçu par Berchet et al. (2021). Cette amélioration prend la forme d'un nouveau système de modélisation 3-D inverse utilisant la méthode variationnelle et capable de :

- Assimiler les observations de CH_4 et de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ensemble
- Optimiser les flux et les signatures isotopiques de multiples catégories d'émissions de manière indépendante
- Optimiser les conditions initiales de CH_4 et de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$

Ce nouveau système utilise donc les observations isotopiques du CH_4 afin d'ajouter des contraintes à l'estimation des émissions et des signatures isotopiques de multiples catégories d'émissions de CH_4 . L'implémentation technique repose sur quatre étapes clés (voir figure VII.1, page 118) qui améliorent les codes direct et adjoint du CIF afin d'intégrer cette contrainte isotopique.

Après avoir détaillé l'implémentation technique de cette nouvelle contrainte, nous réalisons une analyse de la sensibilité du système à plusieurs paramètres de configuration susceptibles d'influencer le processus d'optimisation en utilisant le CTM 3-D LMDz-SACS. Plusieurs inversions avec différentes configurations sont donc lancées. L'inversion de référence optimise les émissions et les signatures isotopiques de cinq catégories différentes (zones humides, agriculture et déchets, combustion de biomasse et biocarburants, énergies fossiles et autres sources naturelles) ainsi que les conditions initiales de CH_4 et de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. La fenêtre d'assimilation est la période 2012-2017. En plus de cette inversion de référence, huit inversions de sensibilité sont lancées afin de quantifier l'influence de multiples paramètres de configurations sur le processus de minimisation et sur les estimations d'émissions et de signatures isotopiques : l'utilisation de la contrainte isotopique, l'incertitude sur les observations de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, l'utilisation des observations originales de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ou d'une courbe de lissage ajustée à ces observations, le nombre de catégories optimisées, la variabilité régionale des estimations a priori des signatures isotopiques et l'incertitude prescrite sur ces signatures isotopiques.

Le fait de 1) ajuster les conditions initiales de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ avant l'inversion plutôt que de laisser le système les optimiser, 2) utiliser les observations originales plutôt qu'une courbe lissée et ajustée sur ces observations et 3) de réduire les incertitudes sur les observations de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, n'a que peu d'influence sur les estimations postérieures des émissions. Cependant, le fait d'ajuster les conditions initiales de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ permet de réduire de 21 le nombre d'itérations nécessaires. D'autres choix ont plus d'influence sur les estimations des émissions et des signatures isotopiques. L'augmentation du nombre de catégories optimisées nécessite 10 itérations en plus et influence les signatures isotopiques postérieures dans certaines régions comme la Chine. De plus, en prescrivant des valeurs mondiales plutôt que régionales aux différentes cartes de signatures isotopiques, le système est incapable de récupérer des signatures régionales cohérentes avec les estimations a priori.

Enfin, les différences entre les émissions mondiales estimées par une inversion n'assimilant que des observations de CH_4 (sans contrainte isotopique) et une inversion assimilant aussi des observations de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et optimisant les signatures isotopiques des sources (avec contrainte isotopique) sont relativement importantes pour les zones humides ($-5.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$), l'agriculture et les déchets ($-6.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$), les énergies fossiles ($+8.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) et la combustion de biomasse et biocarburants ($+3.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{an}^{-1}$). Plus important encore, lorsque les observations de CH_4 et $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sont toutes deux assimilées, mais que les signatures des sources sont supposées parfaitement connues (au-

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France.

²INSTAAR - University of Colorado, Boulder, CO, United States.

cune incertitude prescrite), ces différences augmentent d'un facteur 3–4, montrant la nécessité d'avoir à disposition des estimations de signatures isotopiques aussi précises que possible.

3 Article 2 : Variational inverse modelling within the Community Inversion Framework to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH_4

Abstract

Atmospheric CH_4 mole fractions resumed their increase in 2007 after a plateau during the 1999–2006 period, indicating relative changes in the sources and sinks. Estimating sources by exploiting observations within an inverse modeling framework (top–down approaches) is a powerful approach. It is nevertheless challenging to efficiently differentiate co–located emission categories and sinks by using CH_4 observations alone. As a result, top–down approaches are limited when it comes to fully understanding CH_4 burden changes and attribute these changes to specific source variations. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ isotopic signatures of CH_4 sources differ between emission categories (biogenic, thermogenic and pyrogenic), and can therefore be used to address this limitation. Here, a new 3–D variational inverse modeling framework designed to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations together with CH_4 observations is presented. This system is capable of optimizing both the emissions and associated source signatures of multiple emission categories at the pixel scale. We present the technical implementation of joint CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ constraints in a variational system, and analyze how sensitive the system is to the setup controlling the optimization using the LMDz–SACS 3–D chemistry–transport model. We find that assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations and allowing the system to adjust source isotopic signatures provide relatively large differences in global flux estimates for wetlands ($-5.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), agriculture and waste ($-6.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), fossil fuels ($+8.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and biofuels-biomass burning ($+3.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) categories compared to the results inferred without assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations. More importantly, when assimilating both CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations, but assuming that the source signatures are perfectly known, these differences increase by a factor of 3–4, strengthening the importance of having as accurate signature estimates as possible. Initial conditions, uncertainties in $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations or the number of optimized categories have a much smaller impact (less than $2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$).

3.1 Introduction

Methane (CH_4) is a powerful greenhouse gas and is responsible for 23 % (Etmnan et al., 2016) of the radiative forcing induced by the well-mixed greenhouse gases (CO_2 , CH_4 , N_2O). Atmospheric CH_4 mole fractions have increased quasi-continuously since the pre-industrial era and by about $9 \text{ ppb} \cdot \text{yr}^{-1}$ from 1984 to 1998 (Dlugokencky, 2021). After a plateau between 1999 and 2006 that still generates attention and controversy (e.g., Fujita et al., 2020; Thompson et al., 2018; McNorton et al., 2018; Turner et al., 2017; Schaefer et al., 2016; Schwietzke et al., 2016; Rice et al., 2016), the mole fractions resumed their increase at a large rate, exceeding $10 \text{ ppb} \cdot \text{yr}^{-1}$ in 2014 and 2015. Trends in atmospheric CH_4 are caused by a small imbalance between large sources and sinks. Assessing their spatio-temporal characteristics is particularly challenging considering the variety of CH_4 emissions. Yet, identifying and quantifying the processes contributing to these changes is mandatory to formulate relevant CH_4 mitigation policies that would contribute to meet the target of the 2015 UN Paris Agreement on Climate Change and to limit climate warming to 2°C .

Thanks to continuous efforts of surface monitoring networks, the spatial coverage and the accuracy of the atmospheric CH_4 measurements provided to the scientific community increased over the last decades. Consequently, top-down estimates using inversion methods emerged and became relevant, along with bottom-up estimates, to explain and quantify the recent sources and sinks variations. The first inverse modeling techniques were designed in the late 1980s and early 1990s for inferring greenhouse gas sources and sinks from atmospheric CO_2 measurements (Enting and Newsam, 1990; Newsam and Enting, 1988). The inverse problem is considered as “ill-posed” (non-uniqueness of the solution, no continuity with the

data) and therefore necessitates as many constraints as possible to be regularized. Several methods have been designed over the years, among which analytical (e.g., Bousquet et al., 2006; Gurney et al., 2002), ensemble (e.g., Zupanski et al., 2007; Peters et al., 2005) and variational methods (e.g., Chevallier et al., 2005). The variational formulation uses the adjoint equations of a specific model to compute the gradient of a cost function and then minimize it, for example using a gradient descent method. Computational times and memory costs do not scale with the number of measurements and the number of variables to control, contrary to the analytical and ensemble methods, which can hardly accommodate very large observational datasets and control vectors at the same time. Thus, the variational formulation is preferred to the others when optimizing emissions and sinks at the pixel scale using large volumes of observational data, although its main limitation is the numerical cost to access posterior uncertainties when there is non-linearity in the inversion problem.

Inversion systems generally assimilate measurements from ground-based stations and/or satellites to constrain the global sources and sinks of CH₄, starting from a prior knowledge of these. These systems are very effective to provide total emission estimates (e.g., Saunois et al., 2020; Bergamaschi et al., 2018, 2013; Saunois et al., 2017; Houweling et al., 2017, and references therein). However, differentiating the contributions of multiple co-located CH₄ source categories is challenging as it only relies on different seasonality cycles and on applied spatial distributions and error correlations (e.g., Bergamaschi et al., 2013, 2010). The atmospheric isotopic signal contains additional information on CH₄ emissions that can help to separate emission categories based on their source origin. The atmospheric isotopic signal $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ is defined as:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = \frac{R}{R_{\text{std}}} - 1 \quad (\text{VII.1})$$

where R and R_{std} denote the sample and standard $^{13}\text{CH}_4:^{12}\text{CH}_4$ ratios. We use the Pee Dee Belemnite (PDB) scale with $R_{\text{std}} = 0.00112372$ (Craig, 1957) throughout this paper. CH₄ source isotopic signatures $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ notably differ between emission categories ranging from ^{13}C -depleted biogenic sources ($-61.7 \pm 6.2 \text{ ‰}$) and thermogenic sources ($-44.8 \pm 10.7 \text{ ‰}$) to ^{13}C -enriched thermogenic sources ($-26.2 \pm 4.8 \text{ ‰}$) (Sherwood et al., 2017; Schwietzke et al., 2016), although the distributions are very large and overlaps exist between the extreme values. Consequently, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ depends on both CH₄ emissions and their isotopic signatures. Saunois et al. (2017) pointed out that many emission scenarios inferred from atmospheric inversions are not consistent with $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations and that this constraint must be integrated into the inversion systems to avoid such inconsistencies. Since the 1990s, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ has been monitored at multiple sites, although less than for total CH₄, providing opportunities to use this constraint within an inversion framework. In addition, these values have been shifting towards smaller values since 2006 (Nisbet et al., 2019) when CH₄ trends resumed their increase, suggesting that this isotopic data can help to understand the processes that contributed to the renewed growth. However, implementing the assimilation of such measurements into an inversion system is not straightforward and introduces additional complexity.

Hereinafter, the assimilation of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations to constrain the estimates of an inversion is referred to as the "isotopic constraint". The implementation of such a constraint in an inversion system have already been attempted in previous studies focusing on CH₄ (e.g., Thompson et al., 2018; McNorton et al., 2018; Rigby et al., 2017; Rice et al., 2016; Schaefer et al., 2016; Schwietzke et al., 2016; Rigby et al., 2012; Neef et al., 2010; Bousquet et al., 2006; Fletcher et al., 2004) but, to our knowledge, never in a variational system associated to a 3-D chemistry-transport model (CTM). Adding this isotopic constraint to a variational inversion system is challenging as, in contrast to an analytic inversion in which the response functions of the model are precomputed, the isotopic constraints have to be considered both in the forward (simulated isotopic values) and the adjoint (sensitivity of isotopic observations to optimized variables) versions of the model.

The purpose of this study is to present the technical implementation of the isotopic constraint in a variational inversion system and to investigate the sensitivity of this new configuration to different parameters. Our aim is not to estimate trends in sectoral emissions over the last two decades : future studies will

address the estimation of CH_4 emissions over longer periods of time using this new system. The technical implementation and the various tested configurations are presented in Sect. 3.2. We analyze the results in Sect. 3.3. Sect. 3.4 presents our conclusions and recommendations on using such a multi-constraint variational system.

3.2 Methods

3.2.1 Theory of variational inversion

The notations introduced here follow the convention defined by Ide et al. (1997) and Rayner et al. (2019). The observation vector is called \mathbf{y}^o . It includes here all available observations, namely CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ measurements retrieved by surface stations, over the full simulation time-window (see Sect. 3.2.6). The associated errors are assumed to be unbiased and Gaussian and are described within the error covariance matrix \mathbf{R} . This matrix accounts for all errors contributing to mismatches between simulated and observed values. \mathbf{x} is the control vector and includes all the variables (here CH_4 surface fluxes, initial CH_4 mole fractions, source signatures $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ and initial $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values) optimized by the inversion system. Hereinafter, these variables will be referred to as the "control variables". Prior information about the control variables are provided by the vector \mathbf{x}^b . Its associated errors are also assumed to be unbiased and Gaussian and are described within the error covariance matrix \mathbf{B} . \mathcal{H} is the observation operator that projects the control vector \mathbf{x} into the observation space. This operator mainly consists of the 3-D CTM (here LMDz-SACS introduced in Sect 3.2.2). Nevertheless, the CTM is followed by spatial and time operators, which interpolate the simulated fields to produce simulated equivalents of the assimilated observations at specific locations and times, making the simulations and observations comparable. An additional 'transformation' operator, implemented in the new system, enables comparison between distinct simulated tracers, e.g., $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$, and observations, e.g., $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (see Sect 3.2.3).

In a variational formulation of the inference problem that allows for \mathcal{H} non-linearity, the cost function J is defined as :

$$J(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o)^T \mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o) \quad (\text{VII.2})$$

$$= J_b(\mathbf{x}) + J_o(\mathbf{x}) \quad (\text{VII.3})$$

The cost function is therefore a sum of two parts :

- The first part is induced by the differences between the posterior and prior variables (J_b).
- The second is induced by the differences between simulations and observations (J_o)

The minimum of J can be reached iteratively with a descent algorithm that requires several computations of the gradient of J with respect to the control vector \mathbf{x} :

$$\nabla J_{\mathbf{x}} = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \mathcal{H}^*(\mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o)) \quad (\text{VII.4})$$

\mathcal{H}^* denotes the adjoint operator of \mathcal{H} . As in analytical and ensemble methods, the variational formulation necessitates the inversion of both error matrices \mathbf{R} and \mathbf{B} . In most applications, \mathbf{R} is considered diagonal as point observations are distant in time and space, allowing for the inverse to be calculated easily, although that assumption may change with the increasing availability of satellite sources (Liu et al., 2020). \mathbf{B} is rarely diagonal due to spatial and temporal correlations of errors in the fluxes. However, \mathbf{B} is often decomposed as combinations of smaller matrices, e.g., using Kronecker products of sub-correlation matrices, which allows to compute its inverse by blocks.

3.2.2 The chemistry-transport model

The LMDz general circulation model (GCM) is the atmospheric component of the Institut Pierre-Simon Laplace Coupled Model (IPSL-CM) developed at the Laboratoire de Météorologie Dynamique

(LMD) (Hourdin et al., 2006). The version of LMDz we use is an ‘offline’ version dedicated to the inversion framework created by Chevallier et al. (2005): precomputed air mass fluxes provided by the online version of LMDz are given as inputs to the transport model, reducing significantly the computational time. The model is set up at a horizontal resolution of $3.8^\circ \times 1.9^\circ$ (96 grid cells in longitude and latitude) with 39 hybrid sigma-pressure levels reaching an altitude up to about 75 km. About 20 levels are dedicated to the stratosphere and the mesosphere. The model time-step is 30 min and the output mole fractions are 3-hourly snapshots. The horizontal winds are nudged towards ECMWF meteorological analyses (ERA-Interim) in the online version of the model then fed to the offline version. Vertical diffusion is parameterized by a local approach from Louis (1979), and deep convection processes are parameterized by the Tiedtke (1989) scheme.

The offline model LMDz is coupled with the Simplified Atmospheric Chemistry System (SACS) (Pison et al., 2009). This chemistry system was previously used to simulate the oxidation chain of hydrocarbons, including CH₄, formaldehyde (CH₂O), carbon monoxide (CO) and molecular hydrogen (H₂). For the purpose of this study, this system was converted into a chemistry parsing system. It follows the same principle as the one used by the regional model CHIMERE (Menut et al., 2013) and therefore allows for user-specific chemistry reactions. As a result, it generalizes the previous SACS module to any possible set of reactions. The adjoint code has also been implemented to allow variational inverse modelling. The different species are either prescribed (here OH, O(¹D) and Cl) or simulated (here ¹²CH₄ and ¹³CH₄). The prescribed species are not transported in LMDz, nor are their mole fractions updated through chemical production or destruction. Such species are only used to calculate reaction rates to update simulated species at each model time step. In this study, the isotopologues ¹²CH₄ and ¹³CH₄ are simulated as separate tracers and CH₄ is defined as the sum of both isotopologues. Cl + CH₄ oxidation was implemented to complete the chemical removal of CH₄, which previously only accounted for OH + CH₄ and O(¹D) + CH₄ in the SACS scheme.

In the atmosphere, radicals (OH, O(¹D) or Cl) react faster with ¹²CH₄ than with ¹³CH₄. This effect is called the Kinetic Isotope Effect (KIE) or the fractionation effect. Fractionation values are prescribed to the different sinks in SACS. Here, this value is defined by $KIE = k_{12}/k_{13}$ where k_{12} is the rate constant of a reaction between a radical and ¹²CH₄. k_{13} is the rate constant of the reaction between the same radical and ¹³CH₄. The fractionation values are given in Table III.1, page 34.

The CTM LMDz-SACS is used to test the new variational inverse modelling system that is described in the next section.

3.2.3 Technical implementation of the isotopic constraint

The isotopic multi-constraint system was implemented in the Community Inversion Framework (CIF), supported by the European Union H2020 project VERIFY (<http://www.community-inversion.eu>). The CIF has been designed to allow comparison of different approaches, models and inversion systems used in the inversion community (Berchet et al., 2021). Different atmospheric transport models, regional and global, Eulerian and Lagrangian are implemented within the CIF. The system presented in this paper has been originally designed to run and be tested with LMDz-SACS but can theoretically be coupled with all models implemented in the CIF framework. The system is able to :

- Assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH₄ observations together.
- Independently optimize fluxes and isotopic signatures for multiple emission categories.
- Optimize $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH₄ initial conditions.

Figure VII.1, page 118, shows the different steps of a minimization iteration of the cost function. Each iteration performed with the descent algorithm can be decomposed into four main steps presented below. For clarity, we only present here the optimization of CH₄ fluxes and associated source signatures but CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions can also be optimized by the system following the same process.

1. The process starts with a forward run. The different flux variables are extracted and converted into

$^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ mass fluxes for each category following the Eq. VII.5 and VII.6 below.

$$F_{12}^i = \frac{M_{12}}{M_T} \cdot \frac{1}{1 + A^i} \cdot F_T^i \quad (\text{VII.5})$$

$$F_{13}^i = \frac{M_{13}}{M_T} \cdot \frac{A^i}{1 + A^i} \cdot F_T^i \quad (\text{VII.6})$$

with

$$A^i = (1 + \delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}^i) \cdot R_{\text{std}} \quad (\text{VII.7})$$

F_T^i , F_{12}^i and F_{13}^i are the CH_4 , $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ mass fluxes of a specific category i , respectively. M_T , M_{12} and M_{13} are the CH_4 , $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ molar masses, respectively. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}^i$ is the isotopic signature of the category i .

The $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ total fluxes are then calculated by summing all categories and used by the model LMDz-SACS to simulate the $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ atmospheric mole fractions over the time-window considered. After the simulation, the simulated values are converted to CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ simulated equivalent of the assimilated observations using Eq. VII.8 and VII.9 below :

$$[\text{CH}_4] = [^{12}\text{CH}_4] + [^{13}\text{CH}_4] \quad (\text{VII.8})$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = \frac{[^{13}\text{CH}_4]}{[^{12}\text{CH}_4]} \cdot \frac{1}{R_{\text{std}}} - 1 \quad (\text{VII.9})$$

$[\text{CH}_4]$, $[^{12}\text{CH}_4]$ and $[^{13}\text{CH}_4]$ are CH_4 , $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ atmospheric mole fractions simulated by the model in mol mol^{-1} , respectively.

2. These simulated values are then compared to the available observations in order to compute $\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^0$ which is further used to infer the cost function and generate CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ adjoint forcings (indicated by the "*" star superscript symbol) that compose the vector $\delta\mathbf{y}^*$:

$$\delta\mathbf{y}^* = \mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^0) \quad (\text{VII.10})$$

Although this vector is normally used directly as input to the adjoint model (see Eq. VII.4, page 114) the adjoint forcings CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ must first be converted into the adjoint forcings $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ in the new system.

3. The newly designed adjoint code that converts CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ adjoint forcings into $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ adjoint forcings is based on the Eq. VII.11, VII.12 and VII.13 depending on the type of the initial observation.

$$[^{12}\text{CH}_4]_{\text{CH}_4}^* = [^{13}\text{CH}_4]_{\text{CH}_4}^* = [\text{CH}_4]^* \quad (\text{VII.11})$$

$$[^{12}\text{CH}_4]_{\delta^{13}\text{C}}^* = -\frac{[^{13}\text{CH}_4]}{[^{12}\text{CH}_4]^2} \cdot \frac{1}{R_{\text{std}}} \cdot \delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)^* \quad (\text{VII.12})$$

$$[^{13}\text{CH}_4]_{\delta^{13}\text{C}}^* = \frac{1}{[^{12}\text{CH}_4]} \cdot \frac{1}{R_{\text{std}}} \cdot \delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)^* \quad (\text{VII.13})$$

$[^{12}\text{CH}_4]_{\text{CH}_4}^*$ and $[^{13}\text{CH}_4]_{\text{CH}_4}^*$ are adjoint forcings associated with CH_4 observations. $[^{12}\text{CH}_4]_{\delta^{13}\text{C}}^*$ and $[^{13}\text{CH}_4]_{\delta^{13}\text{C}}^*$ are adjoint forcings associated with $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations. The adjoint code of the CTM is then run with these adjoint forcings as inputs.

Outputs of the adjoint run provide the sensitivities of the adjoint forcings to the $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ mass fluxes of a specific category i denoted $F_{12}^{*,i}$ and $F_{13}^{*,i}$. Equations VII.14 and VII.15 convert them back to sensitivities to the initial control variables, denoted $F_T^{*,i}$ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}^{*,i}$.

$$F_T^{*,i} = \frac{1}{1 + A} \cdot \left[\frac{M_{12}}{M_T} \cdot F_{12}^{*,i} + \frac{M_{13}}{M_T} \cdot A \cdot F_{13}^{*,i} \right] \quad (\text{VII.14})$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}^{*,i} = R_{\text{std}} \cdot \frac{F_T}{(1 + A)^2} \cdot \left[\frac{M_{13}}{M_T} \cdot F_{13}^{*,i} - \frac{M_{12}}{M_T} \cdot F_{12}^{*,i} \right] \quad (\text{VII.15})$$

4. The minimization algorithm uses these sensitivities to compute the gradient of the cost function. It then finds an optimized control vector reducing the cost function and which is used for the next iteration.

3.2.4 Setup of the reference simulation

The reference configuration (REF) is a variational inversion that optimizes the CH₄ emission fluxes and δ¹³C(CH₄) source isotopic signatures of five different categories : biofuels-biomass burning (BB), agriculture and waste (AGW), fossil fuels (FF), wetlands (WET) and other natural sources (NAT). CH₄ and δ¹³C(CH₄) initial conditions are also optimized. The assimilation time-window is the 2012-2017 period. The five categories originate from an aggregation of ten sub-categories (see Table VII.1) and are chosen to be as isotopically consistent as possible. Sinks are not optimized here.

3.2.5 Control vector \mathbf{x} and B matrix

TABLE VII.1 – Emissions and flux-weighted isotopic signatures of the CH₄ sources averaged over 2012-2017 for different categories and their sub-categories. Prior uncertainties in fluxes are set to 100 % for all categories and sub-categories. * Unc. : Prior uncertainty in the isotopic signature prescribed to the category or the sub-category as a percentage of the signature.

Categories	Emissions (TgCH ₄ ·yr ⁻¹)	Signature (‰)	Unc.* (%)	Sub-categories	Emissions (TgCH ₄ ·yr ⁻¹)	Signature (‰)	Unc.* (%)
WET	180.3	-60.8	20	Wetlands	180.3	-60.8	20
AGW	226.4	-59.1	20	Rice cultivation	38.0	-63	20
				Livestock	117.8	-63.6	20
				Waste	70.6	-49.5	20
FF	116.3	-43.4	25	Coal	38.4	-40.4	25
				Oil, Gas, Industry	77.9	-44.9	25
BB	28.4	-22.5	40	Biofuels-biomass burning	28.4	-22.5	40
NAT	38.1	-49.9	15	Oceans	14.4	-42.0	20
				Termites	8.7	-63.0	20
				Geological (onshore)	15.0	-50.0	20
Total	589.5	-54.1		Total	589.5	-54.1	

We adopt the CH₄ emissions compiled for inversions performed as part of the Global Methane Budget (Saunois et al., 2020). Anthropogenic (including biofuels) and fire emissions are based on the EDGARv4.3.2 database (Janssens-Maenhout et al., 2017) and the GFED4s databases (van der Werf et al., 2017), respectively. Statistics from British Petroleum (BP) and the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) have been used to extend the EDGARv4.3.2 database, ending 2012, until 2017. The natural sources emissions are based on averaged literature values : Poulter et al. (2017) for wetlands, Kirschke et al. (2013) for termites, Lambert and Schmidt (1993) for oceanic sources and Etiope (2015) for geological (onshore) sources. Emissions from geological sources have been scaled down to 15 TgCH₄·yr⁻¹ in the prior emissions adopted in Saunois et al. (2020). Globally averaged emissions over the 2012-2017 period are listed in Table VII.1.

Prior estimates of source isotopic signatures are provided either at the pixel scale (for wetlands), at the regional scale based on TransCom regions (Patra et al., 2011) or at the global scale. The wetlands signature map is taken from Ganesan et al. (2018). Livestock source isotopic signatures are taken from Chang et al. (2019) and aggregated into the 11-regions map by selecting region-specific values. These

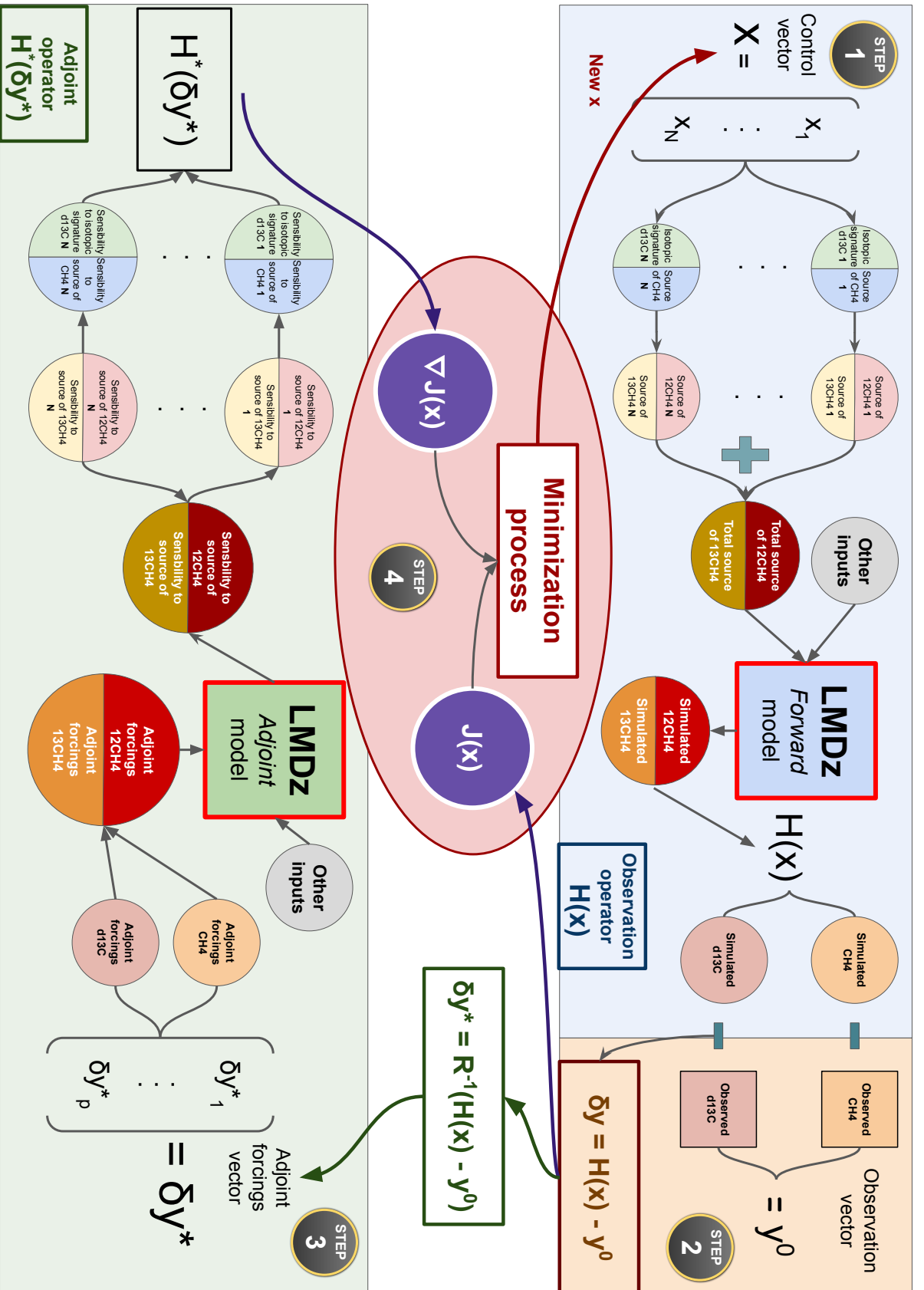


Figure VIII.1 – The minimization iteration process in the newly designed system. The “step” black circles with gold border indicates the reading direction to follow. Step 1 (blue rectangle) refers to a forward run. Step 2 (orange rectangle) refers to the forward and adjoint operations required to compare observations and simulated values. Step 3 (green rectangle) refers to an adjoint run. This step must be read from the right to the left. Step 4 (red ellipse) refers to the minimization of the cost function operated by the dedicated minimization algorithm. Note that results of Step 2 are used both in the minimization process (red ellipse) and as inputs for Step 3. The minimization iteration process followed by the previous system is also illustrated in Fig. V.4

estimates end in 2013, therefore the years 2014 to 2017 are set equal to the year 2013. Coal and Oil, Gas, Industry (OGI) isotopic signature values are inferred from Sherwood et al. (2017) and Zazzeri et al. (2016) and aggregated into the same 11-regions map. As for the biofuels-biomass burning category, we use region-specific signatures over 11 regions. A global signature value is prescribed for each of the other categories. Except for the livestock category, all prior signatures are set constant over time. Additional information regarding the selected isotopic signatures and their references is provided in Table IV.1 and in Fig IV.6 in Chapter IV, page 52.

Three values per month (10 days, 10 days and the rest) for fluxes and their associated isotopic signatures are included in the control variables. Although the time variations of isotopic signatures are poorly constrained in the literature, we choose to include the same number of variables for fluxes and isotopic signatures in order to illustrate the full capabilities of the system and have it ready when more isotopic constraints will appear.

The portion of the diagonal of **B** associated to prior CH₄ emission fluxes is filled in with the variances set to 100 % of the square of the maximum of emissions over the cell and its eight neighbours during each month. Off diagonal terms of **B** (covariances) are based on correlation e-folding lengths (500 km over land and 1000 km over sea). The same method is applied for source isotopic signatures, although a specific percentage of uncertainties deduced from Sherwood et al. (2017) is used to infer each category diagonal term (see Table VII.1). No temporal correlations are considered here. We use the standard approach of decomposing **B** into its eigen-vectors and performing the inversion in this basis. The full eigen-spectrum is maintained during the inversion. Finally, prior uncertainties in initial conditions are set to 10 % for CH₄ (~ 180 ppb) and 3 % for δ¹³C(CH₄) (~ 1.4 ‰).

3.2.6 Observation vector y and R matrix

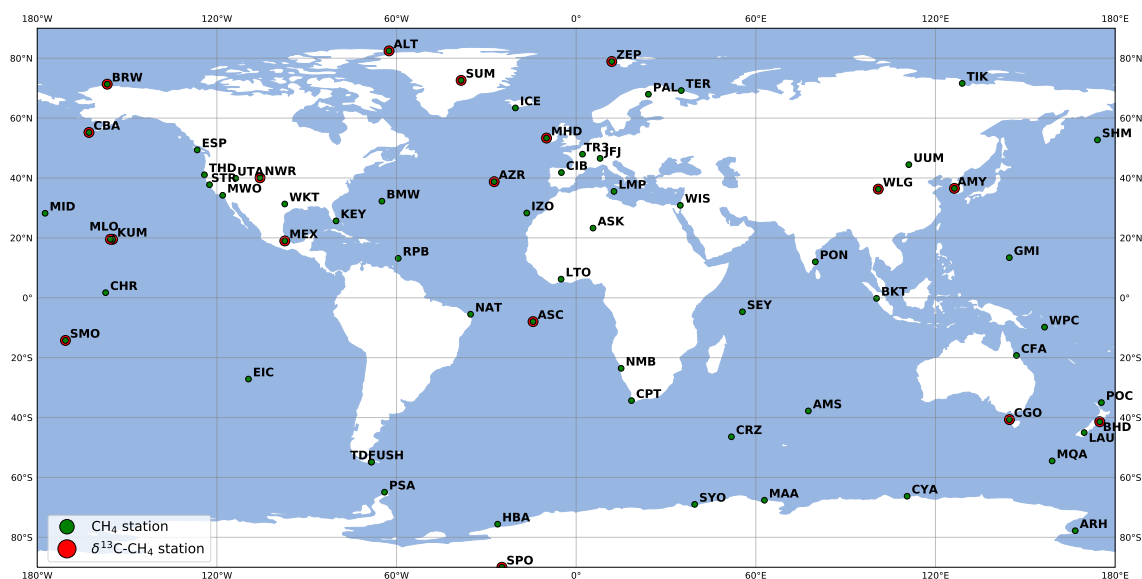


FIGURE VII.2 – Locations of CH₄ and δ¹³C(CH₄) surface stations. Affiliated networks are not displayed. More information can be found in Appendix F, page 215.

CH₄ observations are taken from the data archived at the World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG) of the WMO Global Atmospheric Watch (WMO-GAW) program. We selected 66 stations from 13 surface monitoring networks providing in-situ measurements of CH₄ mole fractions. The stations are displayed in Fig. VII.2.

δ¹³C(CH₄) observations are taken from 18 surface stations from the Global Greenhouse Gas Reference Network (GGGRN), part of the NOAA-ESRL's Global Monitoring Laboratory (NOAA GML). Air

samples were collected on an approximately weekly basis during the 2012-2017 period and analyzed by the Institute of Arctic and Alpine Research (INSTAAR) to provide $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ isotope ratio measurements. The analytical uncertainty of the isotopic measurements is 0.06 ‰. The observed high-frequency temporal variability cannot be adequately reproduced by the LMDz-SACS model. Therefore, instead of assimilating the real observations, we used a smooth curve fitting the real observations. The fitting curve is a function including 3 polynomial parameters (quadratic) and 8 harmonic parameters. One sensitivity inversion aims at estimating the error introduced by this simplification (simulation S2 in Table VII.2, page 121).

The \mathbf{R} matrix introduced in Sect. 3.2.1 is defined as diagonal, assuming that observation errors are not correlated, neither in space nor in time. This diagonal matrix can be decomposed into two parts : measurement and model error variances. Measurement errors account for instrumental errors while model errors encompass transport and representativity errors induced by the model :

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\text{measurement}} + \mathbf{R}_{\text{model}} \quad (\text{VII.16})$$

Here, we use the provided observation errors to fill the $\mathbf{R}_{\text{measurement}}$ diagonal matrix. Globalview- CH_4 (Globalview- CH_4 , 2009) GLOBALVIEW- CH_4 (2009) values are used to represent model errors and prescribe variances at each station for CH_4 mixing ratio measurements in order to fill the $\mathbf{R}_{\text{model}}$ diagonal matrix. This simple approach has been used previously in atmospheric inversions (Locatelli et al., 2015b, 2013; Yver et al., 2011; Bousquet et al., 2006; Rodenbeck et al., 2003). Errors in Globalview- CH_4 are computed at each site as the Root-Mean-Square-Error (RMSE) of the measurements on a smooth curve fitting them. As Globalview- CH_4 does not provide errors for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ measurements, the same method has been applied here. RMSE of the measurements on a smooth curve fitting them over the 2012-2017 period is prescribed as the standard deviation for each site providing $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ measurements.

3.2.7 Spin-up

The model has been spun-up during 30 years using constant emissions and recycling meteorology from the year 2012 in order to consider the long timescales for isotopic changes (Tans, 1997). At the end of the spin-up, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values have been offset to fit the global-averaged $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ value in January 2012 and CH_4 mole fractions have been scaled to fit the globally-averaged CH_4 mole fraction in January 2012. Due to the non-linearity of transport and mixing, offsetting $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial values in a forward run can generate errors. This impact is discussed later using a configuration where $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions have not been offset (S1).

3.2.8 Sensitivity tests

A set of 9 different configurations, including REF, has been designed to assess the impact of assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations in addition to CH_4 observations and also to evaluate the sensitivity of the inversion results to the system's setup.

Multiple parameters have been tested throughout the various configurations :

1. NOISO has no isotopic constraint. Therefore, this configuration only simulates CH_4 and assimilates CH_4 observations.
2. S1 uses $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions that are not offset and are therefore directly taken from the spin-up.
3. S2 assimilates the real $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations instead of the fitting curve data.
4. In S3, the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ model uncertainties are divided by a factor 2.
5. T1 uses 10 sub-categories instead of 5 aggregated categories, increasing the degrees of freedom.
6. In theory, the system is capable of optimally adjusting two source signatures if the assimilated information is sufficient. For instance, the system can choose to shift one signature downward and

TABLE VII.2 – Nomenclature and characteristics of the configurations. Details are provided in Sect. 3.2.8.

** Prior uncertainties in initial $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ conditions have been set to 10 %.

Name	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial cond.	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ model errors	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ regional variability	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ uncertainties	Number of categories
NOISO	Without isotopic constraint					5
REF	Offset	Curve fitting	RMSE obs-fit	Regional variability	REF uncertainties	5
S1	No offset**	Curve fitting	RMSE obs-fit	Regional variability	REF uncertainties	5
S2	Offset	Real obs.	RMSE obs-fit	Regional variability	REF uncertainties	5
S3	Offset	Curve fitting	RMSE obs-fit / 2	Regional variability	REF uncertainties	5
T1	Offset	Curve fitting	RMSE obs-fit	Regional variability	REF uncertainties	10
T2	Offset	Curve fitting	RMSE obs-fit	Global mean	REF uncertainties	5
T3	Offset	Curve fitting	RMSE obs-fit	Regional variability	1 % for each cat.	5
T4	Offset	Curve fitting	RMSE obs-fit	Global mean	1 % for each cat.	5

another upward in a given pixel, in order to improve the fitting in this specific pixel. The configuration T2 has been specifically designed to investigate whether the system would be able to retrieve a realistic distribution (similar to REF) starting from globally averaged signatures for each category.

7. In T3, the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ source signatures uncertainties are set to a very low value (1 %) in order to prevent the system from optimizing them. In other words, all changes are put on CH_4 emissions.
8. Finally, T4 applies both changes from T2 and T3.

Table VII.2 summarizes the different configurations and the associated changes. The configurations have been grouped into two sets to facilitate the analysis of results : on the one hand, S-group configurations (REF + S1-S4) have setup variations that are not expected to largely influence the results. On the other hand, T-group configurations (T1-T4) alter parameters that are very likely to impact the results.

3.3 Results

3.3.1 Minimization of the cost function

The minimization process is performed using the M1QN3 algorithm (Gilbert and Lemaréchal, 1989). One full simulation (forward + adjoint) with the isotopic constraint necessitates about 170 CPU hours to run 6 years, i.e., 2.4 CPU hours per month simulated. The computational burden is increased by a factor 2 in comparison to an inversion without the isotopic constraint due to the doubling of simulated tracers ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$). One full simulation is generally enough to complete one iteration of the minimization process but two or three simulations are sometimes required by M1QN3. Therefore, the number of simulations is slightly larger than the number of iterations. Figure VII.3, page 122, displays the minimization process of the cost function for all configurations.

Except for S1 and T1, the inversions were stopped when the gradient norm reduction exceeded 96 % for the third consecutive iteration. Number of iterations are compared to investigate the sensitivity of the computational cost to the setup. 32 iterations (37 simulations) for NOISO, 43 iterations (47 simulations) for REF and about 50 iterations for the others were necessary. Consequently, although assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations requires at least 11 additional iterations, the setup has little influence on the number of iterations if the same convergence criteria is used.

S1 and T1 inversions were extended until their cost function reached the same reduction as REF in order to estimate the additional computational burden required to reach similar results when initial conditions are not offset (S1) and the number of categories is increased (T1). 10 and 21 additional iterations were necessary for T1 and S1, respectively. For T1, it shows that increasing the degrees of freedom

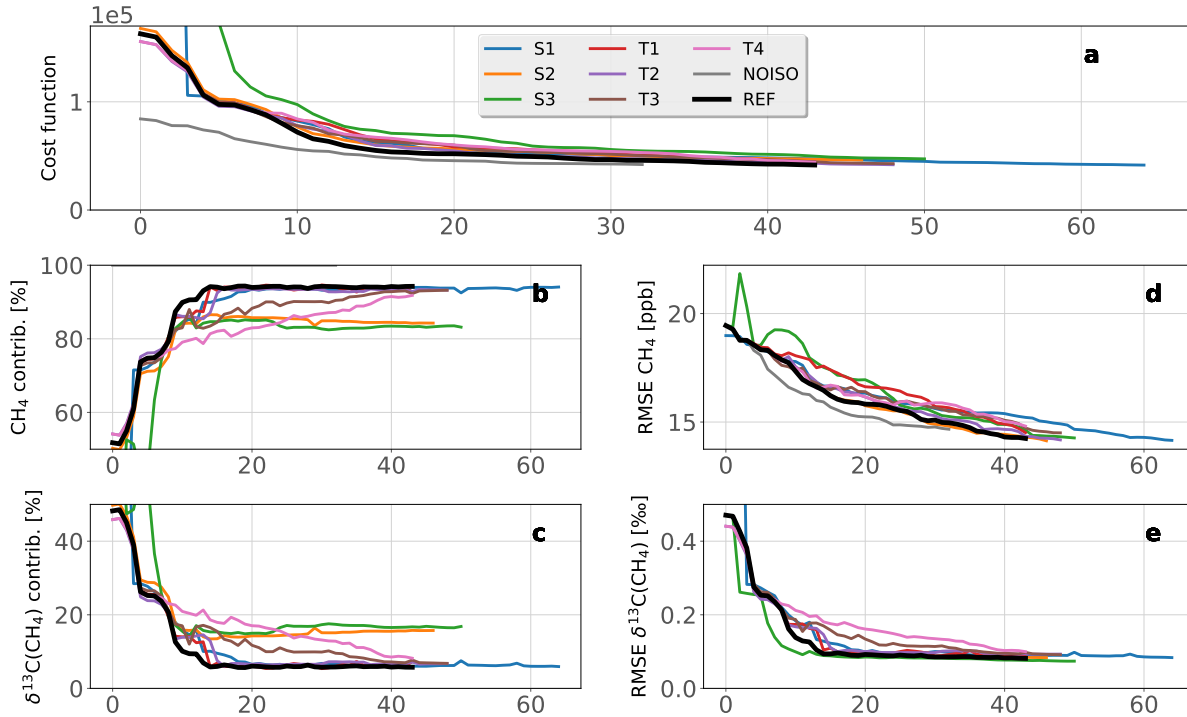


FIGURE VII.3 – Minimization of the cost function for all configurations. a) Value of the cost function with respect to the number of iterations. b) CH_4 contribution to J_o . c) $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ contribution to J_o . d) RMSE associated to observed-simulated CH_4 . e) RMSE associated to observed-simulated $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. For clarity reasons, S1 and S3 initial values are not displayed because they are too large compared to REF.

also increases the computational burden. For S1, it highlights the benefits of offsetting $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions.

As we assume no correlation of errors in R, J_o (see Eq. VII.3, page 114) can be divided into CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ contributions. Figure 3 shows that all configurations lead to a fast reduction of the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ contribution. During the first ten iterations, it decreased from 50-90 % (depending on the configuration) to 10-20 %. Conversely, the CH_4 contribution increased from 10-50 % to 80-90 %. By adjusting the source isotopic signatures (all configurations besides T3-T4), the system was able to efficiently and rapidly reduce the discrepancies between simulated and observed $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. As a result, the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE decreased very rapidly during the first ten iterations while the CH_4 RMSE decreased at a roughly constant rate. Consequently, the system is preferentially adjusting $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ over CH_4 values to reduce the cost function.

The decrease rate associated with $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE can be increased by reducing the model uncertainties prescribed to the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations. S3 is an example of such an adjustment, as the model uncertainties have been divided by two. With this configuration, the system requires five less iterations than REF to reach a similar $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE reduction but 7 additional iterations to reach a similar CH_4 RMSE reduction. T3 and T4 configurations constrain the isotopic signatures, thus the reduction of the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ contribution necessitates 25 more iterations than REF to reach similar RMSE reduction. To summarize, the decrease rate associated with $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE is highly dependent on the prescribed uncertainties in $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations and the ability of the system to adjust source signatures.

3.3.2 CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ fitting

As expected, the assimilation process greatly improves the agreement between simulated and observed values for both CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. Figure 4 shows the globally-averaged time-series of CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$.

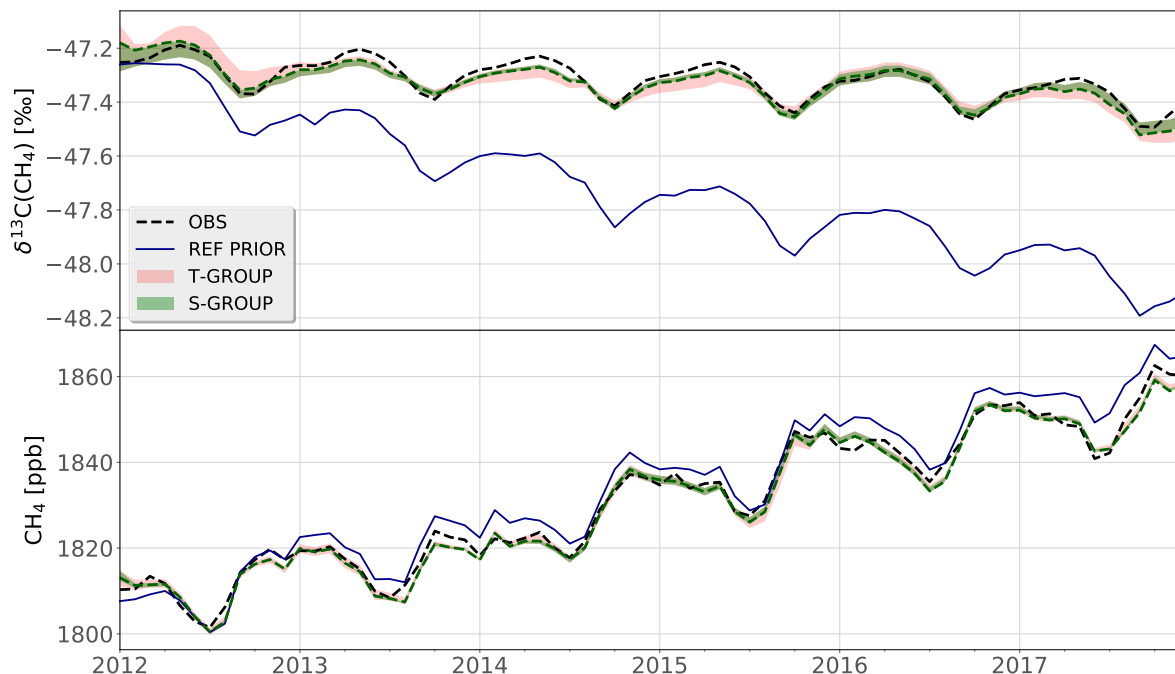


FIGURE VII.4 – Globally-averaged CH₄ mole fractions and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values between 2012 and 2017. The dashed black and solid blue lines in each panel denote the observed and prior simulated values (REF), respectively. The red and green ranges show the maximum and minimum values of the T-group and S-group, respectively. The thick and dashed green line denotes the REF configuration. Globally-averaged values are computed using a method similar to [Masarie and Tans \(1995\)](#): a function including 3 polynomial parameters (quadratic) and 8 harmonic parameters is fitted to each time-series at available sites; the final value is obtained by performing a latitude-band weighted average over the Marine Boundary Layer (MBL) sites. The latitude band width was set at 30°.

CH₄ RMSE using prior estimates is 19.4 ppb and drops to 14.3 ± 0.2 ppb (1σ) on average over all the configurations using posterior estimates. Prior estimates capture well the observed CH₄ and the improvement is therefore relatively small. In addition, all configuration results regarding CH₄ are very similar. In particular, NOISO is not performing much differently than the other configurations, indicating that the additional isotopic constraint does not affect the fitting to CH₄ observations.

Prior $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ prescribed in REF are continuously decreasing from -47.2 to -48.2 ‰ and thus agrees very poorly (RMSE is 0.47 ‰) with observed values. This is likely due to an underestimation (too negative values) of some source isotopic signatures or a poor prior estimation of the source partitioning, i.e., an underestimation of ¹³C-enriched sources (FF or BB) or an overestimation of ¹³C-depleted sources (WET or AGW). The data assimilation process reconciles simulated and observed $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (RMSE is 0.086 ± 0.008 ‰) for all configurations, albeit small differences depending on the setup emerge.

The S-group provides a better match than the T-group (0.081 ± 0.003 ‰ versus 0.091 ± 0.007 ‰). The fit is very similar within the S-group. In contrast, the spread in the T-group is larger with $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE being equal to 0.093 ‰, 0.091 ‰ and 0.099 ‰ respectively for T2, T3 and T4. These results suggest that giving more freedom to the system to adjust the isotopic signatures and providing regional-

specific estimates of prior source signatures instead of global values may be key elements for reaching better agreement. Best results (i.e., smallest RMSE) are obtained with T1 (0.079 ‰). However, this configuration necessitates 10 additional iterations to reach better results than REF. Without these additional iterations, REF would have the best results (0.081 ‰).

Figure 5 shows the RMSE distribution at all measurement sites for each configuration. All sites exhibit a RMSE reduction (from prior to posterior) for both CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, except for BKT with T3 and T4 configurations. Furthermore, BKT, WKT, UUM, AMY and PON exhibit a posterior CH_4 RMSE above 25 ppb, showing that CH_4 measurements retrieved at these stations are not properly reproduced by the model, despite the optimization. It can be due to transport error or misrepresentation of sources close to the sites. Addressing this misfit is beyond the scope of this study, although the configuration influences the results : BKT and UUM fitting are notably deteriorated with T3 and T4 configurations. For example, BKT appears to be influenced by biomass burning sources in South-East Asia, which are strongly dependent on the configuration (see Sect. 3.3.3). Moreover, T3 provides the poorest $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ fitting at AMY (0.24 ‰). Therefore, using global values for source signatures and preventing the system from optimizing them lead to poorer fitting. On the contrary, T1 improves the results, indicating that additional degrees of freedom can help to reconcile simulations with observations, especially in South-East Asia where these stations are located.

3.3.3 Global and regional emission increments

We are primarily interested in the additional information provided by the assimilation of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ data. Rather than discussing the regional and global CH_4 emissions and comparing these results to previous estimates, we investigate the differences between emissions inferred from configurations with and without the additional isotopic constraint. Long-term inversions will be run in the future with this system to provide more robust estimates of CH_4 emissions and compare them to the existing literature.

The inversion time-window is the 2012-2017 period. However, flux and source signature estimates in the 2012-2013 and 2016-2017 periods are not interpreted as the system appears to require a 2-year spin-up (2012-2013) and a 2-year spin-down (2016-2017), over which the inversion problem is not sufficiently constrained and isotopic signatures vary widely over time. Therefore, only the 2014-2015 estimates are analyzed in Sect. 3.3.3 and 3.3.4. Figure G.2 in Appendix G, page 221, shows the time-series of source signatures and illustrates this choice.

Figure 6 shows global and regional increments from the NOISO and REF inversions relative to prior estimates. Hereinafter, these differences will be referred to as "REF increment" (REF - PRIOR) and "NOISO increment" (NOISO - PRIOR). The difference between both increments will be called an "increment difference". Note that prior emissions are identical for all configurations. Posterior total emissions is $594.6 \pm 1.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ over all configurations, indicating that the isotopic constraint and setup configurations do not significantly affect posterior global emissions. A higher discrepancy between the budgets would have indicated a malfunction in the system as the prescribed sinks are identical. The small associated standard deviation is likely caused by a slight difference in the fitting to the observations and/or by the spatial variability of the prescribed sink coupled with a small relocation of emissions depending on the configuration. For instance, OH concentrations are larger in the tropics and a relocation of emissions from the tropics to higher latitudes would be compensated for by larger global emissions. Between REF and NOISO, there is only a difference of $0.02 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$. We can therefore conclude that the additional isotopic constraint either relocates the emissions or reallocates them between categories, as intended. All but one of the emission categories exhibit large changes between NOISO and REF : WET, FF, AGW and BB categories.

Global increment differences in AGW ($-6.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and FF emissions ($+8.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) are mainly due to regional increment differences in China and Temperate Asia. AGW regional increment differences are equal to $-2.1 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ in Temperate Asia and in China. Similarly, FF regional increment differences are equal to $+1.5 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ in Temperate Asia and $+5.0 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ in China. The WET

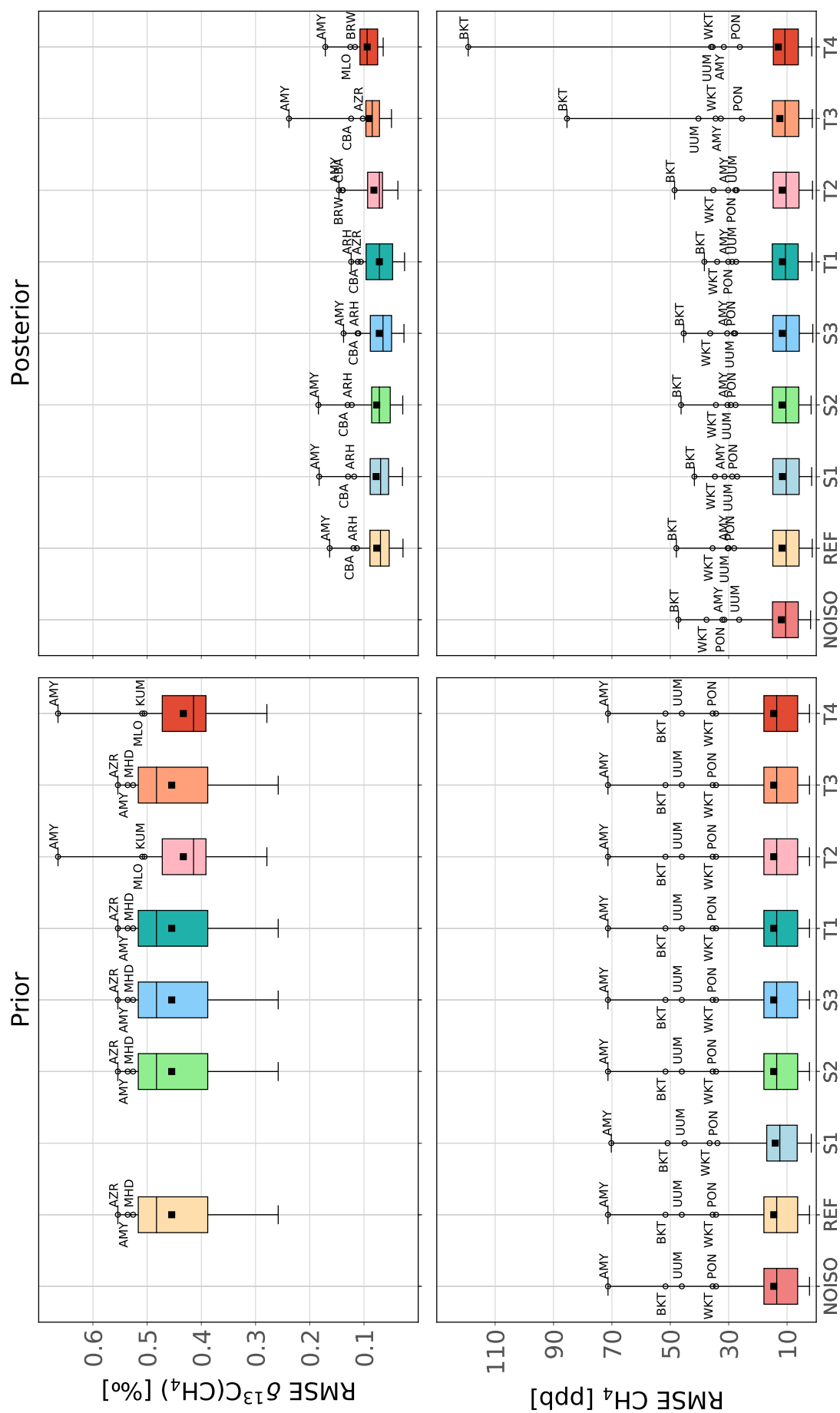


FIGURE VII.5 – RMSE distribution over the surface stations. Left panels show the prior CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE and right panels show the posterior RMSE. Upper panels show $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ RMSE and lower panels show CH_4 RMSE. For clarity reasons, S1 prior is not shown for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ because the associated prior misfit is much larger than that of the other configurations. The box plot whiskers are covering the whole range of data.

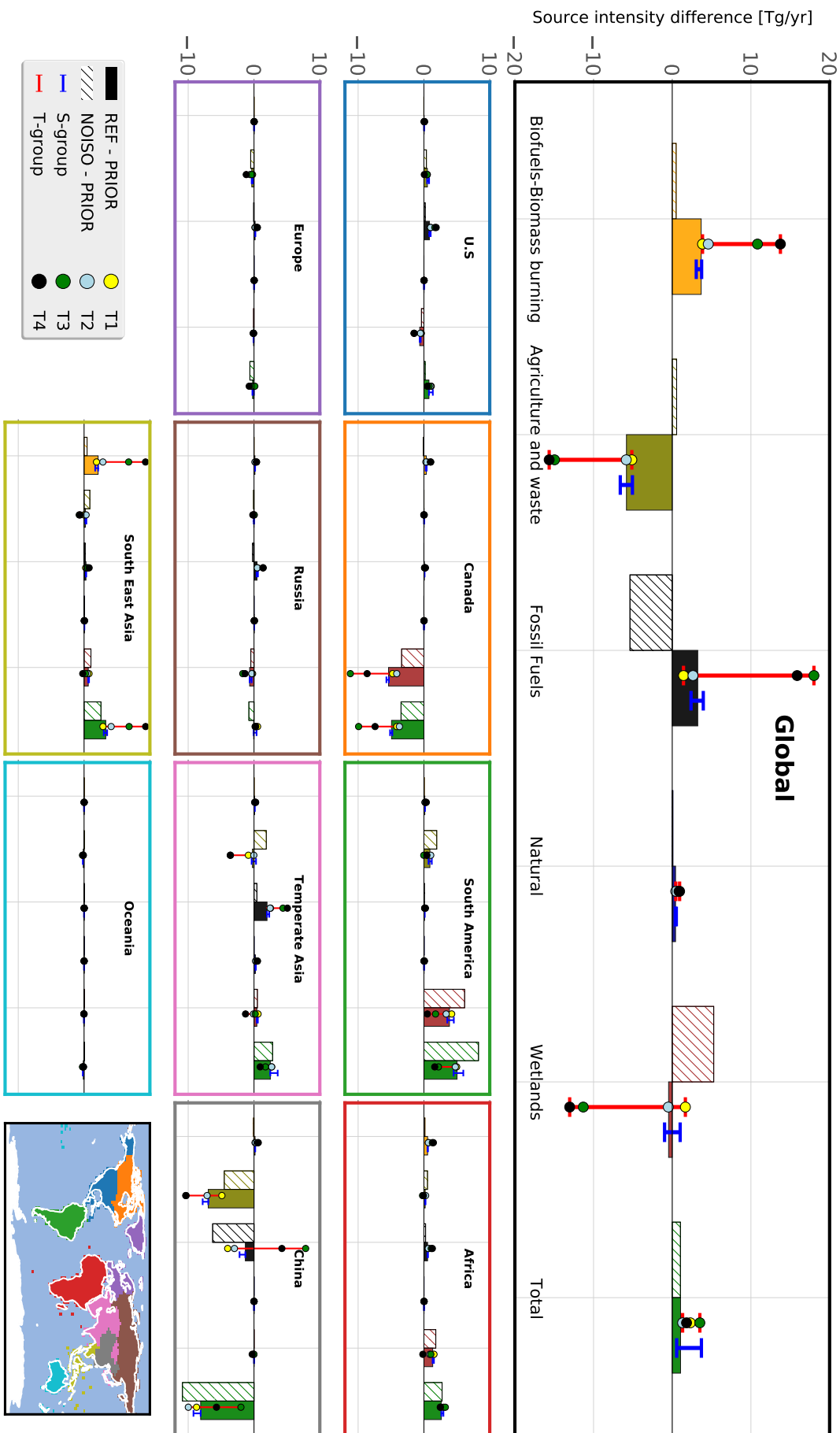


Figure VII.6 – REF and NOISO emission increments for the 2014-2015 period. Prior estimates (PRIOR) are identical for both configurations. The color-filled bars show the differences between REF posterior and prior estimates (REF increment). The hatched bars show the differences between NOISO posterior and prior estimates (NOISO increment). The upper panel refers to the global emissions. The lower panels refer to multiple regions of the globe. The regions are shown on the lower right panel. Red and blue error bars represent the minimum and maximum of the T-group and S-group, respectively. Circles on the red error bar show the results from the T-group.

TABLE VII.3 – Global CH₄ emissions by source category and region (TgCH₄ yr⁻¹) for the REF configuration. Uncertainties are reported as the [min–max] range of all configurations.

	BB	AGW	FF	NAT	WET	Total
U.S	1 [1 - 1]	22 [21 - 22]	14 [13 - 15]	2 [2 - 2]	17 [16 - 17]	56 [55 - 56]
Canada	2 [1 - 3]	2 [2 - 2]	2 [2 - 2]	1 [1 - 1]	21 [16 - 23]	29 [24 - 30]
South America	2 [2 - 3]	30 [29 - 31]	6 [6 - 6]	5 [5 - 5]	53 [50 - 55]	96 [93 - 99]
Africa	9 [8 - 10]	25 [25 - 26]	14 [13 - 15]	4 [4 - 4]	28 [26 - 28]	80 [80 - 80]
Europe	1 [1 - 1]	20 [19 - 20]	6 [6 - 7]	2 [2 - 2]	4 [4 - 4]	34 [33 - 34]
Russia	2 [2 - 2]	5 [5 - 5]	12 [12 - 13]	3 [3 - 3]	12 [11 - 13]	35 [34 - 36]
Temperate Asia	3 [3 - 3]	54 [51 - 56]	28 [27 - 31]	7 [7 - 7]	13 [11 - 13]	105 [104 - 106]
China	5 [5 - 5]	29 [26 - 32]	24 [19 - 33]	1 [1 - 1]	5 [5 - 5]	64 [61 - 70]
South East Asia	11 [9 - 18]	23 [22 - 23]	8 [7 - 8]	4 [3 - 4]	22 [21 - 23]	66 [66 - 72]
Oceania	1 [0 - 1]	4 [4 - 5]	2 [2 - 2]	1 [1 - 1]	3 [3 - 3]	11 [11 - 11]
Others	1 [1 - 1]	4 [4 - 4]	5 [5 - 5]	8 [8 - 8]	2 [2 - 2]	19 [19 - 19]
Global	37 [33 - 47]	220 [210 - 226]	119 [111 - 134]	38 [38 - 39]	180 [167 - 185]	594 [594 - 597]

global increment difference ($-5.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) is mainly due to differences in Canada ($-2.0 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and South America ($-2.3 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) but other regions such as Russia, Temperate Asia and South-East Asia are involved. BB emissions are also modified when implementing the isotopic constraint. Their global increment difference is equal to $+3.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ principally owing to regional increment differences in South-East Asia ($+1.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), Canada ($+0.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and Africa ($+0.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$). The Natural (NAT) category exhibit very little changes (less than $1 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), even in relative values.

S-group configurations infer posterior results that are consistent with REF, with only small variations depending on the category and the region (see Table G.2 in Appendix G). In particular, S1 provides roughly the same results as REF but with more iterations, highlighting again that offsetting the initial conditions can help to reduce the computational burden without affecting the results. On the contrary, T-group configurations are affecting the increments, although T1 and T2 configurations are generally much closer to REF than T3 and T4. T1 (yellow dot) and T2 (blue dot) exhibit differences with the S-group mainly in China where WET and FF increments are modified ($\sim -3 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$). More importantly, almost freezing the isotopic signatures to their prior values (T3 and T4) results in increment differences 3 to 4 times larger than with REF, i.e., more than $10 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ at the global scale. It highlights the dependence of the inferred CH₄ emissions to the prior source signatures estimates. In other words, the quality of source isotopic signatures (values and uncertainties) appears to be critical for the robustness of emissions estimates.

3.3.4 Global and regional source signature increments

Source isotopic signatures are also optimized by the system. Figure 7 provides the differences of flux-weighted source isotopic signatures between REF posterior and prior estimates for different regions and each emission category.

All source signature are shifted upwards by the inversions, in order to correct the excessively strong negative trend in $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. At the global scale, flux-weighted source signatures of WET, FF, AGW and BB are increased by 1.7, 0.5, 0.9 and 0.5 ‰, respectively. The global source signature is increased from -53.9 ‰ (prior) to $-52.6 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (posterior with standard deviation over the configurations). More information is provided in Table G.3 in Appendix G, page 223. The posterior global signature is strongly dependent on the KIE of atmospheric oxidation (or mean KIE). This effect tends to deplete air in $^{13}\text{CH}_4$, shifting the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ to more positive values as the CH₄ molecules emitted by the sources are removed

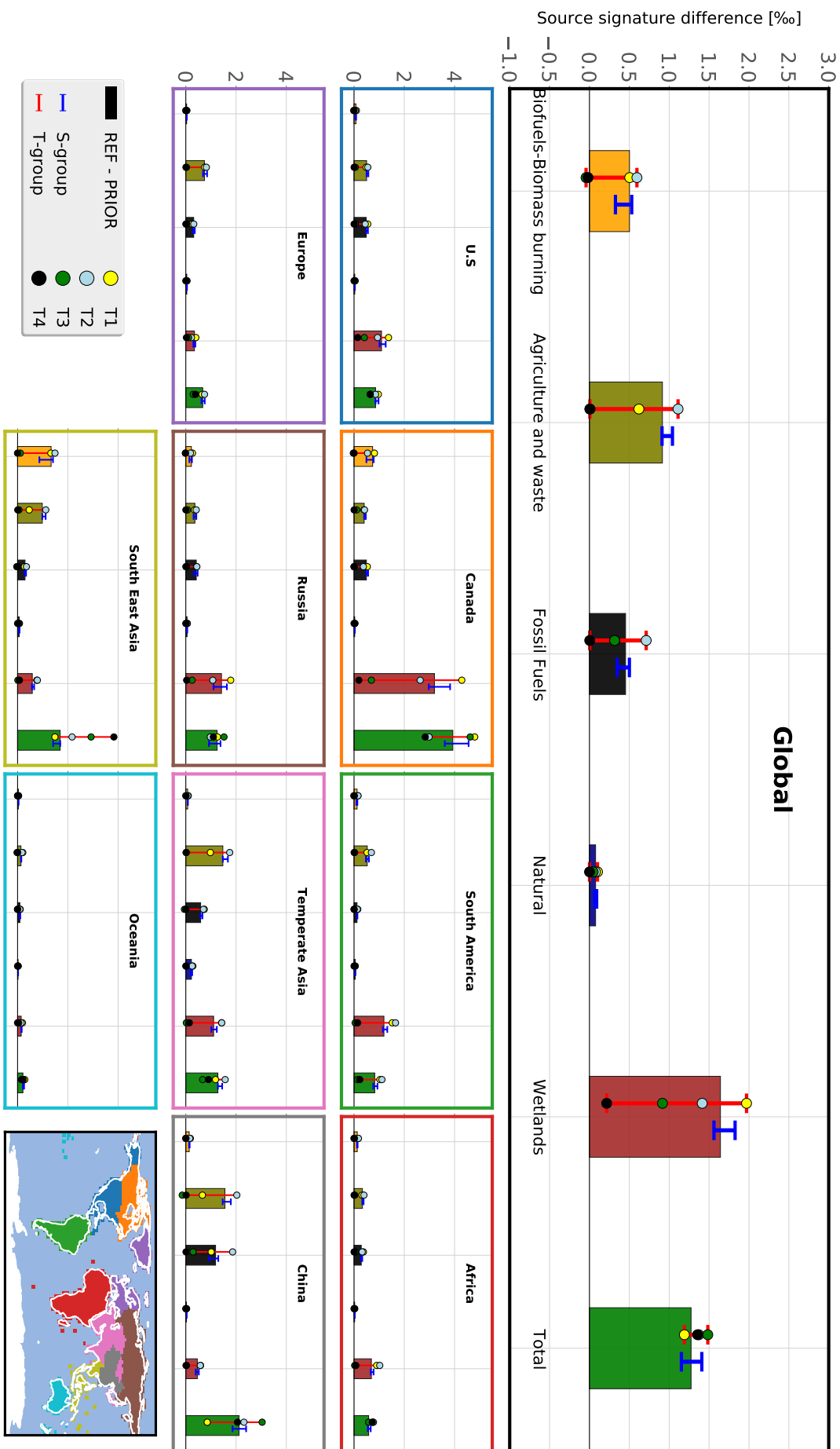


Figure VII.7 – REF flux-weighted source signature increments for the 2014-2015 period. The color-filled bars show the differences between REF posterior and prior estimates (REF increment). The upper panel refers to the global emissions. The lower panels refer to multiple regions of the globe. The regions are shown on the lower right panel. Red and blue error bars represent the minimum and maximum of the T-group and S-group, respectively. Circles on error bars show the results from the T-group.

from the atmosphere. The mean KIE in our simulations depends on 1) the prescribed OH, O(¹D) and Cl concentrations and 2) the prescribed KIE values associated to the individual sinks. As the mean KIE is the same for all configurations, the posterior global source signatures are very close.

The WET global source signature exhibits the larger upward shift, from a value of -60.8 ‰ to -59.1 ‰. Large upward WET source signature shifts are located in boreal regions (North America, Russia) but also in South America and Temperate Asia. The AGW source signature is increased by 0.9 ‰ mainly due to changes in Asia. The FF source signature is increased by 0.5 ‰ due to a large increment in China ($+1.2$ ‰). Finally, the BB source signature is modified in South-East Asia ($+1.4$ ‰) and Canada ($+0.8$ ‰).

These changes are consistent within the S-group (see blue errorbars in Fig. VII.7, page 128), although small variations are visible (e.g., ± 0.3 ‰ for WET in Canada). The source signature is therefore modified nearly to the same extent in all regions, no matter which configuration in the S-group is analyzed. T1 (see yellow dot in Fig. VII.7, page 128), with more optimized categories than the others, shows small differences at the global scale (less than 0.3 ‰ for all categories), although differences of more than 1 ‰ are visible in China. Therefore, increasing the number of degrees of freedom lead to similar flux estimates but can affect the signatures at regional scale.

T2 estimates are shifted upward to reach a less negative global source isotopic signature without getting closer to the regional distribution of the S-group. This is likely caused by the scarcity of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ stations and correcting this behavior seems challenging without additional observations. The problem might be circumvented by using the region scale rather than the pixel scale to optimize isotopic signature values. Future inversions will test this assumption.

3.3.5 Posterior uncertainties

Formally, posterior uncertainties are given by the Hessian of the cost function. This matrix can hardly be computed at an achievable cost considering the size of the inverse problem. Other means must be implemented to get posterior uncertainties such as estimating lower-rank approximation of the Hessian, using Monte-Carlo ensembles of variational inversion to represent the prior uncertainties or computing multiple configurations covering a given range of possibilities. Here, using multiple configurations provide insight into the posterior uncertainty (min-max range) associated with the posterior fluxes. WET, AGW, FF and BB flux estimates (Table VII.3, page 127) exhibit an uncertainty of 10 ‰, 7 ‰, 19 ‰ and 38 ‰, respectively. BB is the most uncertain estimate relatively to its intensity, although FF show the largest absolute uncertainty ($23 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$).

3.4 Conclusions

We present here a new variational inversion system designed to assimilate observations of both a specific trace gas and its isotopic data. This system allows to optimize both tracer emissions and associated isotopic signatures for multiple source categories. To test this system we have assimilated CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ data retrieved at different measurement sites over the globe.

Different configurations have been tested in order to assess the sensibility of the system to the setup. We have shown that offsetting the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions before the inversion (S1), using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ curve fitting data instead of the original observations (S2) and reducing the prescribed uncertainties in the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations (S3) have very little effect on the inferred fluxes (less than $2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ for each category at the global scale). However, offsetting $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions before the inversion results in a reduced computational time (21 less iterations).

Other setup choices have more influence on the results. Increasing the number of source categories (T1) requires more computational time (10 more iterations) to reach a cost function (and RMSE) reduction similar to REF. Moreover, although the global posterior emissions with an increased number of categories are very close to those inferred with REF (less than $1 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), the posterior isotopic signatures can

be modified in some regions (more than 1 ‰ in China). Also, starting from mean global values for the source signatures (T2) makes the system unable to retrieve the regional-specific isotopic signatures from REF. Increasing the number of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations could help to cope with this issue. Finally, configurations which constrain the source signatures (T3-T4) show differences in global flux estimates of more than 10 $\text{TgCH}_4\cdot\text{yr}^{-1}$, compared to REF. This emphasizes the need for good prior source signature estimates.

The major drawback of this inversion system is undoubtedly the large computational burden of a full minimization process. At least 40 iterations appear to be necessary to reach a satisfying convergence state at the regional scale. For the LMDz-SACS model, a maximum of 8 CPUs can be run in parallel, resulting in an elapsed time of 5-6 weeks to run one of the inversions of this study. A new generation of transport models such as DYNAMICO (Dubos et al., 2015) could help to address this problem in the future by allowing more processors to run in parallel. Also, further developments will implement some parallelization methods to enable computational burden reduction (e.g., Chevallier, 2013). In addition, variational inversions as implemented in the CIF are not enabled to provide a quantification (even approximated) of the posterior uncertainties. Dedicated efforts need to be done to address this issue in the future, at an achievable numerical cost.

This system is implemented within the CIF framework and can therefore be used for inversions with the various CTMs embedded in the CIF, provided the adjoint codes of the models exist. Due to the variational method benefits, the efforts dedicated to the preparation of inputs do not scale with either the size of the observational datasets or the length of the simulation time-window. Therefore, this system is very powerful and is particularly relevant to study in a consistent way the influence of multiple physical parameters on atmospheric isotopic ratios, such as the transport, the isotopic signatures, the emission scenarios, the KIE values, etc. We did not try to assess here the sensitivity of the system to these parameters as only technical aspects of the system were tested. This will be part of future analyses.

$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ is not the only isotopic data that can be assimilated in such a system. Many $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations have also been retrieved during the 2004-2010 period at many different locations. These isotopic values can provide additional information that can further help to discriminate the co-emitted CH_4 fluxes (Rigby et al., 2012). Moreover, ethane (C_2H_6) is co-emitted with CH_4 by fossil fuel extraction and distribution (Kort et al., 2016; Smith et al., 2015) and observations are available at a multitude of sites since the early 1980s. Therefore, assimilating this data can provide additional constraint. The system will therefore be improved in the future in order to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ and C_2H_6 observations together.

Acknowledgments

This work was supported by the CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives). The study extensively relies on the meteorological data provided by the ECMWF. Calculations were performed using the computing resources of the LSCE, maintained by François Marabelle and the LSCE IT team. We are grateful to many station maintainers that provided the CH_4 data:

- For the AGAGE network - AGAGE is supported principally by NASA (USA) grants to MIT and SIO, and also by: BEIS (UK) and NOAA (USA) grants to Bristol University; CSIRO and BoM (Australia); FOEN grants to Empa (Switzerland); NILU (Norway); SNU (Korea); CMA (China); NIES (Japan); and Urbino University (Italy);
- For the EC network - We thank Doug Worthy;
- For the MGO network - We thank Nina Paramonova and Victor Ivakhov;
- For the AMY network - We thank Haeyoung Lee and Sepyo Lee - The AMY data was funded by the Korea Meteorological Administration Research and Development Program under grant KMA2018-00522;
- For the ENEA network - We thank Alcide Disarra, Salvatore Piacentino and Damiano Sferlazzo;
- For the EMPA network - We thank Martin Steinbacher and Brigitte Buchmann - The CH_4 measu-

- rements at JFJ are run by EMPA in collaboration with FOEN and are also supported by ICOS-CH ;
- For the BMKG-EMPA network - We thank Martin Steinbacher, Alberth Christian and Sugeng Nugroho - The CH₄ measurements at BKT are run by BMKG in collaboration with EMPA ;

4 Conclusions et perspectives

L'implémentation de la contrainte isotopique au sein du système d'inversion CIF-LMDz-SACS a été détaillée dans ce chapitre. Le système CIF-LMDz est maintenant capable de réaliser des inversions avec contrainte isotopique, c'est-à-dire en assimilant des observations de signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ afin d'augmenter le nombre d'éléments contraignant l'estimation du bilan de CH₄ et de la contribution de différentes catégories d'émissions aux émissions totales de CH₄. De plus, le nouveau système permet de prendre en compte l'incertitude sur les signatures isotopiques des sources de CH₄ dans les inversions. Ce nouveau système utilise l'approche variationnelle et un CTM 3-D pour réaliser des inversions. À notre connaissance, aucun autre système de ce genre n'existe puisque, à ce jour, les études avec contrainte isotopique ont utilisé soit la méthode analytique avec un CTM 3-D, soit la méthode variationnelle avec un CTM 2-D sans optimiser les signatures de sources, soit seulement des modèles à une boîte (1-D).

Après que ces développements aient été effectués et validés par des tests spécifiques, une quantification des sensibilités de ce système à certains paramètres de configuration a été effectuée. Certains paramètres ont eu une influence sur le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre un critère de convergence défini en amont des inversions. D'autres éléments, en particulier l'utilisation de la contrainte isotopique et le fait de supposer que les signatures isotopiques des différentes catégories d'émissions sont parfaitement connues, ont eu un impact important sur les estimations des émissions. Ces résultats ont souligné la sensibilité des résultats d'une inversion avec contrainte isotopique aux signatures isotopiques prescrites et le besoin d'obtenir des estimations précises de signatures isotopiques.

Le système présente toutefois deux grands défauts : le temps nécessaire pour compléter le processus de minimisation d'une inversion avec contrainte isotopique et l'impossibilité présente de calculer l'incertitude postérieure avec l'algorithme M1QN3 au sein du CIF. Des développements possibles pour résoudre ces problèmes seront proposés et discutés dans les perspectives de ce travail de thèse.

Le système ayant été validé et étudié, il est maintenant possible de l'utiliser afin de répondre à des questions scientifiques. En particulier, l'étude suivante s'intéresse à l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ qui est survenue après 2007, après une stabilisation entre 1999 et 2006.

Étude de l'augmentation des concentrations de méthane après 2007

Sommaire

1	Développements préliminaires	134
2	Présentation de l'article 3	135
2.1	Introduction	135
2.2	Résumé	135
3	Article 3 : Investigation of the post-2007 methane renewed growth with high-resolution 3-D variational inverse modelling and isotopic constraints	136
3.1	Introduction	137
3.2	Methods	139
3.2.1	The chemistry-transport model	139
3.2.2	Inverse modelling with a variational approach	140
3.2.3	Prior emissions and signatures	140
3.2.4	Uncertainties in source signatures	142
3.2.5	Observations	142
3.2.6	Initial conditions	144
3.2.7	Description of the sensitivity inversions	144
3.2.8	Computational burden	145
3.3	Results and discussion	146
3.3.1	Analysis period	146
3.3.2	Model-observation agreement	146
3.3.3	Evaluation of the optimized atmospheric methane	147
3.3.4	Posterior-prior emission differences	148
3.3.5	Posterior-prior source signature differences	149
3.3.6	Posterior regional CH ₄ emissions trends	150
3.3.7	The global source isotopic signature shift	150
3.3.8	Sensitivity to the isotopic constraint	152
3.3.9	Sensitivity to the OH IAV	154
3.4	Conclusion	156
4	Conclusion et perspectives	157

“Some mathematician, I believe, has said that true pleasure lies not in the discovery of truth, but in the search for it.”

— Leo Tolstoy, *Russian writer*.

L'AUGMENTATION DES CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES DE CH₄ depuis 2007, qui a suivi une stabilisation entre 1999 et 2006, fait encore l'objet d'études approfondies. En effet, aucun consensus permettant d'expliquer de manière robuste les causes de ces changements n'a pu être établi. Parmi les systèmes utilisés pour étudier ces variations, notre nouveau système est le tout premier à utiliser la modélisation 3-D avec des méthodes d'inversion variationnelles. De plus, il est le premier à pouvoir optimiser à la fois les émissions de plusieurs catégories indépendantes d'émissions de CH₄ et les signatures isotopiques associées. Nous utilisons donc notre nouveau système pour apporter une explication originale à l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ depuis 2007 et au déclin associé du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

1 Développements préliminaires

Bien que la plupart des développements nécessaires à l'implémentation de la contrainte isotopique au sein du système d'inversion LMDz-SACS aient été décrits dans le chapitre VII, des améliorations ont aussi été effectuées pendant la fin de ces travaux de thèse.

Après les développements du chapitre VII, le CIF-LMDz-SACS était capable d'assimiler les observations d'un signal isotopique (soit $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ soit $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$) et d'optimiser les signatures isotopiques associées. Cependant, il était impossible d'assimiler les observations des deux signaux isotopiques au sein d'une même inversion. Le système d'inversion a donc été généralisé afin d'assimiler les observations d'un nombre illimité de signaux isotopiques associés à une même espèce.

Prenons l'exemple des deux signaux isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Pour simuler ensemble ces deux signaux, quatre isotopologues groupés (*clumped isotopologues*) sont transportés par le CTM LMDz-SACS : ¹²CH₄, ¹²CH₃D, ¹³CH₄ et ¹³CH₃D. Les flux associés sont calculés en appliquant une première fois les signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ au flux total de CH₄ (voir annexe B, page 198) pour obtenir les flux de ¹²CH₄ et ¹³CH₄. Les signatures isotopiques $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ sont ensuite utilisées pour décomposer une nouvelle fois ces flux et obtenir ceux des quatre isotopologues groupés. Après la simulation, les concentrations atmosphériques de CH₄ ainsi que les signaux isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ sont récupérés en utilisant les formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{CH}_4] = [^{12}\text{CH}_4] + [^{12}\text{CH}_3\text{D}] + [^{13}\text{CH}_4] + [^{13}\text{CH}_3\text{D}] \\ \delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}} = \frac{[^{13}\text{CH}_4] + [^{13}\text{CH}_3\text{D}]}{[^{12}\text{CH}_4] + [^{12}\text{CH}_3\text{D}]} / R_{\text{PDB}} - 1 \\ \delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}} = \frac{[^{12}\text{CH}_3\text{D}] + [^{13}\text{CH}_3\text{D}]}{[^{12}\text{CH}_4] + [^{13}\text{CH}_4]} / R_{\text{VSMOW}} - 1 \end{array} \right. \quad (\text{VIII.1})$$

Les codes direct, tangent-linéaire et adjoint permettant de réaliser ces opérations sur un nombre illimité de signaux isotopiques ont été développés. Ces codes généralisent donc ceux présentés dans le chapitre VII. Un test du nouveau code adjoint a été effectué pour valider cette nouvelle implémentation. Ce test a inclus :

- L'optimisation de cinq catégories d'émissions de CH₄
- L'optimisation des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ de ces cinq catégories d'émissions
- L'optimisation des signatures isotopiques $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ de ces cinq catégories d'émissions
- L'assimilation d'observations de CH₄, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$

Le test a été concluant avec un rapport des produits scalaires égal à **28 fois l'erreur machine**.

2 Présentation de l'article 3

2.1 Introduction

L'étude associée à cet article a eu pour objectif d'explorer les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ depuis 2007 et du déclin associé du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ en utilisant notre nouveau système. La contrainte isotopique est donc utilisée dans cette étude afin d'identifier les facteurs ayant piloté ces changements. De plus, l'influence de la contrainte isotopique sur les résultats est analysée afin d'estimer si cette nouvelle contrainte permet effectivement d'apporter des informations utiles pour mieux quantifier les émissions de CH₄ et réduire les incertitudes associées. La question scientifique à laquelle nous nous intéressons dans cet article et à laquelle nous tentons d'apporter des éléments de réponse est la suivante :

Question n°3 : *La contrainte isotopique est-elle pertinente pour expliquer les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ après 2007 et la décroissance associée du signal isotopique atmosphérique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$?*

L'article présenté ici constitue une première ébauche et des modifications seront certainement nécessaires avant de le soumettre à un journal. De plus, le journal dans lequel nous souhaiterions le publier n'a pas encore été choisi.

Les auteurs ayant participé à ce travail sont : **Joël Thanwerdas**¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹ et Philippe Bousquet¹.

Les résultats préliminaires de cette étude ont été présentés lors de l'Assemblée Générale annuelle de l'EGU (Mai 2021 ; Conférence virtuelle).

2.2 Résumé

Afin d'identifier les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ survenue en 2007 et du déclin associé du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, nous utilisons le nouveau système introduit dans le chapitre VII (Thanwerdas et al., 2021a). Nous assimilons des observations de CH₄, de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ fournies par le NOAA GML et l'INSTAAR afin d'optimiser cinq catégories d'émissions sur la période 1998-2018 : 1) l'agriculture et les déchets, 2) les énergies fossiles et les sources géologiques, 3) la combustion de biomasse et de biocarburants, 4) les zones humides et 5) les autres sources naturelles. Nous optimisons aussi les signatures isotopiques des différentes catégories d'émissions.

Six inversions avec différentes configurations sont lancées afin de tester la sensibilité de nos résultats à 1) l'utilisation de la contrainte isotopique, notamment avec les observations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, 2) la variabilité inter-annuelle des concentrations du radical OH, et 3) la prise en compte des incertitudes sur les signatures isotopiques de sources. Ces inversions ont nécessité deux mois (pour celle assimilant uniquement les observations de CH₄), quatre mois (observations de CH₄ et $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$) et huit mois (observations de CH₄, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$) pour converger. Afin de limiter l'influence du *spin-up* et du *spin-down* de l'inversion, seule la période 2002-2014 est analysée bien que la fenêtre d'assimilation soit 1998-2018.

En prenant en compte les incertitudes sur les signatures isotopiques des différentes catégories d'émissions qui demeurent importantes, nos résultats avec contrainte isotopique montrent que l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ sur la période 2002-2014 a été causée par une augmentation des émissions associées 1) aux énergies fossiles (51 % de l'augmentation nette des émissions totales) et 2) à l'agriculture et aux déchets (49 %). Ces conclusions demeurent très similaires quand seules les observations de CH₄ sont assimilées (i.e., sans contrainte isotopique), suggérant soit que les incertitudes sur les

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France.

signatures de source sont, à l'heure actuelle, trop importantes pour apporter une quelconque contrainte additionnelle au problème inverse, soit que nous avons surestimé ces incertitudes dans nos méthodes. Si les signatures isotopiques de sources $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ sont considérées parfaitement connues (sans incertitudes), la distribution des émissions totales entre les différentes catégories d'émissions est radicalement modifiée. Les émissions des énergies fossiles (et géologiques) ainsi que celles de la combustion de biomasse et biocarburants sont respectivement augmentées de 24 % et 41 %. Les émissions associées aux zones humides et à l'agriculture et aux déchets sont respectivement diminuées de 14 % et 7 %. Par ailleurs, nos résultats montrent que l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH_4 sur la période 2002-2014 a été causée, dans ce cas, par une augmentation des émissions associées 1) aux énergies fossiles (46 %), 2) à l'agriculture et aux déchets (37 %) et 3) aux zones humides (17 %).

Par ailleurs, nous testons plusieurs variabilités inter-annuelles (IAV) de concentrations d'OH. Notre configuration de référence suppose une augmentation de 4 % des concentrations d'OH entre 2002 et 2014. Les causes de la reprise de l'augmentation après 2007 ne changent pas lorsque des concentrations d'OH constantes sont prescrites. Cependant, le puits par OH devient le seul facteur responsable de l'augmentation après 2007 lorsque qu'une décroissance de 7 % des concentrations de OH est appliquée entre 2002 et 2014, comme suggérée par des études récentes. Cela résulte notamment en une décroissance des émissions totales de CH_4 sur la période d'analyse, ce qui est hautement improbable. Enfin, assimiler en plus des observations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ne modifie pas les conclusions par rapport à une inversion assimilant seulement des observations de CH_4 et de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Cependant, cela permet d'augmenter sensiblement l'accord entre les valeurs simulées et observées de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, tout en conservant un nombre identique d'itérations nécessaires au processus de minimisation.

3 Article 3 : Investigation of the post-2007 methane renewed growth with high-resolution 3-D variational inverse modelling and isotopic constraints

Abstract

Atmospheric methane (CH_4) mole fractions have been increasing since 2007, after a stabilization between 1999 and 2006, amplifying the impact of CH_4 on climate, ecosystems and human health. A large number of studies investigated the causes of this renewed growth but no scientific consensus has been reached yet. Atmospheric inversion methods allow for estimating CH_4 sources and sinks by combining information from observations of atmospheric CH_4 mole fractions and a priori knowledge of CH_4 sources and sinks through chemistry-transport modelling. Furthermore, using the additional information provided by observations of CH_4 isotopic signals (in $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ and in D:H) can help to better differentiate between the multiple emission categories and reduce uncertainties in their estimates compared to assimilating CH_4 mole fractions alone. Here we investigate the causes of the renewed growth after 2007 by using variational inverse modelling with a three-dimensional chemistry-transport model. Our system allows us to optimize both the CH_4 emissions and the source isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$) of five emission categories. We analyzed the results of our inversions between 2002 and 2014. Considering the uncertainties in source isotopic signatures that remain large, our results suggest that this increase was caused by increases in emissions from 1) fossil fuels (51 % of the net increase in emissions) and 2) agriculture and waste (49 %). These conclusions are very similar when assimilating CH_4 mole fractions alone, suggesting that either uncertainties in source signatures are too large at the present time to bring any additional constraint to the inversion problem or we overestimated these uncertainties in our methods. If the source isotopic signatures are considered perfectly known (no prescribed uncertainties), the distribution of total emissions among the different emission categories is radically changed. Fossil fuels (and geological) emissions and biofuels-biomass burning emissions are increased by 24 % and 41 %, respectively. Wetlands emissions and agriculture and waste emissions are decreased by 14 % and 7 %, respectively. Moreover, our results suggest that the increase in CH_4 mole fractions after 2007 was caused,

in this case, by increases in emissions from 1) fossil fuels (46 %), 2) agriculture and waste (37 %) and 3) wetlands (17 %). Also, we tested multiple OH inter-annual variabilities (IAV). Our reference scenario assume a 4 % increase in globally-averaged OH concentrations between 2002 and 2014. The causes of the post-2007 renewed growth do not change when applying constant OH concentrations. However, the OH sink becomes the only driver of the renewed growth when applying a 7 % decrease in OH concentrations suggested by recent studies. It results in a decrease of global emissions over the period, which is very unlikely. Finally, assimilating $\delta D(CH_4)$ observations as well do not change the results but slightly increase the agreement between observed and simulated $\delta^{13}C(CH_4)_{atm}$ with a similar number of iterations of the minimization process.

3.1 Introduction

Atmospheric methane (CH_4) is an important species as it has a large influence on both climate and atmospheric chemistry. The globally averaged tropospheric CH_4 mole fractions has been multiplied by 2.6 since pre-industrial levels (Gulev et al., 2021) and reached a new high of 1879 ppb in 2020 (global average from marine surface sites; Dlugokencky, 2021). Neglecting indirect effects related to ozone, water vapor and nitrogen oxides production, this large increase in CH_4 mole fractions since the pre-industrial era contributes to 16 % of the current radiative forcing from well-mixed greenhouse gases (carbon dioxide, methane, nitrous oxide, halogens) (Forster et al., 2021). CH_4 is therefore the second most important greenhouse gas behind carbon dioxide (CO_2). Mole fractions increased quasi-continuously since the pre-industrial era but stabilized between 1999 and 2006. However, the growth resumed at an unprecedented rate after 2007, exceeding $10 \text{ ppb}\cdot\text{yr}^{-1}$ for some years. Nisbet et al. (2019) pointed out recently that the CH_4 burden dramatic increase is contrary to pathways compatible with the goals of the 2015 United Nations Framework Convention on climate Change Paris Agreement and that urgent action is required to bring CH_4 back to a pathway more in line with the Paris goals. A proper understanding of the CH_4 budget could highly facilitate such actions by increasing the effectiveness of mitigation policies.

CH_4 is emitted into the atmosphere by multiple sources (wetlands, livestock, rice cultivation, waste, fossil fuels exploitation, biomass burning...), with distinct processes involved (biogenic, thermogenic, pyrogenic). On the other hand, oxidation by the radical hydroxyl (OH) in the atmosphere is the main sink of CH_4 ($\sim 90 \%$) (Saunois et al., 2020). Other sinks such as oxidation by atomic oxygen (O^1D), chlorine (Cl) and methanotrophs in the soil contribute little to the removal of CH_4 from the atmosphere.

Estimating these sources and sinks is challenging, especially on a global scale, but necessary to better understanding the CH_4 budget and anticipate its evolution. The scientific community have developed two approaches to estimate CH_4 emissions at different scales. On the one hand, bottom-up studies aim to estimate them using both extrapolation of statistical activity data and process-based models (e.g., van der Werf et al., 2017; Poulter et al., 2017; Janssens-Maenhout et al., 2019). Bottom-up estimates provide valuable and independent information, albeit they are not optimized against atmospheric observations. On the other hand, top-down studies use inversion methods (Newsam and Enting, 1988; Enting and Newsam, 1990) and chemistry-transport models (CTMs) to statistically optimize model parameters (e.g., emissions) and minimize model-observations differences. It produces posterior estimates that are both consistent with atmospheric observations (e.g., CH_4 mole fractions) and prior estimates (commonly derived from bottom-up estimates). The inversion problem is nevertheless considered as "ill-posed" because a wide range of surface flux configurations can equally explain the observational data in the atmosphere. Since the 1980s, surface monitoring networks have significantly increased the spatial coverage and the precision of their observations, therefore narrowing the range of possible flux configurations and improving the relevance of inversion methods (Houweling et al., 2017).

Although Saunois et al. (2020) recently showed that the consistency between top-down and bottom-up estimates improved over time, the 1999-2006 plateau and the subsequent renewed growth still generate considerable attention and controversy (Rice et al., 2016; Schwietzke et al., 2016; Schaefer et al., 2016; Nisbet et al., 2016; Patra et al., 2016; Bader et al., 2017; Turner et al., 2017; Rigby et al., 2017; Worden

et al., 2017; Morimoto et al., 2017; McNorton et al., 2018; Thompson et al., 2018; Schaefer, 2019; Nisbet et al., 2019; Fujita et al., 2020; Zimmermann et al., 2020; Jackson et al., 2020; Chandra et al., 2021) Most of these studies suggested that this renewed growth was partially explained by an increase in biogenic emissions (wetlands, livestock and/or rice cultivation) and some of them further located this increase in the tropics (Nisbet et al., 2016; Patra et al., 2016; Schaefer et al., 2016; Schwietzke et al., 2016). Also, the role of fossil fuels emissions (due to oil, gas and coal production) is highly debated. Indeed, multiple studies concluded that the renewed growth was both driven by an increase in biogenic and fossil fuels emissions (Rice et al., 2016; Patra et al., 2016; Bader et al., 2017; Worden et al., 2017; McNorton et al., 2018; Thompson et al., 2018; Chandra et al., 2021), albeit providing a very wide range of individual contributions. An increase in fossil fuel emissions was also supported by independent work using ethane-based approaches (Hausmann et al., 2016). However, other studies found that these emissions decreased or stabilized (Schwietzke et al., 2016; Schaefer et al., 2016; Fujita et al., 2020) over the period of the renewed growth. Some studies also found that an increase in emissions was not the main driver and that a large decrease in OH concentrations could have explained the recent variations (Turner et al., 2017; Rigby et al., 2017).

Such controversy mainly arises from the difficulty to separate contributions from individual CH₄ sources. Despite the high number of observations over some regions, many of the sources are co-located and isolating the contribution from each source to the local increase in CH₄ mole fractions is challenging. Carbon and hydrogen isotope atmospheric signals, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$, can help to differentiate co-emitted emission categories because each CH₄ production process (biogenic, thermogenic, pyrogenic) has its own characteristic isotopic signature. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ are generally defined using a deviation of the sample mole fraction (i.e., $^{13}\text{CH}_4$: $^{12}\text{CH}_4$ or CH_3D : CH_4) relative to a given standard ratio:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = \frac{R_{13}}{R_{\text{PDB}}} - 1 = \frac{[^{13}\text{CH}_4]/[^{12}\text{CH}_4]}{R_{\text{PDB}}} - 1 \quad (\text{VIII.2})$$

$$\delta\text{D}(\text{CH}_4) = \frac{R_{\text{D}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 = \frac{[\text{CH}_3\text{D}]/[\text{CH}_4]}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{VIII.3})$$

$^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$, $[\text{CH}_3\text{D}]$ and $[\text{CH}_4]$ denote the $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$, CH_3D and CH_4 mole fractions, respectively. $R_{\text{PDB}} = 1.112372 \times 10^{-2}$ is here the standard ratio of Pee Dee Belemnite (PDB) (Craig, 1957) and $R_{\text{VSMOW}} = 1.5595 \times 10^{-4}$ is the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) ratio (Hagemann et al., 1970; Wit et al., 1980). Broadly summarized, most biogenic sources have a $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ isotopic signature between -65 and -55 ‰, thermogenic sources between -45 and -35 ‰ and pyrogenic sources between -25 ‰ and -15 ‰ (Sherwood et al., 2017), although the actual full distributions are larger and overlaps exist between the extreme values. $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ distributions exhibit similar distinctions, although microbial and thermogenic signatures distributions have smaller overlaps than $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ and thermogenic sources have signatures less distinguishable from others. The post-2007 CH₄ increase is notably associated with a decrease of 0.2-0.3 ‰ in the atmospheric isotopic signal $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ since 2007 (Rice et al., 2016; Schaefer et al., 2016; Nisbet et al., 2016, 2019) and these isotopic variations could help to better explain this renewed growth and the contribution from the different CH₄ sources.

Some of the aforementioned studies that focused on the drivers of the plateau and renewed growth were conducted using inversion methods with isotopic constraints. These studies used either three-dimensional (3-D) CTMs coupled with analytical inversion methods (Rice et al., 2016; McNorton et al., 2018), box models with analytical inversion methods (Schwietzke et al., 2016; Turner et al., 2017; Rigby et al., 2017) or 2-D CTMs with variational inversion methods (Thompson et al., 2018). Analytical methods are not fit for large-dimension problems, i.e., with both a large number of optimized variables and observations and these methods generally necessitate to aggregate emissions onto large regions. By contrast, variational inversion methods can easily both optimize the emissions at the pixel scale (model resolution) and assimilate large observational datasets. Furthermore, box models 2-D CTMs cannot adequately reproduce the spatial variability of sources, sinks and observations as well as a 3-D CTM.

In this paper, the system designed by Thanwerdas et al. (2021a) is used to run 3-D variational inver-

sion at model resolution. This system has also been improved and can assimilate both $^{13}\text{CH}_4$: $^{12}\text{CH}_4$ and $\text{CH}_3\text{D}:\text{CH}_4$ observations together. Five emission categories are optimized for the 1998-2018 period at the pixel scale. Moreover, optimization of source isotopic signatures is also tested here because they are a large source of uncertainty (Sherwood et al., 2017; Turner et al., 2017; Feinberg et al., 2018) that should be considered.

In Sect. 3.2, we provide a detailed methodology describing the inversions performed in this study. The results and discussions are presented in Sect. 3.3 and provide an analysis of posterior emissions and isotopic signatures estimates. The conclusions are given in Sect. 3.4.

3.2 Methods

3.2.1 The chemistry-transport model

The general circulation model (GCM) LMDz is the atmospheric component of the coupled model of the Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL-CM) developed at the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) (Hourdin et al., 2006). The version of LMDz used here is an "offline" version dedicated to the inversion framework created by Chevallier et al. (2005): the precalculated meteorological fields provided by the online version of LMDz are given as input to the model, considerably reducing the computation time. The model is built at a horizontal resolution of $3.8^\circ \times 1.9^\circ$ (96 grid cells in longitude and latitude) with 39 hybrid sigma-pressure levels reaching an altitude of about 75 km. The time step of the model is 30 min and the output values have a resolution of 3 hours. Horizontal winds have been nudged towards the ECMWF meteorological analyses (ERA-Interim) in the online version of the model. Vertical diffusion is parameterised by a local approach of Louis (1979), and deep convection processes are parameterised by the scheme of Tiedtke (1989). The offline model LMDz is coupled with the Simplified Atmospheric Chemistry System (SACS) to represent CH_4 oxidation by radicals (Pison et al., 2009; Thanwerdas et al., 2021a).

We simulated the atmospheric $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ mole fractions to retrieve both the CH_4 mole fractions and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ signal. Four clumped isotopologues ($^{12}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, $^{13}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_3\text{D}$) were also simulated in one sensitivity simulation (see Sect. 3.2.7) in order to retrieve both the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ signals.

Oxidations by OH, $\text{O}(^1\text{D})$ and Cl were included in the chemical scheme of LMDz-SACS. Time-varying 3-D fields with daily resolution were prescribed offline for each oxidant species to simulate the associated chemical loss. These fields were simulated by the LMDz-INCA chemistry model (Hauglustaine et al., 2004) with the same meteorology as in the simulations of this study.

The resulting OH field, named OH-INCA, exhibits a global mass-weighted tropospheric concentration of $11.1 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ over the 1998-2018 period, consistent with the previous estimates from Zhao et al. (2019) ($11.7 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$), estimates from Prather et al. (2012) ($11.2 \pm 1.3 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$), and well within the range derived from the Atmospheric Chemistry and climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) ($10.3\text{-}13.4 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$; Voulgarakis et al., 2013). The inter-hemispheric ratio is 1.14, lower than the mean value of 1.3 inferred by Zhao et al. (2019) but more consistent with an inter-hemispheric parity suggested by Patra et al. (2014). Its global concentrations increase by 4 % between 2002 and 2014.

The mean tropospheric Cl concentration ($330 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$) simulated by LMDz-INCA appears to be lower than recent estimates (Hossaini et al., 2016; Sherwen et al., 2016; Wang et al., 2019, 2021). Wang et al. (2021) is the most recent study focusing on estimating Cl tropospheric concentrations and uses a more recent version of GEOS-Chem than Sherwen et al. (2016). As the mean tropospheric concentration inferred by Wang et al. (2021) ($620 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$) is also consistent with the upper limits suggested by Gromov et al. (2018), we decided to scale the mean tropospheric Cl concentration to that of Wang et al. (2021).

3.2.2 Inverse modelling with a variational approach

Inversions are powerful methods that optimize our prior knowledge of a state (here emissions) by assimilating data (here atmospheric CH₄ mole fractions and isotopic signals). Inversions were performed using the Community Inversion Framework (CIF) (Berchet et al., 2021). This framework was designed to rationalize and bridge development efforts made by the scientific community within the same flexible, transparent and open-source system. This system was recently enhanced by Thanwerdas et al. (2021a) to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ together with CH₄ observations and optimize source signatures $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ together with CH₄ emissions. For the purpose of this study, the system was improved again. It is now capable of assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations together in the same inversion and optimize both source signatures $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$. These new features are tested here in one sensitivity simulation (see Sect. 3.2.7).

The notations introduced here to describe the variational inversion method follow the convention defined by Ide et al. (1997) and Rayner et al. (2019). \mathbf{x} is the control vector and includes all the variables optimized by the inversion system. Prior information about the control variables is included in the vector \mathbf{x}^b . Its associated errors are assumed to be unbiased and Gaussian, and are described within the error covariance matrix \mathbf{B} .

The observation vector \mathbf{y}^o includes here all available observations, namely atmospheric CH₄, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ (in one sensitivity inversion) data, over the full simulation time-window. The associated errors are also assumed to be unbiased and Gaussian, and are described within the error covariance matrix \mathbf{R} . This matrix accounts for all errors contributing to mismatches between simulated and observed values.

\mathcal{H} is the observation operator that projects the control vector \mathbf{x} into the observation space. This operator mainly consists of the CTM but is also followed by spatial, time and isotope-conversion operators, which interpolate the simulated fields to produce simulated equivalents of the observed mole fractions and isotopic signals at specific locations and times, making the simulations and observations comparable.

In a variational formulation of the inversion problem that allows for \mathcal{H} non-linearity, the cost function J is defined as :

$$J(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o)^T \mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o) \quad (\text{VIII.4})$$

Here, the minimum of J is reached iteratively with the descent algorithm M1QN3 (Gilbert and Lemaréchal, 1989) that requires several computations (40-50) of the gradient of J with respect to the control vector \mathbf{x} :

$$\nabla J_{\mathbf{x}} = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \mathcal{H}^*(\mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}^o)) \quad (\text{VIII.5})$$

\mathcal{H}^* denotes the adjoint operator of \mathcal{H} .

The reference inversion (INV_REF) assimilated CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations over the 1998-2018 period. CH₄ emissions and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ source signatures for five categories of emissions were optimized : biofuels-biomass burning (BB), wetlands (WET), fossil fuels and geological sources (FFG), agriculture and waste (AGW) and other natural sources (NAT). CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ initial conditions were also optimized (see Sect. 3.2.6).

3.2.3 Prior emissions and signatures

For prior CH₄ emissions, we adopted the bottom-up estimates compiled for the inversions performed as part of the Global Methane Budget (Saunio et al., 2020). Anthropogenic (including biofuels) and fire emissions are based on the EDGARv4.3.2 database (Janssens-Maenhout et al., 2019) and the GFED4s databases (van der Werf et al., 2017), respectively. Statistics from British Petroleum (BP) and the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) have been used to extend the EDGARv4.3.2

database, ending 2012, until 2017. The natural sources emissions are based on averaged literature values : Poulter et al. (2017) for wetlands, Kirschke et al. (2013) for termites, Lambert and Schmidt (1993), Etiope (2015) for geological (onshore) sources and oceanic sources that include geological (offshore) and hydrates sources. Prior emissions for 2018 are set equal to 2017. Globally averaged emissions over the 1998-2018 period are listed in Table VIII.1.

BB emissions are the combination of biomass burning emissions from GFED4s and biofuels burning emissions from EDGARv4.3.2. FFG emissions are the combination of oil, gas, coal and industry emissions from EDGARv4.3.2 and geological (onshore) sources from Etiope (2015) whose global emissions were scaled down to $15.0 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ in the protocol of Saunois et al. (2020). AGW emissions are the combination of enteric fermentation, rice agriculture, manure management and waste emissions from EDGARv4.3.2. NAT emissions are the combination of termites and oceanic emissions, i.e., natural emissions apart from wetlands and geological sources.

TABLE VIII.1 – Emissions and flux-weighted isotopic signatures averaged over 1998–2018 for different categories and sub-categories. Values between brackets indicate the minimum and maximum over the time period. * Unc. : Prior uncertainty as a percentage of the pixel value (or regional value for the signatures) used to fill the matrix **B**.

Categories	Emissions $\text{TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$	Unc.*	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ ‰ vs PDB	Unc.*	$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ ‰ vs VSMOW	Unc.*
WET	180 [180 / 180]	100 %	-60.8 [-60.8 / -60.8]	10 %	-320.8 [-320.8 / -320.8]	40 %
AGW	213 [195 / 232]	100 %	-59.1 [-59.2 / -59.0]	10 %	-310.0 [-310.0 / -310.0]	30 %
FFG	117 [99 / 133]	100 %	-44.9 [-45.6 / -44.4]	20 %	-183.0 [-183.0 / -183.0]	20 %
BB	27 [24 / 35]	100 %	-22.3 [-22.5 / -22.2]	30 %	-200.0 [-200.0 / -200.0]	35 %
NAT	23 [23 / 23]	100 %	-50.7 [-50.7 / -50.7]	15 %	-230.0 [-230.0 / -230.0]	35 %

Emissions are optimized at the pixel scale (one scaling factor per pixel). For each category, diagonal elements of the matrix **B** are filled with the variances set to 100 % of the square of the maximum of prior emissions over the cell and its eight neighbours during each month. Spatial error correlations (off-diagonal elements) are prescribed using an e-folding correlation length of 500 km on land and 1000 km over the oceans, without any correlation between land and ocean grid points. No temporal error correlations are prescribed.

$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ values for each emissions category are also optimized and therefore included in the control vector. Prior information is built using the references given in Table VIII.2, page 142. When regional information could be found, regional source signature values were prescribed onto 11 continental regions (see Fig. VIII.1, 143, lower-right panel). We decided to optimize source signatures at the regional scale rather than the pixel scale (i.e., using only one scaling factor per region), as optimizing at the pixel scale could result in substantial posterior differences between two adjacent pixels. At present, there is not enough data to corroborate, explain or reject such differences.

Livestock source signatures have been likely decreasing over time since the 1990s due to changes in C3/C4 diet within the major livestock producing countries (Chang et al., 2019). Also, FFG regional source signatures can vary over time due to variations in the contributions from different sectors (coal, oil and gas) to the emissions of a specific region (Schwietzke et al., 2016; Feinberg et al., 2018). For AGW and FFG source signatures, we therefore optimize one scaling factor per year, for each region. As for the other emission categories, only one scaling factor for the entire period and for each region is optimized. Error correlations are prescribed by following the same methods as that for CH_4 emissions.

As for $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$, we adopt global values suggested by Warwick et al. (2016) and in agreement with the intervals given by Röckmann et al. (2016). Values are summarized in Table VIII.1. For WET sources, the boreal (-360 ‰) and tropical (-320 ‰) regions are differentiated.

TABLE VIII.2 – Global flux-weighted values and references for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source signatures associated to the different emission categories and subcategories. * Values are prescribed at regional or pixel scale (see Fig. VIII.1).

E19 : (Etiopie et al., 2019); CH19 : Chang et al. (2019); GA18 : Ganesan et al. (2018); TH18 : Thompson et al. (2018); SH17 : Sherwood et al. (2017); SH16 : Schwietzke et al. (2016); WA16 : Warwick et al. (2016); ZA16 : Zazzeri et al. (2016); TO12 : Townsend-Small et al. (2012); KL10 : Klevenhusen et al. (2010); BO06 : Bousquet et al. (2006); BR01 : Bréas et al. (2001); SA01 : Sansone et al. (2001); CH00 : Chanton et al. (2000); HO00 : Holmes et al. (2000); CH99 : Chanton et al. (1999); BE98 : Bergamaschi et al. (1998); LE93 : Levin et al. (1993);

Categories	Global signatures (‰)	Subcategories	Global signature (‰)	References
AGW	-59.1 *	Rice cultivation	-63.0	SH17; BO06; BR01 CH19 KL10; LE93 TO12; CH99; BE98; LE93 TO12; CH99; BE98; LE93
		Enteric fermentation	-64.7 *	
		Agriculture waste	-52.0	
		Landfills	-52.0	
		Waste water	-48.0	
FFG	-44.1 *	Oil and gas	-44.9 *	SH07 SH07; ZA16 E19
		Coal	-42.3 *	
		Geological sources	-49	
BB	-22.3 *	Biomass burning	-24.9 *	BO06; CH00 CH00
		Biofuel burning	-20	
WET	-60.8 *	Wetlands	-60.8 *	GA18
NAT	-50.7 *	Oceanic sources	-42	BR01; HO00; SA01 TH18; SH16; SH17; WA16
		Termites	-63	

3.2.4 Uncertainties in source signatures

$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ uncertainty values that are used to fill the diagonal elements of the matrix **B** are summarized in Table VIII.1. These values have been chosen by compiling data from several studies (Sherwood et al., 2017; Ganesan et al., 2018; Feinberg et al., 2018; Zazzeri et al., 2016). As the inversion system is used on a long time period for the first time, a global uncertainty value has been prescribed for all emission categories. For BB sources, Sherwood et al. (2017) indicates a standard deviation of about 20 %. However, this value is not weighted by proportion C3 versus C4 vegetation. Therefore, we decided to inflate this uncertainty up to 30 %.

$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ uncertainty values have been derived from the minimum-maximum ranges suggested by Röckmann et al. (2016). We could have also used the standard deviation provided by Sherwood et al. (2017). However, as the amount of data for AGW, BB, WET and NAT source signatures is very low compared to $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ values, we decided to use larger uncertainties and examine whether the assimilation of $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations could still influence the results.

3.2.5 Observations

Measurements retrieved by the NOAA-ESRL Global Monitoring Laboratory (NOAA GML) network and analyzed by the Institute of Arctic and Alpine Research (INSTAAR) are assimilated. 79 stations (among which 4 mobile stations) provided CH_4 measurements between 1998 and 2018 (not necessarily over the full period), 22 stations provided $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ measurements between 1998 and 2018 and 15 stations provided $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ between 2005 and 2010 (see Fig. VIII.2, page 144). Missing CH_4 measurement errors were filled with the maximum value at the station over the monitoring period. As for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ measurements, missing errors were filled with a value of 0.1 ‰ and 3 ‰, respectively (Quay et al., 1999). We also removed outliers outside three times the residual standard deviations as such extreme values cannot be reasonably modeled with the resolution of LMDz. Variances (diagonal elements) in the covariance matrix **R** were defined as the sum of the measurement and model errors. For

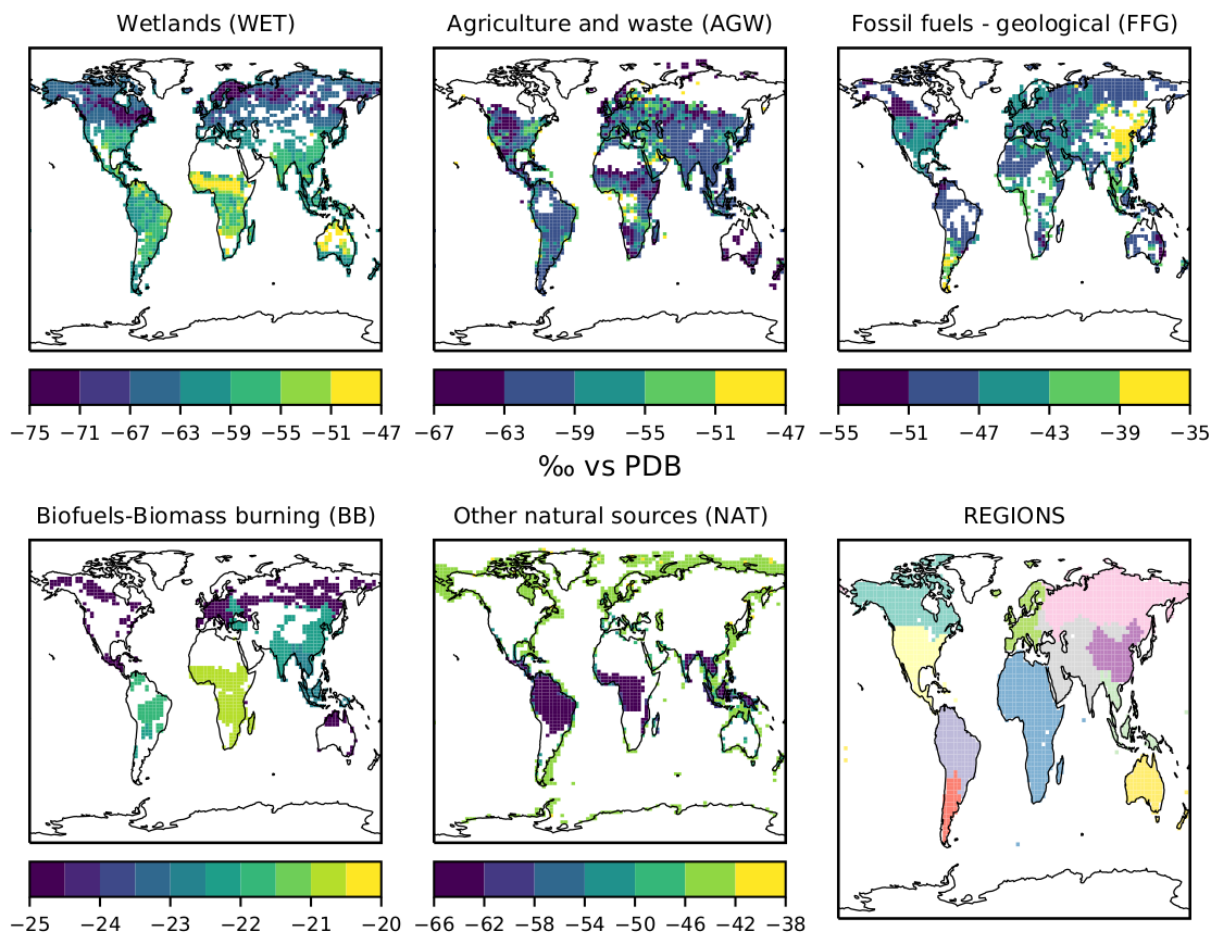


FIGURE VIII.1 – Prior estimates of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ isotopic signatures for each of the five emission categories averaged over the 1998-2018 period. The regions over which the values are optimized are shown in the lower-right panel. WET source signatures are dependent on the latitude, with more depleted values in boreal regions than in tropical regions. BB source signatures are dependent on the vegetation (C3/C4). Burning C4 vegetation tropical regions releases CH_4 that is more ^{13}C -enriched than CH_4 released when burning C3 vegetation. AGW source signatures is dependent on the country/region and the C3 versus C4 livestock diet. FFG source signatures mainly depend both on the location and the contributions from coal, oil&gas and geological sources to the total FFG emissions of a specific country/region. For example, China ^{13}C -enriched large coal emissions highly contributes to the FFG source signature in this region which is notably ^{13}C -enriched compared to other regions.

each station and each year, we used the Residual Standard Deviation (RSD) between the measurements and a fitting curve function as a proxy for the model error (Locatelli et al., 2015b, 2013; Cressot et al., 2014; Yver et al., 2011; Bousquet et al., 2006; Rodenbeck et al., 2003). The fitting function includes 3 polynomial parameters (quadratic) and 8 harmonic parameters, sinus and cosinus, as in Masarie and Tans (1995).

The Greenhouse Gases Observing Satellite (GOSAT) carrying a Fourier Transport Spectrometer within the Thermal And Near-infrared Sensor for carbon Observation (TANSO-FTS) (Kuze et al., 2016) provides radiance measurements in a spectral band centered on a value close to 1.6 μm , in which CH_4 has a high absorption capacity. The University of Leicester's retrieval algorithm is able to produce column-averaged dry air mole fractions of CH_4 ($X\text{CH}_4$) from these radiances. For evaluation of the optimized atmospheric CH_4 , we use the version 9.0 of the GOSAT Proxy $X\text{CH}_4$ dataset provided by the University of Leicester (Parker et al., 2020). Vertical profiles simulated by LMDz-SACS are sampled at the observation location and time and convolved with the retrieval of a priori vertical profile and column averaging

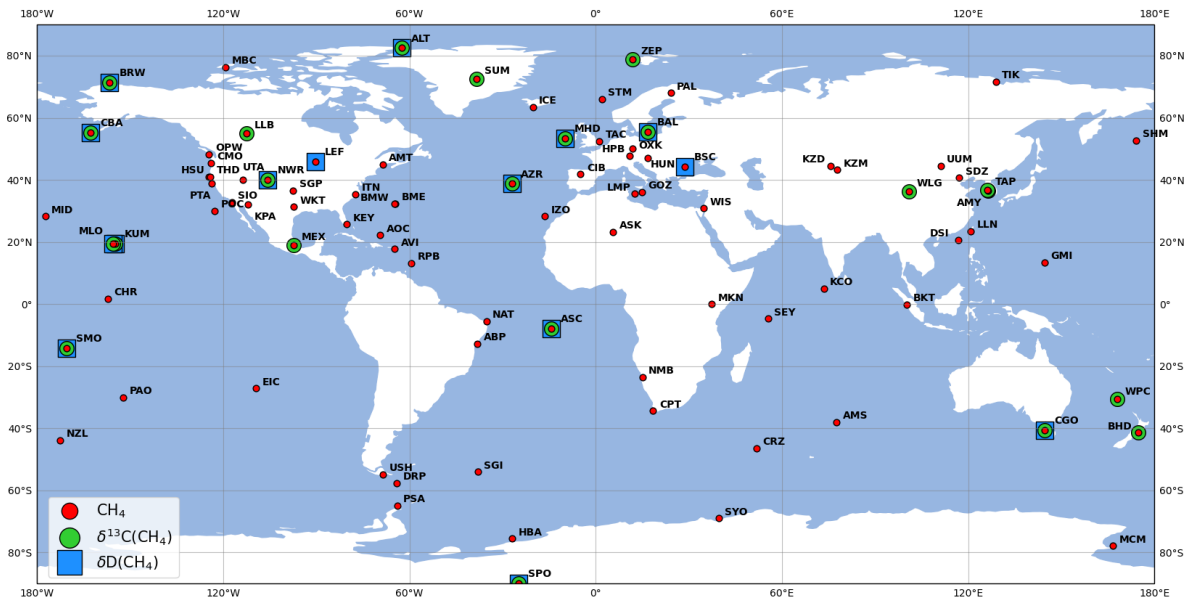


FIGURE VIII.2 – Locations of CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ surface stations from the NOAA GML network. Samples from several stations are retrieved and analyzed by INSTAAR to provide $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations. More information about the stations can be found in Appendix F, page 215.

kernels provided by the University of Leicester. The individual XCH_4 retrievals and model simulations are aggregated in model-resolution grid boxes.

3.2.6 Initial conditions

To infer initial conditions in 1998 for CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, we run an inversion between 1988 and 1998 using the same prior emissions and isotopic signatures as that of INV_REF. We assimilated CH_4 measurements from the NOAA GML network (56 stations) and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ measurements retrieved at 5 stations across the globe by the University of Washington (UW) between 1988 and 1996 (Quay et al., 1999; Bousquet et al., 2006) that we offset by 0.1 ‰ to account for measurement offsets between INSTAAR and UW (Umezawa et al., 2018).

We also run a forward simulation from 1998 to 2010 to obtain a good spatial distribution of the $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ field and then applied a global offset to match the observed mean $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ value between 2005 and 2010. As we acknowledge that both methods are not perfect considering the equilibration times of these isotopic signals (Tans, 1997), we also prescribe large uncertainties in these initial conditions : 10 % for CH_4 , 3 % for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and 20 % for $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$.

3.2.7 Description of the sensitivity inversions

The reference inversion was first introduced in Sect. 3.2.2 and its setup was detailed in the following sections. Two sensitivity inversions were conducted to investigate the influence of assimilating isotopic observations on posterior estimates. INV_CH4 is an inversion that assimilates only CH_4 observations and does not assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations neither optimize source signatures. INV_DD assimilates CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations and optimizes both $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source signatures.

We also run an inversion that assimilates CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations but does not optimize $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ source signatures (INV_LOCKED). This inversion investigates the influence of over-constrained isotopic signatures on posterior estimates.

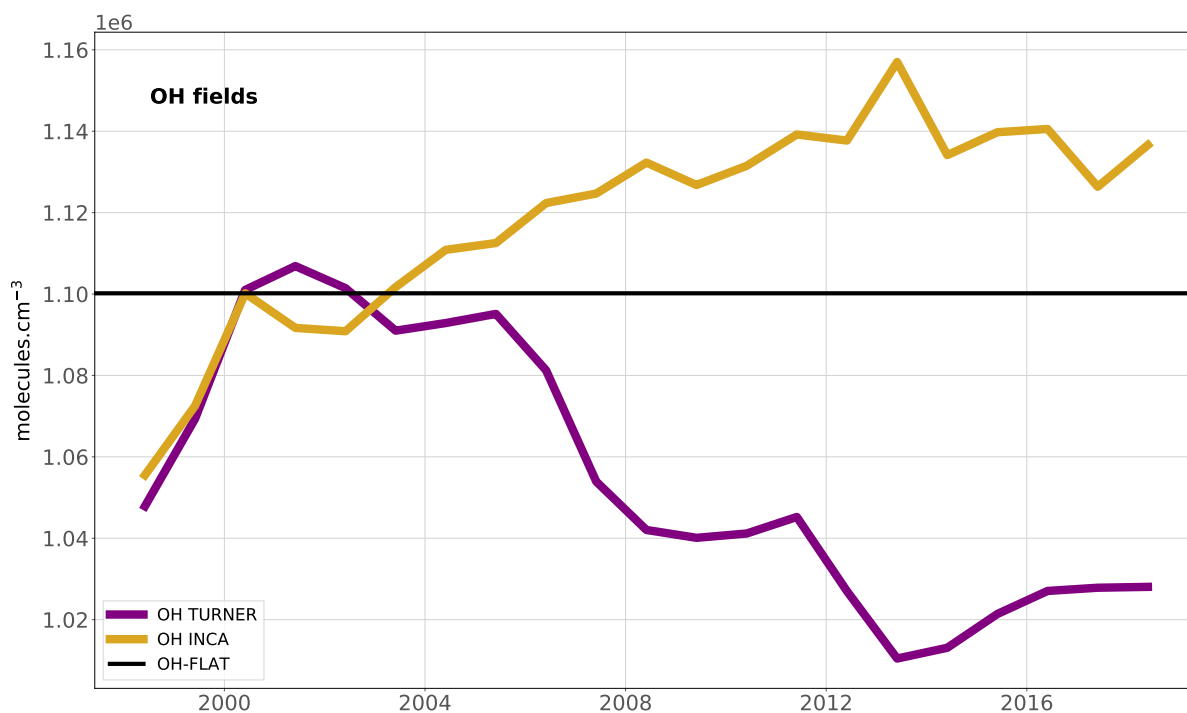


FIGURE VIII.3 – Time-series of the global volume-weighted tropospheric OH annual concentrations for the 1998-2018 period. OH-INCA has been simulated by the LMDz-INCA chemistry model. OH-TURNER has been obtained by applying the IAV from Turner et al. (2017) to the OH-INCA field. OH-FLAT has annually repeating concentrations taken from OH-INCA in 2000. The reference year for calculating the anomalies is 1980 when the OH-INCA mean concentration is estimated to be very close to $\pm 10.0 \times 10^5 \text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$, also taken as a reference value by Turner et al. (2017).

We also investigate the influence of the OH inter-annual variability (IAV) on our results. The OH IAV in the troposphere is usually derived from inversions using CH_3CCl_3 constraints (Montzka et al., 2011; Rigby et al., 2017; Turner et al., 2017; Naus et al., 2019) or using global atmospheric chemistry–climate models (He et al., 2020; Dalsøren et al., 2016). CH_3CCl_3 inversion-based studies suggest a decrease in post-2005 OH after a peak in 2000-2002. By contrast, the modelling studies derive a post-2005 stabilization after a quasi-continuous increase between 1990 and 2005, consistent with our OH IAV estimate (see Fig. VIII.3). To investigate the influence of the IAV on our results, we apply the IAV suggested by Turner et al. (2017) to the OH-INCA field in a sensitivity inversion (INV_TURNER). The associated OH field is named OH-TURNER and its global concentrations decrease by 7 % between 2002 and 2014. We also remove the IAV from our OH-INCA field in a last sensitivity simulation (INV_FLATOH) by prescribing the same 2000 concentrations over the full period. The associated field is named OH-FLAT.

All the sensitivity inversions are summarized in Table VIII.3, page 146.

3.2.8 Computational burden

The same convergence criteria is used for all inversions in order to ensure consistency between the results. The minimization process was stopped when at least 35 iterations had been performed and the gradient norm ratio had fallen below 1 % for four successive iterations. The minimization algorithm M1QN3 can necessitate more than just one simulation to perform one iteration of the minimization process. The number of simulations is therefore greater or equal to the number of iterations. For inversions with an isotopic constraint, a similar number of iterations (36-39) were necessary. Without the isotopic constraint, reaching the same convergence criteria required slightly more iterations (44).

TABLE VIII.3 – Description of the sensitivity inversions.

Name	Simulated tracers	Source signatures optimization	OH field
INV_REF	$^{12}\text{CH}_4$ $^{13}\text{CH}_4$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	OH-INCA
INV_CH4	CH_4	None	OH-INCA
INV_LOCKED	$^{12}\text{CH}_4$ $^{13}\text{CH}_4$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	OH-INCA
INV_DD	$^{12}\text{CH}_4$ $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ $^{13}\text{CH}_4$ $^{13}\text{CH}_3\text{D}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	OH-INCA
INV_FLATOH	$^{12}\text{CH}_4$ $^{13}\text{CH}_4$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	OH-FLAT
INV_TURNER	$^{12}\text{CH}_4$ $^{13}\text{CH}_4$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	OH-TURNER

Each simulation of INV_CH4 necessitated about 260 CPU hours to run, twice this time for the other inversions, except for INV_DD which necessitated a four-fold computational time. With only one tracer to simulate, INV_CH4 necessitated about 2 months to reach the convergence criteria. INV_REF, INV_LOCKED, INV_FLATOH and INV_TURNER required about 4 months (two tracers) and INV_DD took about 8 months (four tracers). This very large total elapsed time is a big drawback of the new system and further developments will implement some parallelization methods to enable computational burden reduction (e.g., [Chevallier, 2013](#)).

3.3 Results and discussion

3.3.1 Analysis period

[Thanwerdas et al. \(2021a\)](#) suggested that the spin-up and spin-down of the inversion have an influence on the optimized isotopic signatures up to 2-3 years after the beginning and before the end of the time-window. For the spin-up effect, this is likely explained by the optimization of initial conditions that have an influence on the isotopic signals long after the beginning of the simulation due to a large equilibration time ([Tans, 1997](#)). As for the spin-down, it is likely caused by a lack of constraints at the end of the period. In addition, the strong 1997-1998 El Niño event leads to fire emission anomalies of $\sim 20 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ according to GFEDv4s data and studies ([Bousquet et al., 2006](#); [Langenfelds et al., 2002](#)). Similarly, the following 1999-2000 La Niña event produced a wetlands emission anomaly that persisted until 2002 ([Zhang et al., 2018](#)). Finally, OH concentrations were also likely affected by this El Niño - Southern Oscillation (ENSO) phase ([Zhao et al., 2020a](#)). We therefore only analyze the results of the 2002-2014 period to limit these effects. This period of time is large enough to explain the variations causing the post-2007 CH_4 renewed growth and the associated $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ shift to more negative values.

3.3.2 Model-observation agreement

The observed globally-averaged CH_4 mole fraction as well as the observed globally-averaged $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ isotopic signal at the surface are well captured by all the posterior simulations (see Fig. VIII.4, page 147, right panels). INV_REF shows a Pearson's moment correlation coefficient r of 0.994 for CH_4 (RMSE is 2.8 ppb) and 0.936 for $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (RMSE is 0.04 ‰). The posterior simulation therefore captures much better the observations than the prior simulation (RMSEs of 71.2 ppb and 1.44 ‰). The inversion capturing the best the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ isotopic signal is INV_DD with a RMSE of 0.02 ‰. It shows that assimilating $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations increase the agreement with observations without additional number of iterations.

The 2002-2007 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ stabilization is well reproduced by the model in INV_REF, showing a

mean RMSE of 0.02 ‰ over the period. However, the post-2007 trend is not as consistent (0.05 ‰), mainly due to an overestimation of the decreasing rate (0.03 ‰·yr⁻¹ against 0.02 ‰·yr⁻¹). The simulated $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ seasonal cycle is also slightly smaller than the observed one (0.12 ‰ against 0.14 ‰), although the two signals are aligned in time.

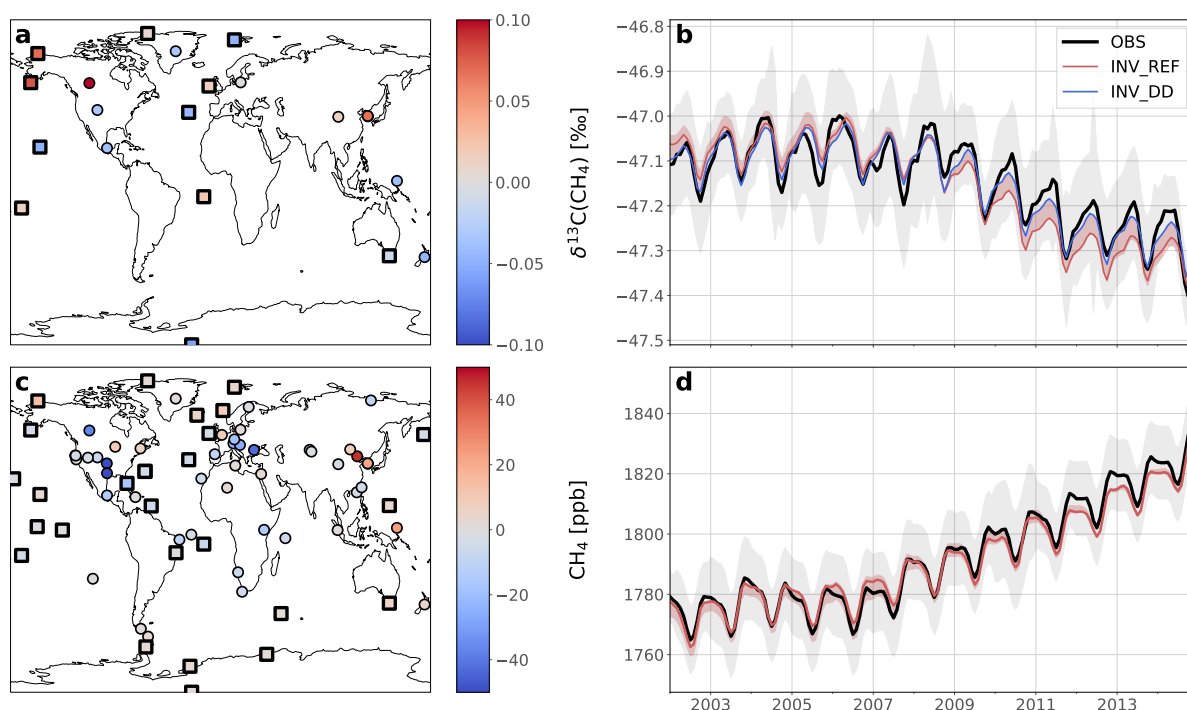


FIGURE VIII.4 – Mean CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ biases at the surface stations over the 2002-2014 period (a and c) and observed – and simulated globally-averaged trends of CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (b and d). The red shaded area shows the minimum and maximum values over the sensitivity inversions. Simulated posterior values from INV_REF (red solid line) and INV_DD (blue solid line) are also displayed. The grey shaded area shows the standard error of the globally-averaged observed trend. The standard error corresponds to the error prescribed in the matrix **R**, i.e., the sum of the measurement and model errors.

The model-observation agreement is dependent on the station both for CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. CH_4 at Marine Boundary Layer (MBL) stations (i.e., where site samples consist mainly of well-mixed MBL air) are very well reproduced by the model (mean RMSE of 17.7 ppb and mean bias of -1.87 ppb). The model has more difficulties in simulating mole fractions at several polluted stations (LLB, SDZ, AMY, SGP), presumably caused by transport errors or inaccurate estimations of CH_4 fluxes around these stations. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ at MBL stations is correctly simulated on a global level. The biases for most of the stations are still rather large (up to 0.1 ‰) compared to the observed decrease since 2007 (0.2-0.3 ‰) but of the same order of magnitude as the prescribed errors.

3.3.3 Evaluation of the optimized atmospheric methane

We compare our model simulations to independent satellite observations of XCH_4 (see Fig. VIII.5, page 148) in 2010 to evaluate our posterior estimates. The mean bias is -13.0 ppb, indicating that the GOSAT observations are overall larger than the optimized values of this work. Further analysis reveals that the mean bias (-17.5 ppb) in the tropics (30°S - 30°N) is larger than the bias in the northern mid-latitudes (30°N - 60°N ; -5.7 ppb) or in the northern high-latitudes (60°N - 90°N ; 3.0 ppb), in absolute terms. It suggests that the tropical posterior emissions could be underestimated. Although the biases are lower at the surface stations in the tropics (mean value is -5.3 ppb), the number of stations is limited in this area, especially in South America and Central Africa, and the tropical emissions are not well constrained in our inversions. Parker et al. (2020) also reported a negative XCH_4 bias (-6.55 ppb) using the TM5 model

and posterior estimates deduced from a surface-based inversion. This bias was also mostly located in the tropics and northern mid-latitudes. Saunois et al. (2020) already mentioned that large differences between emissions from GOSAT-based and surface-based inversions occurred in the tropical regions, as satellite data provide stronger constraints on fluxes in tropical regions than surface data, due to a much larger spatial coverage. Ostler et al. (2016) also reported that model errors in simulating stratospheric CH₄ mole fractions contributed significantly to the XCH₄ bias.

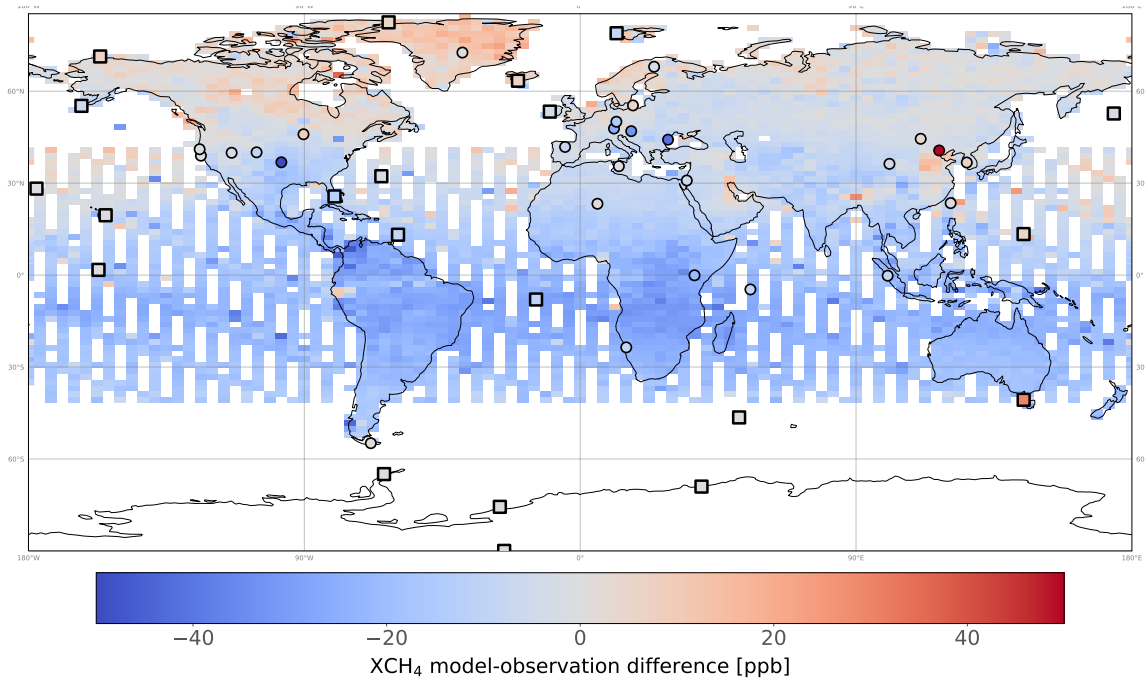


FIGURE VIII.5 – XCH₄ mean posterior model-observation differences averaged over 2010 and gridded at the model resolution. Model outputs are obtained using the posterior estimates of INV_REF and applying the averaging kernels provided by the University of Leicester. Model-observation differences at assimilated surface stations are also displayed for comparison. Only the stations that provides at least one observation for each month of the year 2010 are displayed to avoid any seasonal influence.

3.3.4 Posterior-prior emission differences

Global emissions are estimated by INV_REF at 589.9 TgCH₄·yr⁻¹ when averaged over the 2002-2014 period, larger than prior estimates by 27.8 TgCH₄·yr⁻¹ (see Fig. VIII.7, page 151). This change mainly arises from an increase in Asia (+14.6 TgCH₄·yr⁻¹), Central and South America (+6.2 TgCH₄·yr⁻¹) and Africa (+3.1 TgCH₄·yr⁻¹). About 50 % and 25 % of the increase in Asia is due to the AGW and FFG categories, respectively, suggesting that the estimates in EDGARv4.3.2 are slightly underestimated in these regions. However, global emissions estimated by inverse modelling are strongly dependent on the chemical loss prescribed in the CTM. OH is responsible for most of this loss and therefore the prescribed OH field greatly influences the results of the inversion. Zhao et al. (2020b) showed that a 1×10^5 molec·cm⁻³ increase in prescribed OH concentrations leads to an increase CH₄ global posterior emissions by 40 TgCH₄·yr⁻¹. Our estimates lie well within the large range of inversion-based global emissions estimates of Zhao et al. (2020b) (518-757 TgCH₄·yr⁻¹) using 10 different OH fields derived from the CCM1 experiment. Our work aims to explain the post-2007 CH₄ renewed growth, thus estimating the global CH₄ emissions is beyond our scope and could not be performed with only one OH field. We are more interested in the emission trends of individual CH₄ emission categories and their contributions to total emissions. The influence of OH IAV is therefore more important for our study and is further discussed in Sect. 3.3.9 by using the dedicated inversions.

The posterior global distribution of emissions across the individual categories is slightly different from the prior one (see Fig. VIII.6). Posterior-prior emission differences averaged over 2002-2014 are larger for WET (+6.5 %) than for AGW (+3.7 %), FFG (+5.9 %) or BB (+4.6 %). The increase in WET emissions is mainly located in the Amazon basin (43 %) and is responsible for a small shift in the WET contribution to the total emissions (from 32.1 % to 32.6 %), offset by a similar reduction in the AGW contribution (from 37.9 % to 37.4 %).

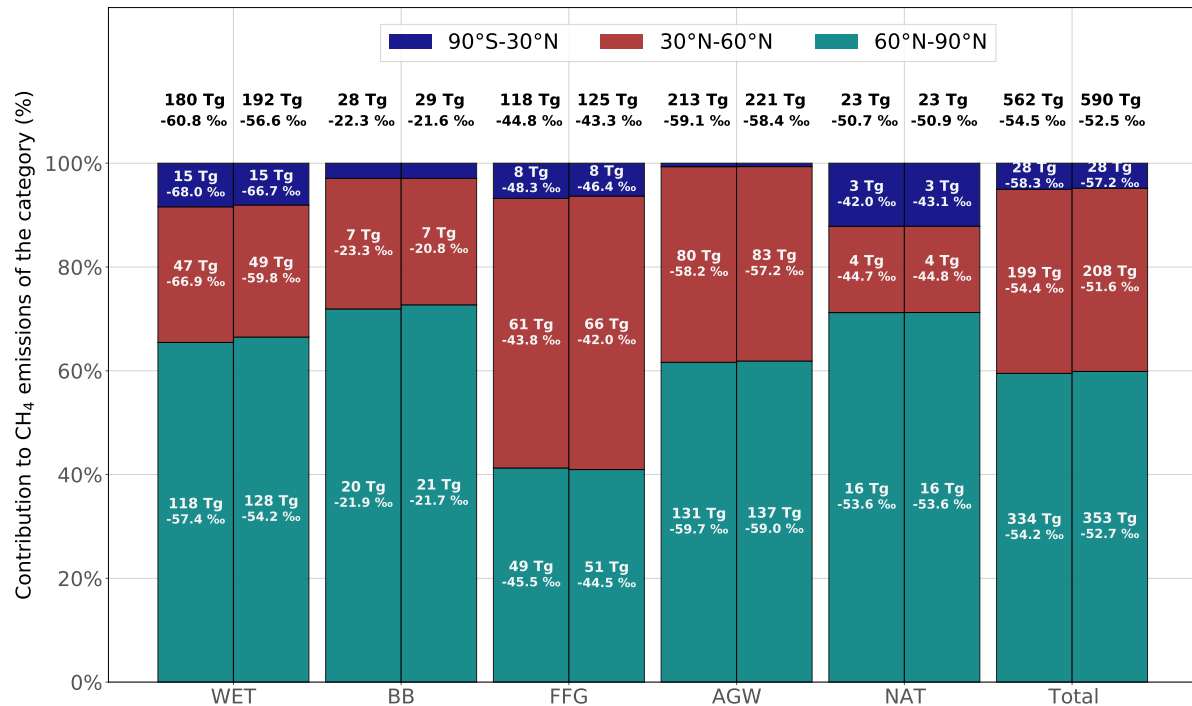


FIGURE VIII.6 – Prior and posterior contributions from tropics (90°S-30°N), northern mid-latitudes (30°N-60°N) and high-latitudes (60°N-90°N) to the CH₄ emissions of WET, BB, FFG and AGW categories and total emissions. Emissions and source signatures for each region and category are given in the associated bars. The total emissions and global source signatures for each category is given on top of each bar.

3.3.5 Posterior-prior source signature differences

The inversion system shifts the global source signature considerably upward from -54.5 ‰ to -52.5 ‰ (see Fig. VIII.6). The latter value is highly constrained by the fractionation values and the concentrations of radicals (OH, Cl and O¹D) prescribed in the CTM. The global source signature is higher (less negative) compared to other estimates (Sherwood et al., 2017; Rigby et al., 2017; Schaefer et al., 2016), mainly because we chose to prescribe Cl concentrations and an OH fractionation value that are at the very low end of the existing ranges. Our Cl concentrations are taken from recent estimates (Wang et al., 2021) that suggests the Cl sink accounts for only 0.8 % of the total CH₄ oxidation, much lower than other estimates used in the literature (1.8-5 %; Allan et al., 2007; Sherwen et al., 2016; Hossaini et al., 2016). Each additional percent of oxidation by the prescribed Cl sink would approximately lead to a global source signature lower by ~ 0.5 ‰ (Thanwerdas et al., 2021b; Strode et al., 2020). Using other recent estimates of Cl tropospheric concentrations, our posterior global source signature would therefore range between -54.5 ‰ and -52.5 ‰. In addition, the fractionation value prescribed for the OH sink (1.0039; Saueressig et al., 2001) is lower than another estimate also used in some inversion studies (1.0054; Cantrell et al., 1990). Using the latter value would shift the global signature downward by another ~ 1.5 ‰. However, we adopted the value of Saueressig et al. (2001) as they indicate that this data is of considerably higher experimental precision and reproducibility than previous studies, in particular

Cantrell et al. (1990).

The posterior global WET signature is considerably higher (-56.6 ‰) than the prior estimate (-60.8 ‰) (see Fig. VIII.6). This global shift mainly arises from upward regional source signature shifts in the tropics ($+3.2$ ‰) and in the northern mid-latitudes ($+7.1$ ‰), together contributing to 97 % of the posterior-prior global WET isotopic signature difference. The remaining contribution is due to an increase in the contribution from tropical WET emissions. The latitudinal gradient of WET signatures (Feinberg et al., 2018; Ganesan et al., 2018) between northern mid- and high-latitudes is therefore amplified by the inversion system. AGW, BB and FFG source signatures are also shifted upward by 0.7, 0.7 and 1.3 ‰ but contribute less than the WET source signature shift to the global shift.

3.3.6 Posterior regional CH₄ emissions trends

Between the 2002-2007 and 2007-2014 periods, global posterior emissions show a net increase of $24.0 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ (see Fig. VIII.7, page 151). It occurred in most of the regions, besides Europe ($-1.8 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), Canada ($-0.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and Oceania ($-0.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$). China, South Asia (mainly India), Temperate Asia, South-East Asia and Africa accounted for 40, 18, 18, 10 and 9 % of the associated positive increase ($+26.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), respectively. These results are consistent with prior information that estimated a rise of $27.5 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$. The large contribution from China to the global increase since 2002 agrees well with the regional estimate (40 %) from Thompson et al. (2015). We also estimate that Central and South America did not contribute to the renewed growth, in contrast with Chandra et al. (2021) that suggests a large contribution from Brazil (11.5 %) in the global emission increase. In this region, we find that the increases in AGW emissions ($+1.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and FFG emissions ($+0.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) were compensated for by decreases in WET emissions ($-0.8 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and BB emissions ($-0.8 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$).

Global AGW emissions increased by $14.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ between 2002-2007 and 2007-2014. Europe is the only region where these emissions substantially decreased ($-1.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$). 80 % of the net AGW increase occurred in Asia, and the rest in Africa and South America. FFG emissions increased by $14.9 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$, with 50 % of this increase taking place in China. These emissions notably decreased in Africa ($-0.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), Europe ($-0.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and Canada ($-0.1 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$). By contrast, WET emissions decreased by $2.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$, with ~ 71 % of the net decrease located in Central and South America (33 %), Canada (25 %) and Africa (13 %). BB emissions also decreased by $2.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$, mainly in South-East Asia (55 % of the net decrease) and South America (24 %). Note the analysis period does not include the 2015 El Niño event.

Our results therefore suggest that the post-2007 CH₄ renewed growth (until 2014) was equally and mainly driven by increases in AGW (49 %) and FFG (51 %) global emissions. The decreases in WET and BB global emissions as well as the increase in OH global concentrations partially balanced this renewed growth. These findings are in partial agreement with recent studies (Chandra et al., 2021; Jackson et al., 2020; Thompson et al., 2018; Saunio et al., 2017), although only Jackson et al. (2020) explained the renewed growth with equal contributions from the AGW and FFG categories. The small decrease in BB emissions is consistent with other estimates (Thompson et al., 2018; Worden et al., 2017) but the decrease in WET emissions do not agree with recent findings that suggest either a constant or a positive trend (Chandra et al., 2021; Zhang et al., 2018; McNorton et al., 2018; Poulter et al., 2017; Bader et al., 2017). However, the WET emissions anomaly caused by the 1998-2000 ENSO phase is found to persist until 2004 rather than 2002 as suggested by Zhang et al. (2018) and therefore influence the variation we calculate. Between 2004-2007 and 2007-2014, we find an increase by $0.3 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ in global wetlands emissions, slightly more consistent with the studies mentioned before.

3.3.7 The global source isotopic signature shift

We find that the posterior flux-weighted global $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ decreased from -52.1 ‰ in 2002 to -53.1 ‰ in 2010 and then increased up to -52.5 ‰ in 2012-2014. Between 2007 and 2010, the

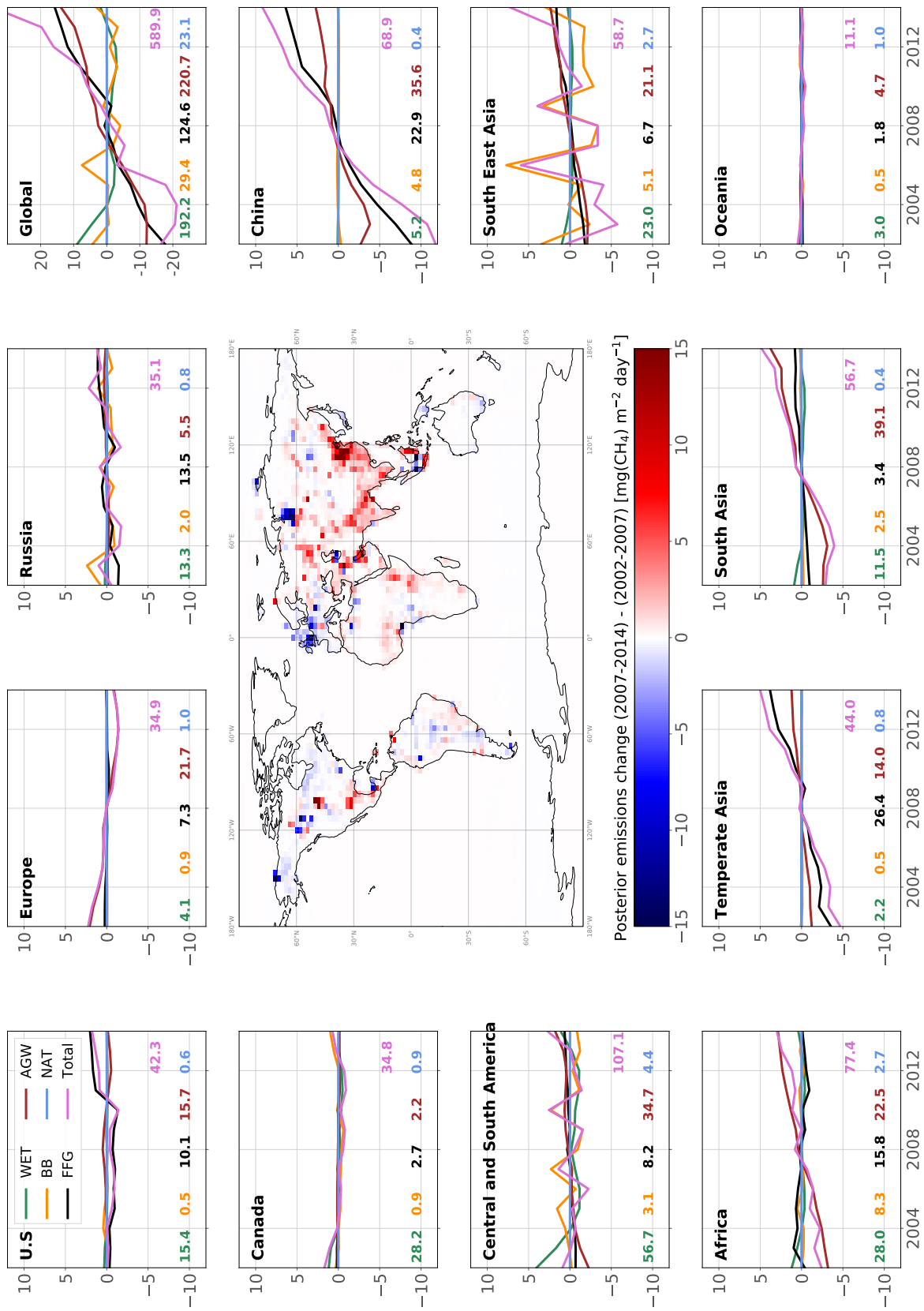


FIGURE VIII.7 – Map of posterior emissions change from INV_REF between 2002-2007 and 2007-2014 (center panel) and time-series of posterior emission estimates from INV_REF for multiple regions and all categories (panels around the map). For each panel, time-series are variations around a 2002-2014 mean value. For each category of each region, the associated mean value is displayed in the same color as the solid line. Units of variations and means are $\text{TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$.

decrease was fast (-0.2 ‰ yr^{-1}), contributing to the similar trend that appears in the observed globally-averaged $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. The following increase of source signature lead to a reduction in the decrease rate of the associated atmospheric signal. The global signature is the result of an aggregation of all regional signatures. Between 2002-2007 and 2007-2014, all regional isotopic signatures were shifted downward (about -0.5 ‰ over the globe), besides China ($+0.6 \text{ ‰}$). This is mainly explained by an increase in emissions from ^{13}C -depleted sources in most of the regions but also a decrease in emissions from ^{13}C -enriched sources and a decrease in AGW and FFG source signatures.

If $\bar{\delta}$ is the flux-weighted globally-averaged $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$, we can obtain its first-order value by using the equation below :

$$\bar{\delta} = \sum_{i=1}^N (\delta_i \times \frac{f_i}{F}) \quad (\text{VIII.6})$$

f_i denotes the emissions from a specific category, N the number of categories (five here), $F = \sum_{i=1}^N f_i$ the total emissions and $r_i = \frac{f_i}{F}$ the contributions from each category. A small variation of the global signature, $d\bar{\delta}$, can be calculated using the derivatives $d\delta_i$ and df_i :

$$d\bar{\delta} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \bar{\delta}}{\partial \delta_i} \times d\delta_i \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \bar{\delta}}{\partial f_i} \times df_i \right) \quad (\text{VIII.7})$$

with

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{\delta}}{\partial \delta_i} = \frac{f_i}{F} \\ \frac{\partial \bar{\delta}}{\partial f_i} = \delta_i \times \frac{(1 - r_i)}{F} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left(\delta_j \times \frac{f_j}{F^2} \right) \end{cases} \quad (\text{VIII.8})$$

Using this simplified linear relationship, we find that the 0.34 ‰ decrease in $\bar{\delta}$ (see Fig. VIII.8, page 153) between 2002-2007 and 2007-2014 was due to :

1. a decrease in AGW global source signature (resulting in a shift in $\bar{\delta}$ by -0.22 ‰)
2. a small decrease in BB emissions (resulting in a shift by -0.15 ‰)
3. a large increase in AGW emissions (resulting in a shift by -0.14 ‰)
4. a decrease in FFG isotopic signature (resulting in a shift by -0.09 ‰).

This decrease is also partially offset by :

5. a large increase in FFG emissions (resulting in a shift by $+0.24 \text{ ‰}$)
6. a small decrease in wetlands emissions (resulting in a shift by $+0.02 \text{ ‰}$)

3.3.8 Sensitivity to the isotopic constraint

INV_REF and INV_CH4 have similar results (Table VIII.4, page 154). Global emissions estimated by INV_CH4 are only $0.3 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ lower on average over the 2002-2014 period. Tropical emissions are increased compared to INV_REF and the contribution from tropical emissions to total emissions is shifted from 59.8% to 60.3% ($+2.5 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), mainly due to an increase in WET tropical emissions ($+1.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) offset by decreases in the northern mid-latitudes ($-1.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and high-latitudes ($-0.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$). WET emissions increase by $1.1 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ in INV_CH4 between 2002-2007 and 2007-2014, instead of decreasing in INV_REF. The increases in AGW, FFG and WET emissions contribute 50% , 47% and 3% to the post-2007 renewed growth, respectively, and are therefore slightly different

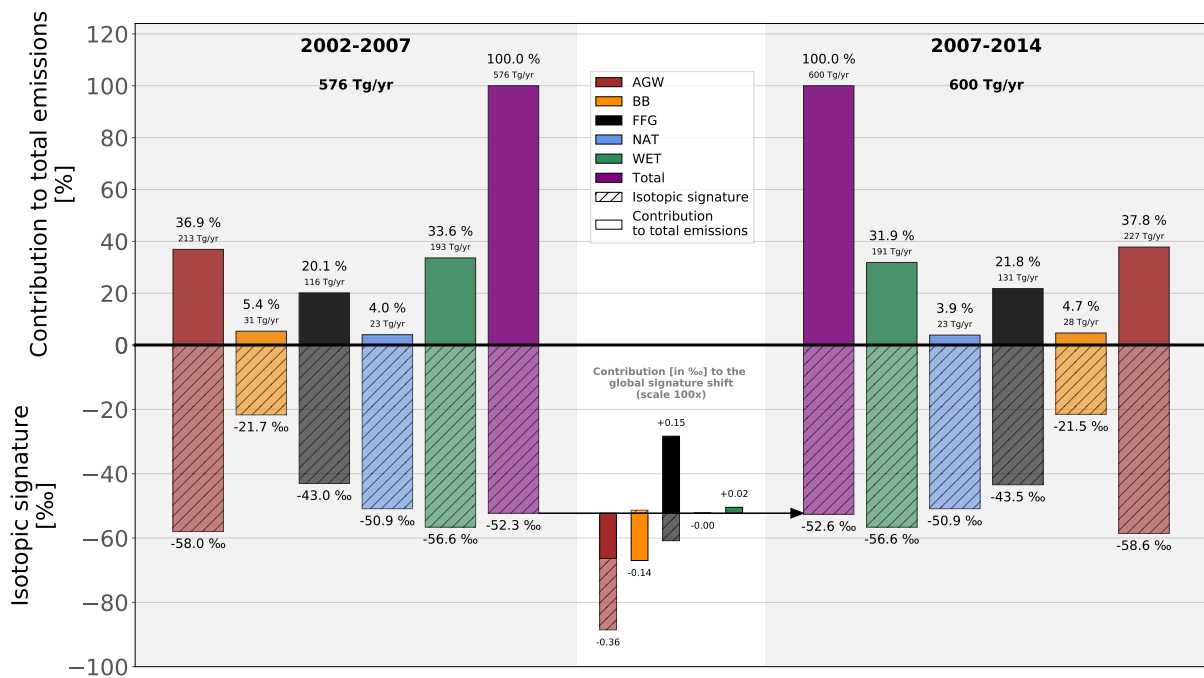


FIGURE VIII.8 – Contribution from CH_4 emissions and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source isotopic signatures changes to the global source signature shift between 2002-2007 (left side) and 2007-2014 (right side) in INV_REF. The upper part of the figure shows the contributions from the individual emission categories to total emissions. Associated bars are non-transparent and non-hashed. Percentages and emissions are displayed on top of the bars. The lower part of the figure shows the isotopic signatures of each category. Associated bars are slightly transparent and hashed. The lower center with a white background shows the contributions from emissions (non-transparent and non-hashed) and source isotopic signatures (slightly transparent and hashed) changes to the total source signature shift (-0.34 ‰) between the two periods. This part is magnified ($\times 100$) for clarity. Results from the other sensitivity inversions are given in Table VIII.4

from the results of INV_REF. To summarize, withdrawing the isotopic constraint increases slightly the contribution from tropical emissions to global emissions, removes a very small contribution from WET emissions to the post-2007 renewed growth and slightly changes the contributions from emissions increases to the post-2007 renewed growth.

By contrast, using the isotopic constraint but assuming no uncertainties in the prior source isotopic signatures (therefore freezing the values) in INV_LOCKED, have a very large influence on the results (see Fig. VIII.9, page 155 and Table VIII.4, page 154). The difference in total emissions between INV_LOCKED and INV_REF is only $0.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$ whereas the individual contributions from each emissions category are radically changed. On average over the 2002-2014 period, FFG emissions are increased by 24 % mainly due to large relative increases in China and Middle-East (+30-50 %). WET emissions located in boreal regions and in South America are decreased by around 30 % whereas WET emissions from Central Africa are slightly increased, leading to a global WET emissions decrease by 14 %. Finally, BB emissions are largely increased by 41 % and AGW emissions are slightly decreased by 7 %, with globally-uniform changes. This inversion explains the renewed growth with contributions from FFG (46 %), AGW (37 %) and WET (17 %). WET emissions therefore actively participate to the post-2007 growth in INV_LOCKED, as opposed to the WET emissions estimates from INV_REF. The FFG, AGW and WET emissions increases are however offset by a large decrease in BB emissions, nearly three times larger than in the other inversions. BB emissions peaks in 2006 and 2009 are also radically amplified in INV_LOCKED. In addition, the global signature shift between 2002-2007 and 2007-2014 is consistent with the other inversions (apart from INV_TURNER).

TABLE VIII.4 – Changes in emissions and isotopic signatures between 2002-2007 and 2007-2014 for each category and each sensitivity inversions (upper values) and contributions from emissions and isotopic signatures changes to the global source signature shift between 2002-2007 and 2007-2014 for each category and each sensitivity inversions.

	Total		AGW		FFG		WET		BB	
	Emi.	Sign.	Emi.	Sign.	Emi.	Sign.	Emi.	Sign.	Emi.	Sign.
Inversions	Change in emissions (in TgCH₄·yr⁻¹) and signatures (in ‰) between 2002-2007 and 2007-2014									
PRIOR INV_REF	27.5	0.09	14.6	-0.07	14.8	0.48	0.0	0.00	-2.0	0.04
INV_REF	24.0	-0.34	14.2	-0.60	14.9	-0.42	-2.4	0.00	-2.8	0.18
INV_DD	22.7	-0.32	13.9	-0.60	14.7	-0.34	-3.0	-0.00	-2.9	0.16
INV_CH4	28.6	/	15.3	/	14.5	/	1.1	/	-2.3	/
INV_FLATOH	17.5	-0.35	12.2	-0.61	12.8	-0.44	-4.8	-0.02	-2.7	0.17
INV_TURNER	-8.9	-0.50	4.6	-0.67	5.5	-0.74	-15.4	-0.15	-3.6	0.17
INV_LOCKED	27.1	-0.36	13.6	-0.08	17.1	0.53	6.2	-0.01	-9.8	0.07
Inversions	Change in $\bar{\delta}$ resulting from the change in emissions or source signature of a specific category									
PRIOR INV_REF	/	0.09	-0.12	-0.02	0.26	0.10	0.00	0.00	-0.12	0.00
INV_REF	/	-0.34	-0.14	-0.22	0.24	-0.09	0.02	0.00	-0.15	0.01
INV_DD	/	-0.32	-0.14	-0.22	0.24	-0.07	0.02	0.00	-0.16	0.01
INV_FLATOH	/	-0.35	-0.12	-0.23	0.21	-0.09	0.04	-0.01	-0.15	0.01
INV_TURNER	/	-0.50	-0.05	-0.25	0.09	-0.15	0.10	-0.05	-0.19	0.01
INV_LOCKED	/	-0.36	-0.16	-0.03	0.24	0.13	-0.08	0.00	-0.50	0.01

Assimilating $\delta D(CH_4)$ observations and optimizing $\delta D(CH_4)_{source}$ source signatures in INV_DD have little influence on the posterior emission estimates (Table VIII.4). The global emissions are only 0.5 TgCH₄·yr⁻¹ higher on average over the 2002-2014 period and the emissions from individual categories are different from those of INV_REF by less than 0.3 TgCH₄·yr⁻¹. The contributions from individual emission categories to total emissions are therefore not modified. Furthermore, AGW and FFG contribute 49 % and 51 % to the post-2007 renewed growth, as in INV_REF. The largest difference is a positive shift of the BB posterior source signature by +0.5 ‰ compared to that of INV_REF. Assimilating $\delta D(CH_4)$ appears to be unable to bring any significant additional constraint to the CH₄ budget estimate with the current network that provides much less $\delta D(CH_4)$ observations than $\delta^{13}C(CH_4)$ observations. Also, the additional constraint might be too weak due to an overestimation of the prescribed uncertainties in $\delta D(CH_4)_{source}$ isotopic signatures. As including $\delta D(CH_4)$ in the inversion double the computational burden compared to INV_REF, we suggest not to use $\delta D(CH_4)$ in our system until more observations become available.

3.3.9 Sensitivity to the OH IAV

INV_FLATOH and INV_REF show very similar results (Table VIII.4). The main difference is that INV_FLATOH infers a smaller increase in total emissions (+17.5 TgCH₄·yr⁻¹) between 2002-2007 and 2007-2014 than in INV_REF. As a smaller sink is prescribed in INV_FLATOH compared to INV_REF, the increase in total emissions required to fit the observations of CH₄ mole fractions is also smaller. The contributions from each emission categories to total emissions are little affected (± 0.2 %). The contributions from AGW and FFG emissions to the total emissions increase between the two periods

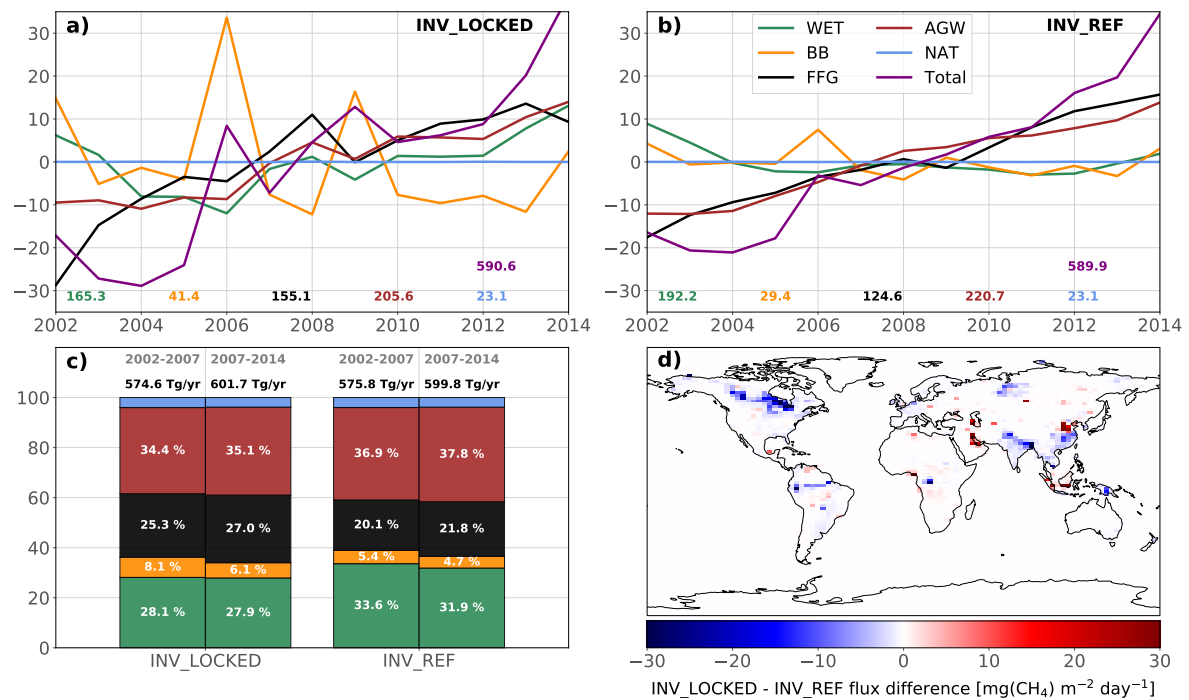


FIGURE VIII.9 – Comparison between INV_REF and INV_LOCKED results. Upper panels show the time-series of emissions estimated by INV_REF (panel a) and INV_LOCKED (panel b). Lower panels show the contributions from each emissions category to total emissions for 2002-2007 and 2007-2014 (panel c) and a map of the posterior total emissions differences between INV_LOCKED and INV_REF averaged over the 2002-2014 period.

are exactly the same as in INV_REF. In addition, as the inter-hemispheric OH ratio is not modified, the contributions from tropics, mid- and high-latitudes is identical for each emissions category. Overall, the differences between INV_REF and INV_FLAT are negligible and do not affect the conclusions deduced from the INV_REF results.

INV_TURNER infers a decline by 1.6 % in global emissions between 2002-2007 and 2007-2014 (Table VIII.4, page 154), mainly driven by a large decrease in WET emissions ($-15.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and a slightly larger decrease in BB emissions ($-3.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) than in INV_REF. With this prescribed OH IAV, the post-2007 is therefore entirely caused by a large decline in the global OH sink between the two periods. Changes in AGW and FFG emissions in INV_TURNER are still positive but 2-3 times smaller than in INV_REF. Furthermore, the change in the global source signature is increased (-0.50 ‰) compared to INV_REF (-0.34 ‰). The decline in the OH sink between the two periods affects the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ atmospheric signal in two opposite ways :

1. If the OH sink is the only sink, a decline in OH concentrations has no effect on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ in the long term (several decades). However, in the short term (a decade), as OH concentrations decrease, $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ atmospheric lifetimes increase. Due to the fractionation effect, there is a time lag between increases in $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ mole fractions. $^{12}\text{CH}_4$ accumulates faster than $^{13}\text{CH}_4$, leading to a decrease in $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$.
2. The total fractionation effect in the atmosphere is the result of an average of all fractionation effects associated to the different sinks (OH, O^1D , Cl, soils) weighted by their contribution to the total sink. Therefore, if the OH sink is reduced, the contribution from the other sinks (with larger fractionation effects) increase. Consequently, the total fractionation effect is also increased and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values are shifted upward.

The $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ downward shift induced by the first mechanism appears smaller than the upward shift

induced by the second mechanism, resulting in a net upward shift. Therefore, the INV_TURNER infers a more depleted source signature than INV_REF to offset this net upward shift. In the inversion, such a shift is mainly obtained by lowering the isotopic signatures of AGW, FFG and WET sources. Also, the changes in isotopic signatures are almost identical for AGW but much larger for FFG and WET. The negative OH trend has been obtained by Rigby et al. (2017) and Turner et al. (2017) with box modelling. However, Naus et al. (2019) suggested that box modelling is not able to properly represent inter-hemispheric transport, stratospheric loss and source/sink spatial distributions. They found a positive OH trend over the 1994–2015 period with a 3-D model, more consistent with the IAV of our OH-INCA field. Other studies agree with Naus et al. (2019) in finding a small or positive IAV for the recent years (Montzka et al., 2011; Lelieveld et al., 2016; Nicely et al., 2018). Therefore, the results from INV_TURNER inversion seem rather unlikely.

3.4 Conclusion

We use variational inversion modelling with the 3-D CTM LMDz-SACS to investigate the drivers of the post-2007 renewed growth. We assimilate CH_4 , $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ atmospheric observations, and optimize both fluxes and source isotopic signatures of five independent emission categories at model resolution. With multiple setups, we investigate the influence of isotopic constraints and OH IAV on our results.

Most of our inversions find the post-2007 renewed growth was caused, with equal contributions (51–49 %), by large increases in FFG and AGW emissions between 2002–2007 and 2007–2014. These were partially balanced by small decreases in WET and BB emissions and a small OH increase during this period. Additional isotopic constraints, i.e., assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations, has almost no influence on the posterior emissions estimates when the large uncertainties in source signatures are taken into account in the inversion. However, the source signatures are modified in order to fit the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations. For example, WET source signatures are greatly shifted upward in the tropics and the northern mid-latitudes. This result might be very dependent on the prescribed Cl concentrations, especially in the troposphere, and we decided to use the most recent and consistent Cl concentrations estimates to minimize the associated error. Our findings also reveal that the global downward shift $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ between 2002–2004 and 2007–2014 was caused by an increase in ^{13}C -enriched AGW emissions and a decrease in ^{13}C -depleted BB emissions but also by decreases in AGW and FFG source signatures. For example, a small change compared to uncertainties in AGW source signatures (-0.6 ‰) between the two periods results in a -0.24 ‰ downward shift of the global source signature in the reference inversion.

If the isotopic signatures $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ are considered to be perfectly known, i.e., without uncertainties, the distribution of total emissions among the five emission categories is radically modified by the inversion. FFG and BB emissions are increased and AGW and WET emissions are decreased. In addition, WET emissions are found to contribute (13 %) to the post-2007 renewed growth with AGW (37 %) and FFG (46 %) emissions. In this case, FFG and BB emissions still lie within the uncertainty range suggested by Saunio et al. (2020) and therefore we cannot invalidate these results. It shows that a reduction of uncertainties in source signatures could help to provide more accurate emissions estimates.

Also, we prescribed uncertainties in the reference inversion in source signatures that might be slightly overestimated. A more robust estimate of current regional uncertainties is necessary before running other inversions. However, when the large uncertainties are considered in the reference scenario, the posterior estimates of source signatures $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ still lie within the ranges of source signatures estimated by recent studies. It also shows that finding a set of consistent source signatures that can reconcile prior information with atmospheric isotopic observations is possible.

OH IAV has also an influence on the results when a negative trend consistent with the IAV inferred by Turner et al. (2017) is applied. In this case, the post-2007 renewed growth is entirely caused by the decline in OH concentrations and AGW and FFG emissions only slightly increase over the 2002–2014

period. As recent findings suggest that such a decrease in OH concentrations is unlikely, the results from other inversions should be preferentially considered.

Our methods to prescribe error statistics in the matrix \mathbf{B} have obviously room for improvement, even with the limited amount of data available at the present time. As this new inversion system (with isotopic constraint) is used over such a long time period for the first time, methods are deliberately simplified in order to provide a background for future inversions and improvements. Also, the main drawback of this inversion system is the associated computational burden. The reference inversion necessitated about 4 months to reach the convergence criteria. At present, it is easy to run multiple sensitivity inversions when the inversions start at the same time but changing a parameter or fixing a mistake can result in a huge additional amount of time dedicated to a study. Future developments will focus on implementing the parallelization methods of [Chevallier \(2013\)](#) in order to drastically reduce the computational burden without affecting the results.

Despite this, our system benefit from the advantages of both 3-D modelling and variational inversion methods, and also includes the optimization of the source isotopic signatures. To our knowledge, such system is unique and allowed us to reconcile emissions and source signatures while considering the large uncertainties in the isotopic signatures. More developments are necessary to improve the robustness of the estimates and the relevance of such a system but we think that this study represents a big step towards a better quantification of the CH₄ emissions and the CH₄ budget.

4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, la généralisation de la contrainte isotopique à d'autres signaux isotopiques, tels que le $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, a été détaillée. Cette généralisation permet maintenant au système d'inversion CIF-LMDz-SACS d'assimiler conjointement, dans la même inversion, des observations de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ainsi que d'optimiser leurs signatures isotopiques de source respectives.

Le nouveau système d'inversion a ensuite été utilisé afin d'expliquer l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH₄ qui est survenue en 2007, après une stabilisation entre 1999 et 2006. Cette étude a montré que cette augmentation avait été principalement causée par une augmentation des émissions associées 1) aux énergies fossiles et 2) à l'agriculture et aux déchets. La contrainte isotopique, en prenant en compte les larges incertitudes sur les signatures de sources $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$, n'a pas modifié ces conclusions. Ceci suggère soit que 1) ces incertitudes sont trop grandes pour apporter une quelconque contrainte au problème inverse soit que 2) nous avons surestimé ces incertitudes dans nos méthodes. Même si l'étude effectuée apporte des éléments de réponse à la question scientifique posée au début de ce chapitre, il apparaît nécessaire d'effectuer des travaux supplémentaires en essayant de mieux quantifier ces incertitudes, notamment à l'échelle régionale. Nous discutons de possibles améliorations de nos méthodes dans les perspectives de cette thèse (chapitre IV).

L'étude a aussi montré que prendre en compte ou non les incertitudes sur ces signatures de source modifient radicalement les résultats et notamment les répartitions des émissions totales entre les différentes catégories d'émissions. Si les larges incertitudes sur $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ sont prises en compte, le système a tendance à optimiser les signatures isotopiques de sources plutôt que les émissions pour augmenter l'accord entre les observations et les simulations de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Si aucune incertitude sur ces signatures isotopiques n'est considérée dans l'inversion, les émissions de CH₄ associées aux différentes catégories sont principalement modifiées, ce qui permet de mettre en cohérence les contributions a priori des différentes catégories d'émissions avec les observations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

Le nouveau système d'inversion permet de résoudre des problèmes inverses avec contrainte isotopique en utilisant les avantages de la méthode d'inversion variationnelle (optimisation à la résolution du modèle, utilisation d'une quantité massive de données) et d'un CTM 3-D tout en prenant en compte les incertitudes sur les signatures isotopiques de sources. Cette étude constitue une première étape dans l'utilisation de ce nouveau système d'inversion pour répondre à des questions scientifiques pertinentes. Même si des

améliorations dans les méthodes sont à prévoir pour augmenter la pertinence des conclusions, la qualité et l'utilité de ce nouveau système ont été démontrées.

Quatrième partie

Conclusions et perspectives



Conclusion

Le présent travail de thèse s'inscrit dans un cadre général de compréhension du cycle biogéochimique du CH_4 et de quantification du bilan mondial de CH_4 . En effet, les contributions des différentes catégories d'émissions aux émissions totales de CH_4 sont encore très incertaines et l'utilisation d'observations de concentrations atmosphériques de CH_4 dans le cadre de l'inversion atmosphérique ne permet pas de bien différencier ces catégories d'émissions entre elles, en particulier si les sources sont co-localisées. Pour réduire les incertitudes et apporter de nouvelles contraintes permettant de séparer ces catégories d'émissions, des observations des signaux isotopiques du CH_4 peuvent être assimilées dans les inversions en plus des concentrations atmosphériques de CH_4 . Cependant, le développement d'un système d'inversion, en particulier avec la méthode d'inversion variationnelle qui présente beaucoup d'avantages, est complexe et a fait l'objet du présent travail de thèse.

Ce travail s'est scindé en trois parties. La première a décrit l'amélioration du module de chimie SACS afin de pouvoir simuler les signaux isotopiques du CH_4 avec LMDz-SACS et de prendre en compte le puits de CH_4 par Cl dans ces simulations. La deuxième a détaillé le développement du nouveau système d'inversion capable d'assimiler les observations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Enfin, la dernière partie a étudié les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH_4 depuis 2007. Ces trois parties et les études associées ont permis de répondre aux trois questions scientifiques qui avaient été posées en introduction, dans le chapitre III.

Question n°1 : *Quelle influence ont les concentrations de Cl sur la simulation de CH_4 , de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et sur le bilan de CH_4 estimé par inversion atmosphérique ?*

Répondre à cette question a nécessité de généraliser le module de chimie SACS et de rendre le schéma chimique des simulations réalisées avec LMDz-SACS entièrement personnalisable par l'utilisateur. Une fois les développements nécessaires effectués, plusieurs champs de concentrations de Cl utilisés dans la littérature ont été comparés afin de quantifier l'influence des concentrations troposphériques et stratosphériques de Cl sur les concentrations de CH_4 et sur son signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. En particulier, l'influence du choix de champ de concentrations de Cl sur le résultat d'inversions réalisées avec la contrainte isotopique a été analysée avec un modèle mathématique simplifié. Cette étude a révélé que les concentrations de Cl prescrites ont peu d'influence sur les concentrations simulées de CH_4 , dans la mesure où elles restent cohérentes avec les contraintes suggérées dans des études précédentes. Cependant, nos résultats ont montré que l'influence sur le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ est considérable et pourrait largement influencer la signature isotopique moyenne des émissions totales de CH_4 déduites d'une inversion avec contrainte isotopique. Cela pourrait notamment résulter en une modification importante des distributions des émissions totales de CH_4 entre les différentes catégories d'émissions et/ou des ajus-

tements des signatures isotopiques associées aux catégories d'émissions, si ces signatures sont optimisées par le système.

Question n°2 : *Comment implémenter la contrainte isotopique dans le système d'inversion CIF-LMDz-SACS et quels sont les paramètres de configuration susceptibles d'influencer les résultats d'une inversion utilisant une telle contrainte ?*

Cette question a nécessité de nombreux développements pour améliorer le système d'inversion CIF-LMDz-SACS et lui donner la capacité d'assimiler les observations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ et d'inclure les signatures isotopiques dans le vecteur de contrôle de l'inversion. Nous avons décrit l'implémentation des codes direct, tangent-linéaire et adjoint permettant cela et avons effectué plusieurs tests validant cette implémentation. Le nouveau système a ensuite été utilisé pour réaliser des inversions avec ou sans contrainte isotopique afin de quantifier la sensibilité du système à de nombreux paramètres de configurations. Il a été ainsi déterminé que certains paramètres ont une influence sur le nombre d'itérations nécessaires à la convergence de l'inversion. D'autres paramètres influencent les estimations des émissions de CH_4 . En particulier, les estimations des émissions réalisées avec contrainte isotopique et en optimisant les signatures isotopiques des sources ont montré de légères différences avec les estimations faites sans contrainte isotopique, affectant ainsi la distribution des émissions totales entre les différentes catégories. Avec des signatures isotopiques de sources supposées parfaitement connues (donc sans prescrire d'incertitudes), ces différences ont été multipliées par un facteur 3-4, soulignant l'importance de disposer des meilleurs estimations a priori des signatures de sources en plus de celles des émissions elles-mêmes.

Question n°3 : *La contrainte isotopique est-elle pertinente pour expliquer les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH_4 après 2007 et la décroissance associée du signal isotopique atmosphérique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$?*

Finalement, ce nouveau système d'inversion a été utilisé afin de réaliser des inversions sur de longues périodes temporelles afin d'expliquer les causes de l'augmentation des concentrations atmosphériques de CH_4 survenue après 2007. La contrainte isotopique a été utilisée dans la plupart de ces inversions afin d'estimer sa capacité à distinguer les catégories d'émissions de CH_4 entre elles. L'étude a permis de montrer une divergence nette de résultats entre une inversion utilisant la contrainte isotopique mais prenant en compte les grandes incertitudes sur les signatures isotopiques des différentes catégories et une inversion utilisant la contrainte isotopique mais supposant certaines les estimations a priori des signatures isotopiques. Dans le premier cas, il a été montré que l'augmentation des concentrations après 2007 était due principalement à une augmentation importante des émissions de 1) l'agriculture et des déchets et 2) des énergies fossiles, avec des contributions égales. Dans le deuxième cas, la contribution à cette augmentation provenant des émissions de l'agriculture et des déchets a été diminuée et compensée par une augmentation des émissions des zones humides. Plus important encore, dans le deuxième cas, la distribution des émissions totales de CH_4 entre les différentes catégories a été radicalement modifiée, soulignant une fois de plus l'influence des signatures isotopiques de sources sur les résultats des inversions avec contrainte isotopique.



Perspectives

Ces trois études ont permis d'implémenter et d'utiliser le nouveau système avec contrainte isotopique pour apporter de nouvelles contraintes au bilan mondial de CH₄. Ce travail de thèse s'inscrit dans un effort continu pour mieux quantifier les émissions et les puits de CH₄ et repose sur de nombreux développements qui ont été effectués par le passé. De manière similaire, ce travail servira de base à de nouveaux développements qui permettront de réduire encore davantage les incertitudes sur les estimations de sources et de puits de CH₄. Certains développements et études qui nous paraissent pertinents sont présentés ici. Ceux-ci sont hiérarchisés selon un ordre d'importance décroissant. Ainsi, les premiers points m'apparaissent très pertinents à implémenter et/ou étudier sur le court-terme.

Améliorer la quantification des statistiques d'erreur sur la contrainte isotopique

Le système conçu et étudié dans cette thèse utilise la méthode variationnelle pour intégrer la contrainte isotopique à haute résolution tout en optimisant les signatures isotopiques des sources de CH₄. À notre connaissance, c'est le premier système capable de réaliser ce type d'inversion. Du fait de sa nouveauté, de nombreux éléments dans les inversions réalisées avec ce système ont été négligés ou simplifiés. Ce choix s'explique par la nécessité de tester le système dans des cas simples pour commencer et par le manque de temps nécessaire à l'étude rigoureuse de ces éléments.

Les statistiques d'erreur relatives à la contrainte isotopique (matrices de covariance **R** et **B**) font parties de ces éléments. Dans cette thèse, ces statistiques ont été estimées en reprenant les méthodes appliquées dans le passé pour les inversions sans contrainte isotopique. Dans le cas de la matrice **R**, il est probable que ces méthodes n'introduisent aucune approximation grossière susceptible de modifier significativement les résultats. Cependant, dans le cas de la matrice **B**, ces méthodes devraient être améliorées.

Premièrement, les incertitudes régionales sur les estimations a priori des signatures de sources ont été choisies égales en se basant principalement sur les écarts-type fournis par [Sherwood et al. \(2017\)](#) pour chaque catégorie d'émissions. Cependant, les valeurs importantes qu'ils suggèrent sont calculées sur le monde entier, en prenant en compte à la fois la variabilité régionale et locale. Par exemple, pour les zones humides, une valeur de $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ de $-61,5 \pm 5,4 \text{ ‰}$ est suggérée. Une incertitude globale de 10 % a donc été prescrite dans nos inversions. Les signatures des zones humides varient cependant entre les zones boréales (environ -65 ‰) et les zones tropicales (environ -55 ‰), contribuant à l'augmentation de l'écart-type fourni sans toutefois participer à l'incertitude. Une incertitude régionale devrait donc être estimée plus précisément en se basant sur les données fournies dans la base de données de [Sherwood et al. \(2017\)](#) et sur d'autres études portant sur le sujet ([Feinberg et al., 2018](#); [Ganesan et al., 2018](#)). Cette tâche reste toutefois complexe au vu du manque d'informations à disposition.

Deuxièmement, la prescription des corrélations spatiales associées aux erreurs sur les signatures de sources utilise, dans cette thèse, deux méthodes distinctes. Dans le chapitre VII, la même méthode que celle sans contrainte isotopique (voir section 1.4 du chapitre V, page 62) est utilisée avec les mêmes longueurs de corrélation. Dans le chapitre VIII, un seul facteur d'échelle par région est optimisé, augmentant artificiellement la corrélation entre les erreurs sur la région. Les deux méthodes ont été testées sur des périodes de temps et avec des données entrantes très différentes, rendant difficile la comparaison des résultats. Compte tenu du manque d'informations sur ces signatures isotopiques, la deuxième méthode semble toutefois la plus pertinente. Cependant, une étude plus complète de l'influence des corrélations spatiales sur les résultats serait pertinente, en faisant notamment varier les longueurs de corrélations au dessus des continents (Peylin et al., 2005).

Dernier point, mais non des moindres, les corrélations temporelles ont été totalement négligées. Généralement, les études d'inversion à l'échelle globale prescrivent soit des corrélations temporelles nulles, soit utilisent la même méthode que pour les corrélations spatiales (voir section 1.4 du chapitre V, page 62) avec des temps de corrélation dépendant de la fenêtre d'assimilation et des données a priori (Thompson et al., 2015; Cressot et al., 2014; Bergamaschi et al., 2009). Ces corrélations temporelles auraient tendance à lisser l'évolution temporelle des signatures isotopiques de sources et à empêcher une évolution large et plus rapide que le délai de corrélation, ce qui rendrait l'optimisation plus réaliste. Cependant, ce délai de corrélation devrait dépendre de la catégorie, puisque les sources naturelles ont logiquement moins tendance à osciller rapidement car elles dépendent de paramètres naturels (saisons, température...). Les sources anthropiques dépendent de facteurs humains et ont probablement une variabilité temporelle plus intense (changement d'alimentation soudain des ruminants, exploitation d'un bassin ou puits différent de pétrole avec une signature différente...). Le délai de corrélation, si cette méthode est choisie, devra donc être plus faible pour les sources anthropiques que pour les sources naturelles.

Avec notre nouveau système d'inversion, ces nouvelles statistiques d'erreurs permettraient d'obtenir une estimation plus réaliste des signatures isotopiques associées aux différentes catégories d'émissions. Par ailleurs, un échantillonnage des signatures isotopiques temporellement et spatialement plus régulier qu'aujourd'hui permettrait aussi d'obtenir ces statistiques d'erreurs avec des méthodes plus objectives (e.g., Berchet et al., 2013; Chevallier et al., 2006).

Réduire le temps de calcul d'une inversion

Les études réalisées dans le chapitre VII et VIII ont montré que le temps de calcul d'une inversion avec contrainte isotopique simple (i.e., en simulant seulement $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$) était de l'ordre de 1.8 heures CPU par mois simulé pour chaque simulation du processus de minimisation de la fonction coût par l'algorithme MIQN3. Dans le chapitre VII, 6 années était simulées. Une inversion complète (i.e., ~ 50 simulations) réalisée avec 8 CPU nécessitait donc environ 5 semaines de calcul. Pour le chapitre VIII, la fenêtre d'assimilation était de 21 années, entraînant un temps de calcul d'environ 17 semaines, soit près de 4 mois de calcul. Le double de temps était même nécessaire si les observations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ étaient aussi assimilées (i.e., en simulant $^{12}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, $^{13}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_3\text{D}$), soit environ 8 mois. Même s'il a été montré que les observations de $\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$ ne modifiaient que très légèrement les résultats par rapport à une contrainte isotopique simple, un temps de calcul de 4 mois reste extrêmement limitant pour effectuer des études robustes. Recommencer une inversion depuis le début après la découverte d'une erreur peut décourager d'effectuer de nombreux tests de sensibilité. De plus, les serveurs de calcul doivent être utilisés avec parcimonie, autant pour limiter la consommation électrique et l'impact carbone des recherches effectuées que pour respecter le travail des autres équipes.

Des solutions doivent donc être trouvées pour réduire ce temps de calcul tout en profitant des avantages de la méthode variationnelle et de la contrainte isotopique. Dans notre méthode, l'utilisation de plusieurs CPUs permet de répartir entre eux la charge de calcul nécessaire de la résolution des équations mathématiques sur la grille numérique de LMDz-SACS en divisant celle-ci en de multiples sous-espaces. Au-delà de 8-10 CPUs cependant, la réduction marginale du temps de calcul apportée par l'augmentation

du nombre de CPUs utilisé devient nulle. Le principal facteur limitant la durée de l'inversion est donc le caractère séquentiel des simulations directes et adjointes : il est nécessaire d'attendre la simulation complète d'un mois donné pour simuler le mois suivant (ou le moins précédent dans le cas de l'adjoint).

La méthode développée par [Chevallier \(2013\)](#) permet de contourner ce problème en divisant la période d'assimilation en de multiples sous-périodes temporelles qui peuvent être simulées en parallèle. Elle permet donc de diviser le temps de calcul par le nombre de sous-périodes utilisées. Celles-ci doivent cependant se chevaucher pour assurer une période de spin-up. Cette méthode n'a pas été testée avec la contrainte isotopique mais reste la meilleure façon de réduire massivement le temps de calcul. De plus, en considérant la flexibilité du système d'inversion CIF, l'implémentation de cette méthode ne laisse pas apparaître de complexité insurmontable. Ce développement serait un grand pas en avant vers une utilisation systématique de la contrainte isotopique mais aussi des autres contraintes mentionnées plus haut qui nécessiterait l'addition d'autres traceurs dans les espèces simulées par le CTM.

Par ailleurs, un nouveau modèle de transport ayant pour but de remplacer le modèle LMDz sera bientôt (probablement dans les cinq prochaines années) intégré au CIF et utilisé pour réaliser des inversions au LSCE. Ce nouveau modèle, nommé DYNAMICO ([Dubos et al., 2015](#)), devrait permettre d'utiliser plus de CPUs avant d'atteindre une limite de temps de calcul et donc de réduire la durée d'une inversion.

Quantifier rigoureusement les incertitudes postérieures

Dans ces travaux de thèse, les émissions et les signatures isotopiques de plusieurs catégories d'émissions ont été optimisées au sein d'une même inversion. Nous avons considéré que cette optimisation conjointe introduisait une forte non-linéarité dans notre opérateur d'observation. L'algorithme M1QN3, utile pour minimiser une fonction de coût associé à un opérateur d'observation non-linéaire, a donc été choisi pour réaliser les inversions de ces travaux.

Avec la méthode d'inversion variationnelle, les incertitudes postérieures sont fournies en calculant la matrice hessienne de la fonction de coût. Cependant, l'algorithme M1QN3 n'est pas conçu pour calculer cette matrice hessienne. En théorie, elle pourrait être déduite en utilisant M1QN3 mais le résultat serait trop grossier et nécessiterait une capacité de stockage considérable. Les incertitudes postérieures n'ont donc pas pu être calculées rigoureusement dans nos travaux mais seulement partiellement estimées par le biais de l'enveloppe des tests de sensibilité effectués (voir section 3.3.5 du chapitre VII, page 129).

L'algorithme CONGRAD ([Fisher, 1998](#)), utilisant la méthode Lanczos, permet de calculer les éléments propres de la matrice hessienne et donc d'obtenir aisément une très bonne approximation de cette matrice et des incertitudes postérieures. Cependant, cet algorithme n'est utilisable que dans le cas d'un opérateur d'observation linéaire ou linéarisé. Il serait donc pertinent d'effectuer des tests pour quantifier les différences entre une inversion effectuée avec l'algorithme M1QN3 et la même inversion effectuée avec l'algorithme CONGRAD. Si les résultats ne présentent pas de différences significatives, l'algorithme CONGRAD pourra alors être utilisé et les incertitudes postérieures pourront être calculées de manière bien plus rigoureuse.

Une autre méthode envisageable serait d'utiliser de larges ensembles de Monte-Carlo. L'enveloppe d'incertitudes créée par cet ensemble de configurations (e.g., représentant les incertitudes sur les signatures isotopiques) permettrait alors d'approximer la matrice hessienne. Cependant, bien que les éléments de cet ensemble puissent être lancés en parallèle, cette méthode nécessiterait une utilisation massive des ressources de calcul.

Utiliser d'autres contraintes

Les isotopologues $^{13}\text{CH}_4$ et CH_3D ne sont pas les seuls traceurs capables d'apporter de nouvelles contraintes à l'estimation des sources globales de CH_4 par méthode inverse. D'autres isotopologues et espèces co-émises sont capables de discriminer les catégories d'émissions entre elles.

Premièrement, l'éthane (C_2H_6) est l'un des hydrocarbures les plus abondants dans l'atmosphère en dehors du CH_4 , affichant des concentrations entre 500 et 2200 ppt dans l'hémisphère Nord (Simpson et al., 2012). Cette espèce est notamment co-émise avec le CH_4 lors de l'extraction et la distribution des produits pétroliers (Kort et al., 2016; Smith et al., 2015; Xiong et al., 2008) ainsi que par les sources géologiques continentales (Etiopie and Ciccioli, 2009). De plus, les autres sources de ce traceur comme la combustion de biomasse, de biocarburants et les sources océaniques sont minoritaires ($\sim 30\%$) (Etiopie and Ciccioli, 2009; Xiong et al., 2008), faisant du rapport entre le CH_4 et le C_2H_6 une contrainte forte sur les émissions thermogéniques et pouvant ainsi être utilisé dans les inversions (Thompson et al., 2018; Rice et al., 2016). De plus, le C_2H_6 est exclusivement oxydé par le radical OH, facilitant les simulations couplées de CH_4 et C_2H_6 . Des observations de C_2H_6 sont disponibles depuis 1984 à de multiples sites d'observations répartis dans le monde entier. Les niveaux de C_2H_6 ont notamment décliné entre 1984 et 2009, suggérant que les émissions liées aux énergies fossiles ont significativement contribué au ralentissement du rythme d'accroissement du CH_4 durant la période 1985-2000 (Simpson et al., 2012; Aydin et al., 2011). Les niveaux dans l'hémisphère Nord ont cependant augmenté depuis 2009, confortant l'idée que les émissions thermogéniques sont liées à la reprise de l'augmentation des niveaux de CH_4 depuis 2007 (Lan et al., 2019; Hausmann et al., 2016; Helmig et al., 2016). Lan et al. (2019) ont cependant conclu que les rapports d'émissions C_2H_6/CH_4 associés à ces sources avaient augmenté avec le temps et que les études précédentes basés sur des rapports d'émissions constants avaient sûrement surestimé les tendances des émissions de CH_4 associées. Le C_2H_6 pourrait permettre d'apporter une contrainte sur les émissions thermogéniques, même si des incertitudes sur les rapports d'émissions C_2H_6/CH_4 doivent être considérées.

Ensuite, l'isotopologue $^{14}CH_4$, autrement appelé radiométhane, permet aussi de différencier les sources thermogéniques des autres sources (Turner et al., 2019). En effet, cette isotopologue est radioactive et disparaît naturellement avec un temps de demi-vie d'environ 5730 années (Dyonisius et al., 2020). Les réservoirs naturels stockant du carbone depuis des millions d'années sont donc entièrement dépourvus de cette isotopologue (sources thermogéniques). À l'inverse, les autres sources (zones humides, combustion de biomasse, agriculture, termites...) émettent du CH_4 avec des proportions de ^{14}C qui sont similaires à celles du CO_2 atmosphérique. Le temps de résidence du carbone dans le sol ou dans l'organisme après assimilation du carbone atmosphérique peut toutefois influencer cette proportion (Graven et al., 2019; Petrenko et al., 2017; Lassey et al., 2007a). Depuis le début de l'ère industrielle, les quantités atmosphériques de cet isotopologue ont augmenté du fait des émissions anthropiques et des émissions provoquées par le test d'armes nucléaires et l'utilisation de centrales nucléaires (Graven et al., 2019; Wahlen et al., 1989). Cet isotope est donc utile pour estimer la proportion d'émissions d'origine fossile (Lassey et al., 2007b), même si la quantification des émissions liées à l'utilisation de l'énergie nucléaire est une grande source d'incertitude à considérer (Zazzeri et al., 2018).

Le dernier élément pouvant apporter d'autres contraintes est le CO (Turner et al., 2019). Cette espèce est co-émise avec le CH_4 lors de la combustion de biomasse et l'oxydation de CH_4 par OH peut conduire à sa formation. Les deux espèces chimiques sont donc liées entre elles et leurs émissions peuvent notamment être optimisées au sein d'une même inversion (Fortems-Cheiney et al., 2011).

Après la généralisation de SACS qui permet de personnaliser le schéma chimique et après l'intégration de la contrainte isotopique au système d'inversion, l'ajout d'autres traceurs pour augmenter les contraintes sur le bilan de CH_4 ne devrait pas présenter de difficultés majeures.

Utiliser de nouvelles données

Les inversions réalisées dans cette thèse se basent sur les émissions a priori adoptées par le protocole GCP établi en 2016 (voir section 2.2 du chapitre IV, page 49) pour réaliser l'étude de Saunois et al. (2020). Un nouveau protocole a été construit récemment afin de lancer les inversions de la prochaine étude. Il se base sur les nouvelles versions des bases de données EDGAR et GFED, et fournit des estimations jusqu'en 2020. De plus, les estimations des sources naturelles ont été mises à jour en prenant en

compte les travaux récents de la communauté scientifique et des estimations a priori des émissions des eaux douces ont notamment été ajoutées. Ce nouvel ensemble de données permettra sûrement d'obtenir de meilleures estimations a posteriori du bilan de CH₄. Par ailleurs, les observations assimilées dans cette thèse se limitent majoritairement à des mesures in-situ réalisées à des stations de surface du réseau du NOAA GML. Cependant, de nombreux autres laboratoires effectuant des observations existent (voir section 3.3 du chapitre IV, page 56), certains proposant même des mesures isotopiques (NIWA, IMAU, UCI, MPIC...). Même si l'utilisation conjointe d'observations provenant de laboratoires différents nécessitent de prendre en compte les problèmes de calibration et de décalages de mesures (Umezawa et al., 2018), l'apport de nouvelles contraintes à un système d'inversion est toujours bénéfique, sous condition que les erreurs de modélisation (transport, chimie, représentation...) puissent être correctement quantifiées aux emplacements de l'observation.

Ensuite, beaucoup d'études se concentrant sur la quantification du bilan de CH₄ avec les méthodes d'inversions utilisent les mêmes bases de données (EDGAR, GFED...) pour construire leur représentation a priori des émissions de CH₄. Sachant que les estimations postérieures peinent souvent à s'éloigner des estimations a priori par manque de contraintes, une étude intéressante à effectuer serait de réaliser plusieurs inversions avec des a priori différents afin de quantifier l'incertitude postérieure générée par l'erreur sur la connaissance a priori des émissions de CH₄. Même si ce travail paraît simple en apparence, construire plusieurs a priori est extrêmement chronophage. Une telle étude serait cependant très utile pour la communauté de l'inversion.

Assimiler des données satellites de colonnes de CH₄ peut aussi apporter de nombreuses contraintes supplémentaires à une inversion car la couverture spatiale de ce type d'observations est bien plus grande que celle des stations de surface. Cependant, ces mesures affichent généralement des erreurs systématiques et aléatoires plus grandes que celles des mesures de surface. Les assimiler nécessite donc une quantification rigoureuse de ces erreurs en amont de l'inversion. La méthode variationnelle est notamment particulièrement adaptée pour assimiler la quantité massive d'observations qu'apporte la mesure par télédétection. Une assimilation couplée des mesures satellites et des mesures de surface serait notamment intéressante à effectuer afin de profiter des avantages des deux types de mesures. Le CIF permet déjà d'assimiler les données satellites des colonnes de CH₄, mais un léger développement supplémentaire est nécessaire afin de coupler cette assimilation à la contrainte isotopique.

Enfin, la qualité et le nombre des profils verticaux de CH₄ récupérés par méthode AirCore augmentent depuis une dizaine d'années et apportent de nouvelles informations susceptibles de mieux contraindre les inversions effectuées. Il pourrait être envisageable d'assimiler ces profils verticaux pour ajouter des contraintes au système. L'assimilation des mesures par AirCore et par satellite nécessitent cependant toutes deux de correctement modéliser les concentrations de CH₄ dans la stratosphère afin que ces erreurs ne se répercutent pas sur les résultats de l'inversion. Des différences modèle-observations, probablement provoquées par des erreurs de transport (e.g., circulation de Brewer-Dobson ralentie) sont encore visibles au-dessus de 20 km (voir chapitre VI) et limitent encore la pertinence de l'assimilation de telles observations. En attendant qu'une meilleure représentation du transport stratosphérique soit possible, les mesures AirCore sont toutefois très utiles pour évaluer les simulations et les inversions. Une augmentation du nombre de ce type d'observations sera donc toujours bénéfique pour la communauté de l'inversion.



Bibliographie

- Abe, T., Bignell, D. E., Higashi, M., Higashi, T., and Abe, Y.: *Termites: Evolution, Sociality, Symbioses, Ecology*, Springer Science & Business Media, 2000.
- Allan, W., Struthers, H., and Lowe, D. C.: Methane carbon isotope effects caused by atomic chlorine in the marine boundary layer: Global model results compared with Southern Hemisphere measurements, *Journal of Geophysical Research*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD007369>, 2007.
- Anav, A., Menut, L., Khvorostyanov, D., and Vióovy, N.: Impact of tropospheric ozone on the Euro-Mediterranean vegetation, *Global Change Biology*, 17, 2342–2359, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2010.02387.x>, 2011.
- Anderson, T. R., Hawkins, E., and Jones, P. D.: CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models, *Endeavour*, 40, 178–187, <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>, 2016.
- André, J.-C., Boucher, O., Bousquet, P., Chanin, M.-L., Chappellaz, J., and Tardieu, B.: *Le méthane: d'où vient-il et quel est son impact sur le climat : rapport voté par l'Académie le 9 janvier 2013*, EDP Sciences, Les Ulis, oCLC: 903518233, 2014.
- Arrhenius, S.: On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41, 237–276, 1896.
- Aydin, M., Verhulst, K. R., Saltzman, E. S., Battle, M. O., Montzka, S. A., Blake, D. R., Tang, Q., and Prather, M. J.: Recent decreases in fossil-fuel emissions of ethane and methane derived from firn air, *Nature*, 476, 198–201, <https://doi.org/10.1038/nature10352>, 2011.
- Bader, W., Bovy, B., Conway, S., Strong, K., Smale, D., Turner, A. J., Blumenstock, T., Boone, C., Collaud Coen, M., Coulon, A., Garcia, O., Griffith, D. W. T., Hase, F., Hausmann, P., Jones, N., Krummel, P., Murata, I., Morino, I., Nakajima, H., O'Doherty, S., Paton-Walsh, C., Robinson, J., Sandrin, R., Schneider, M., Servais, C., Sussmann, R., and Mahieu, E.: The recent increase of atmospheric methane from 10 years of ground-based NDACC FTIR observations since 2005, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2255–2277, <https://doi.org/10.5194/acp-17-2255-2017>, 2017.
- Bahcall, J. N., Pinsonneault, M. H., and Basu, S.: Solar Models: Current Epoch and Time Dependences, Neutrinos, and Helioseismological Properties, *The Astrophysical Journal*, 555, 990, <https://doi.org/10.1086/321493>, 2001.
- Bais, A. F., Lucas, R. M., Bornman, J. F., Williamson, C. E., Sulzberger, B., Austin, A. T., Wilson, S. R., Andrady, A. L., Bernhard, G., McKenzie, R. L., Aucamp, P. J., Madronich, S., Neale, R. E., Yazar, S., Young, A. R., de Gruijl, F. R., Norval, M., Takizawa, Y., Barnes, P. W., Robson, T. M., Robinson, S. A., Ballaré, C. L., Flint, S. D., Neale, P. J., Hylander, S., Rose, K. C., Wängberg, S.-A., Häder, D.-P., Worrest, R. C., Zepp, R. G., Paul, N. D., Cory, R. M., Solomon, K. R., Longstreth, J., Pandey, K. K., Redhwi, H. H., Torikai, A., and Heikkilä, A. M.: Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017, *Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 17, 127–179, <https://doi.org/10.1039/c7pp90043k>, 2018.
- Bannink, A., van Schijndel, M., and Dijkstra, J.: A model of enteric fermentation in dairy cows to estimate methane emission for the Dutch National Inventory Report using the IPCC Tier 3 approach, *Animal Feed Science and Technology*, 166–167, 603–618, <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2011.04.043>, 2011.

- Bartle, K. D. and Myers, P.: History of gas chromatography, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 547–557, [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00806-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3), 2002.
- Basco, N. and Norrish, R. G. W.: The production of vibrationally excited hydroxyl radicals under isothermal conditions by flash photolysis, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 260, 293–303, <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0034>, 1961.
- Berchet, A., Pison, I., Chevallier, F., Bousquet, P., Conil, S., Geever, M., Laurila, T., Lavrič, J., Lopez, M., Moncrieff, J., Necki, J., Ramonet, M., Schmidt, M., Steinbacher, M., and Tarniewicz, J.: Towards better error statistics for atmospheric inversions of methane surface fluxes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 7115–7132, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7115-2013>, 2013.
- Berchet, A., Sollum, E., Thompson, R. L., Pison, I., Thanwerdas, J., Broquet, G., Chevallier, F., Aalto, T., Berchet, A., Bergamaschi, P., Brunner, D., Engelen, R., Fortems-Cheiney, A., Gerbig, C., Groot Zwaafink, C. D., Haussaire, J.-M., Henne, S., Houweling, S., Karstens, U., Kutsch, W. L., Luijkx, I. T., Monteil, G., Palmer, P. I., van Peet, J. C. A., Peters, W., Peylin, P., Potier, E., Rödenbeck, C., Saunio, M., Scholze, M., Tsuruta, A., and Zhao, Y.: The Community Inversion Framework v1.0: a unified system for atmospheric inversion studies, *Geoscientific Model Development*, 14, 5331–5354, <https://doi.org/10.5194/gmd-14-5331-2021>, 2021.
- Bergamaschi, P., Lubina, C., Königstedt, R., Fischer, H., Veltkamp, A. C., and Zwaagstra, O.: Stable isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$, δD) of methane from European landfill sites, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, 8251–8265, <https://doi.org/10.1029/98JD00105>, 1998.
- Bergamaschi, P., Krol, M., Dentener, F., Vermeulen, A., Meinhardt, F., Graul, R., Ramonet, M., Peters, W., and Dlugokencky, E. J.: Inverse modelling of national and European CH_4 emissions using the atmospheric zoom model TM5, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2431–2460, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2431-2005>, 2005.
- Bergamaschi, P., Frankenberg, C., Meirink, J. F., Krol, M., Villani, M. G., Houweling, S., Dentener, F., Dlugokencky, E. J., Miller, J. B., Gatti, L. V., Engel, A., and Levin, I.: Inverse modeling of global and regional CH_4 emissions using SCIAMACHY satellite retrievals, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, <https://doi.org/10.1029/2009JD012287>, 2009.
- Bergamaschi, P., Krol, M., Meirink, J. F., Dentener, F., Segers, A., Aardenne, J. v., Monni, S., Vermeulen, A. T., Schmidt, M., Ramonet, M., Yver, C., Meinhardt, F., Nisbet, E. G., Fisher, R. E., O'Doherty, S., and Dlugokencky, E. J.: Inverse modeling of European CH_4 emissions 2001–2006, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, <https://doi.org/10.1029/2010JD014180>, 2010.
- Bergamaschi, P., Houweling, S., Segers, A., Krol, M., Frankenberg, C., Scheepmaker, R. A., Dlugokencky, E., Wofsy, S. C., Kort, E. A., Sweeney, C., Schuck, T., Brenninkmeijer, C., Chen, H., Beck, V., and Gerbig, C.: Atmospheric CH_4 in the first decade of the 21st century: Inverse modeling analysis using SCIAMACHY satellite retrievals and NOAA surface measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 7350–7369, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50480>, 2013.
- Bergamaschi, P., Karstens, U., Manning, A. J., Saunio, M., Tsuruta, A., Berchet, A., Vermeulen, A. T., Arnold, T., Janssens-Maenhout, G., Hammer, S., Levin, I., Schmidt, M., Ramonet, M., Lopez, M., Lavric, J., Aalto, T., Chen, H., Feist, D. G., Gerbig, C., Haszpra, L., Hermansen, O., Manca, G., Moncrieff, J., Meinhardt, F., Necki, J., Galkowski, M., O'Doherty, S., Paramonova, N., Scheeren, H. A., Steinbacher, M., and Dlugokencky, E.: Inverse modelling of European CH_4 emissions during 2006–2012 using different inverse models and reassessed atmospheric observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 901–920, <https://doi.org/10.5194/acp-18-901-2018>, 2018.
- Bernath, P. and Fernando, A. M.: Trends in stratospheric HCl from the ACE satellite mission, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 217, 126–129, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.05.027>, 2018.
- Blake, D. R., Mayer, E. W., Tyler, S. C., Makide, Y., Montague, D. C., and Rowland, F. S.: Global increase in atmospheric methane concentrations between 1978 and 1980, *Geophysical Research Letters*, 9, 477–480, <https://doi.org/10.1029/GL009i004p00477>, 1982.
- Bock, M., Schmitt, J., Beck, J., Schneider, R., and Fischer, H.: Improving accuracy and precision of ice core $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ analyses using methane pre-pyrolysis and hydrogen post-pyrolysis trapping and subsequent chromatographic separation, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 1999–2012, <https://doi.org/10.5194/amt-7-1999-2014>, 2014.
- Bocquet, M.: Ensemble Kalman filtering without the intrinsic need for inflation, *Nonlinear Processes in Geophysics*, 18, 735–750, <https://doi.org/10.5194/npg-18-735-2011>, 2011.
- Bousquet, P., Hauglustaine, D. A., Peylin, P., Carouge, C., and Ciais, P.: Two decades of OH variability as inferred by an inversion of atmospheric transport and chemistry of methyl chloroform, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2635–2656, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2635-2005>, 2005.

- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C., and White, J.: Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability, *Nature*, 443, 439–443, <https://doi.org/10.1038/nature05132>, 2006.
- Bousquet, P., Ringeval, B., Pison, I., Dlugokencky, E. J., Brunke, E.-G., Carouge, C., Chevallier, F., Fortems-Cheiney, A., Frankenberg, C., Hauglustaine, D. A., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Szopa, S., Yver, C., Viovy, N., and Ciais, P.: Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006–2008, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3689–3700, <https://doi.org/10.5194/acp-11-3689-2011>, 2011.
- Bousquet, P., Pierangelo, C., Bacour, C., Marshall, J., Peylin, P., Ayar, P. V., Ehret, G., Bréon, F.-M., Chevallier, F., Crevoisier, C., Gibert, F., Rairoux, P., Kiemle, C., Armante, R., Bès, C., Cassé, V., Chinaud, J., Chomette, O., Delahaye, T., Edouart, D., Estève, F., Fix, A., Friker, A., Klonecki, A., Wirth, M., Alpers, M., and Millet, B.: Error Budget of the MEthane Remote Lidar mission and Its Impact on the Uncertainties of the Global Methane Budget, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123, 11,766–11,785, <https://doi.org/10.1029/2018JD028907>, 2018.
- Bousserez, N., Henze, D. K., Perkins, A., Bowman, K. W., Lee, M., Liu, J., Deng, F., and Jones, D. B. A.: Improved analysis-error covariance matrix for high-dimensional variational inversions: application to source estimation using a 3D atmospheric transport model, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 141, 1906–1921, <https://doi.org/10.1002/qj.2495>, 2015.
- Brasseur, G. P. and Jacob, D. J.: *Modeling of Atmospheric Chemistry*, Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/9781316544754>, 2017.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Manning, M. R., Lowe, D. C., Wallace, G., Sparks, R. J., and Volz-Thomas, A.: Interhemispheric asymmetry in OH abundance inferred from measurements of atmospheric ^{14}CO , *Nature*, 356, 50–52, <https://doi.org/10.1038/356050a0>, 1992.
- Brioude, J., Kim, S.-W., Angevine, W. M., Frost, G. J., Lee, S.-H., McKeen, S. A., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Holloway, J. S., Ryerson, T. B., Williams, E. J., Petron, G., and Fast, J. D.: Top-down estimate of anthropogenic emission inventories and their interannual variability in Houston using a mesoscale inverse modeling technique, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, <https://doi.org/10.1029/2011JD016215>, 2011.
- Brown, M.: The singular value decomposition method applied to the deduction of the emissions and the isotopic composition of atmospheric methane, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 11 425–11 446, <https://doi.org/10.1029/95JD00367>, 1995.
- Bréas, O., Guillou, C., Reniero, F., and Wada, E.: The Global Methane Cycle: Isotopes and Mixing Ratios, Sources and Sinks, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 37, 257–379, <https://doi.org/10.1080/10256010108033302>, 2001.
- Buchwitz, M., de Beek, R., Noel, S., Burrows, J. P., Bovensmann, H., Bremer, H., Bergamaschi, P., Korner, S., and Heimann, M.: Carbon monoxide, methane and carbon dioxide columns retrieved from SCIAMACHY by WFM-DOAS: year 2003 initial data set, *Atmos. Chem. Phys.*, p. 17, 2005.
- Burkholder, J. B., Abbatt, J. P. D., Huie, R. E., Kurylo, M. J., Wilmouth, D. M., Sander, S. P., Barker, J. R., Kolb, C. E., Orkin, V. L., and Wine, P. H.: JPL Publication 15-10: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, p. 1392, 2015.
- Callendar, G. S.: The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 64, 223–240, <https://doi.org/10.1002/qj.49706427503>, 1938.
- Cantrell, C. A., Shetter, R. E., McDaniel, A. H., Calvert, J. G., Davidson, J. A., Lowe, D. C., Tyler, S. C., Cicerone, R. J., and Greenberg, J. P.: Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 95, 22 455–22 462, <https://doi.org/10.1029/JD095iD13p22455>, 1990.
- Catling, D. C. and Zahnle, K. J.: The Archean atmosphere, *Science Advances*, 6, eaax1420, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1420>, 2020.
- Chandra, N., Patra, P. K., Bisht, J. S. H., Ito, A., Umezawa, T., Saigusa, N., Morimoto, S., Aoki, S., Janssens-Maenhout, G., Fujita, R., Takigawa, M., Watanabe, S., Saitoh, N., and Canadell, J. G.: Emissions from the Oil and Gas Sectors, Coal Mining and Ruminant Farming Drive Methane Growth over the Past Three Decades, *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, 99, 309–337, <https://doi.org/10.2151/jmsj.2021-015>, 2021.
- Chang, J., Peng, S., Ciais, P., Saunois, M., Dangal, S. R. S., Herrero, M., Havlík, P., Tian, H., and Bousquet, P.: Revisiting enteric methane emissions from domestic ruminants and their $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ source signature, *Nature Communications*, 10, 3420, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11066-3>, 2019.

- Chanton, J., Crill, P., Bartlett, K., and Martens, C.: Amazon Capims (floating grassmats): A source of ^{13}C enriched methane to the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 16, 799–802, <https://doi.org/10.1029/GL016i008p00799>, 1989.
- Chanton, J. P., Rutkowski, C. M., and Mosher, B.: Quantifying Methane Oxidation from Landfills Using Stable Isotope Analysis of Downwind Plumes, *Environmental Science & Technology*, 33, 3755–3760, <https://doi.org/10.1021/es9904033>, 1999.
- Chanton, J. P., Rutkowski, C. M., Schwartz, C. C., Ward, D. E., and Boring, L.: Factors influencing the stable carbon isotopic signature of methane from combustion and biomass burning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 1867–1877, <https://doi.org/10.1029/1999JD900909>, 2000.
- Chatterjee, A., Michalak, A. M., Anderson, J. L., Mueller, K. L., and Yadav, V.: Toward reliable ensemble Kalman filter estimates of CO_2 fluxes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2012JD018176>, 2012.
- Chevallier, F.: On the parallelization of atmospheric inversions of CO_2 surface fluxes within a variational framework, *Geoscientific Model Development*, 6, 783–790, <https://doi.org/doi.org/10.5194/gmd-6-783-2013>, 2013.
- Chevallier, F., Fisher, M., Peylin, P., Serrar, S., Bousquet, P., Bréon, F.-M., Chédin, A., and Ciais, P.: Inferring CO_2 sources and sinks from satellite observations: Method and application to TOVS data, *Journal of Geophysical Research*, 110, <https://doi.org/10.1029/2005JD006390>, 2005.
- Chevallier, F., Viovy, N., Reichstein, M., and Ciais, P.: On the assignment of prior errors in Bayesian inversions of CO_2 surface fluxes, *Geophysical Research Letters*, 33, L13 802, <https://doi.org/10.1029/2006GL026496>, 2006.
- Coplen, T. B.: Reporting of stable carbon, hydrogen, and oxygen isotopic abundances, URL http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:27021329, 1995.
- Craig, H.: Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, 133–149, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90024-8), 1957.
- Cressot, C., Chevallier, F., Bousquet, P., Crevoisier, C., Dlugokencky, E. J., Fortems-Cheiney, A., Frankenberg, C., Parker, R., Pison, I., Scheepmaker, R. A., Montzka, S. A., Krummel, P. B., Steele, L. P., and Langenfelds, R. L.: On the consistency between global and regional methane emissions inferred from SCIAMACHY, TANSO-FTS, IASI and surface measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 577–592, <https://doi.org/10.5194/acp-14-577-2014>, 2014.
- Crosson, E.: A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Applied Physics B*, 92, 403–408, <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3135-y>, 2008.
- Crutzen, P. J.: Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air, *Tellus*, 26, 47–57, <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1974.tb01951.x>, 1974.
- Crutzen, P. J. and Zimmermann, P. H.: The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography*, 43, 136–151, <https://doi.org/10.3402/tellusa.v43i4.11943>, 1991.
- Cui, Y. Y., Henze, D. K., Brioude, J., Angevine, W. M., Liu, Z., Bousseret, N., Guerrette, J., McKeen, S. A., Peischl, J., Yuan, B., Ryerson, T., Frost, G., and Trainer, M.: Inversion Estimates of Lognormally Distributed Methane Emission Rates From the Haynesville-Bossier Oil and Gas Production Region Using Airborne Measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 3520–3531, <https://doi.org/10.1029/2018JD029489>, 2019.
- Curry, C. L.: Modeling the soil consumption of atmospheric methane at the global scale, *Global Biogeochemical Cycles*, 21, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2006GB002818>, 2007.
- Dalsøren, S. B., Myhre, C. L., Myhre, G., Gomez-Pelaez, A. J., Søvde, O. A., Isaksen, I. S. A., Weiss, R. F., and Harth, C. M.: Atmospheric methane evolution the last 40 years, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3099–3126, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3099-2016>, 2016.
- Desroziers, G. and Ivanov, S.: Diagnosis and adaptive tuning of observation-error parameters in a variational assimilation, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127, 1433–1452, <https://doi.org/10.1002/qj.49712757417>, 2001.
- Desroziers, G., Berre, L., Chapnik, B., and Poli, P.: Diagnosis of observation, background and analysis-error statistics in observation space, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131, 3385–3396, <https://doi.org/10.1256/qj.05.108>, 2005.
- Dlugokencky, E. J.: NOAA/GML, URL www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/, last access : 12 July 2021, 2021.
- Dlugokencky, E. J., Steele, L. P., Lang, P. M., and Masarie, K. A.: The growth rate and distribution of atmospheric methane, *Journal of Geophysical Research*, 99, 17 021, <https://doi.org/10.1029/94JD01245>, 1994.

- Dubos, T., Dubey, S., Tort, M., Mittal, R., Meurdesoif, Y., and Hourdin, F.: DYNAMICO-1.0, an icosahedral hydrostatic dynamical core designed for consistency and versatility, *Geoscientific Model Development*, 8, 3131–3150, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-3131-2015>, 2015.
- Dutaur, L. and Verchot, L. V.: A global inventory of the soil CH₄ sink, *Global Biogeochemical Cycles*, 21, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2006GB002734>, 2007.
- Dyonisius, M. N., Petrenko, V. V., Smith, A. M., Hua, Q., Yang, B., Schmitt, J., Beck, J., Seth, B., Bock, M., Hmiel, B., Vimont, I., Menking, J. A., Shackleton, S. A., Baggenstos, D., Bauska, T. K., Rhodes, R. H., Sperlich, P., Beaudette, R., Harth, C., Kalk, M., Brook, E. J., Fischer, H., Severinghaus, J. P., and Weiss, R. F.: Old carbon reservoirs were not important in the deglacial methane budget, *Science*, 367, 907–910, <https://doi.org/10.1126/science.aax0504>, 2020.
- Ebi, K. L. and McGregor, G.: Climate Change, Tropospheric Ozone and Particulate Matter, and Health Impacts, *Environmental Health Perspectives*, 116, 1449–1455, <https://doi.org/10.1289/ehp.11463>, 2008.
- Ehleringer, J. R. and Cerling, T. E.: C3 and C4 Photosynthesis, 2002.
- Ehret, G., Bousquet, P., Pierangelo, C., Alpers, M., Millet, B., Abshire, J. B., Bovensmann, H., Burrows, J. P., Chevallier, F., Ciais, P., Crevoisier, C., Fix, A., Flamant, P., Frankenberg, C., Gibert, F., Heim, B., Heimann, M., Houweling, S., Hubberten, H. W., Jöckel, P., Law, K., Löw, A., Marshall, J., Agusti-Panareda, A., Payan, S., Prigent, C., Rairoux, P., Sachs, T., Scholze, M., and Wirth, M.: MERLIN: A French–German Space Lidar Mission Dedicated to Atmospheric Methane, *Remote Sensing*, 9, 1052, <https://doi.org/10.3390/rs9101052>, 2017.
- Enting, I. G. and Newsam, G. N.: Atmospheric constituent inversion problems: Implications for baseline monitoring, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 11, 69–87, <https://doi.org/10.1007/BF00053668>, 1990.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Francey, R. J., and Langenfelds, R. L.: Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, 15 979–15 993, <https://doi.org/10.1029/98JD00923>, 1998.
- Etiopie, G.: Natural Gas Seepage: The Earth’s Hydrocarbon Degassing, Springer International Publishing, URL www.springer.com/gp/book/9783319146003, 2015.
- Etiopie, G. and Ciccioli, P.: Earth’s Degassing: A Missing Ethane and Propane Source, *Science*, 323, 478–478, <https://doi.org/10.1126/science.1165904>, 2009.
- Etiopie, G., Ciotoli, G., Schwietzke, S., and Schoell, M.: Gridded maps of geological methane emissions and their isotopic signature, <https://doi.org/10.5194/essd-11-1-2019>, 2019.
- Etminan, M., Myhre, G., Highwood, E. J., and Shine, K. P.: Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing, *Geophysical Research Letters*, 43, 12,614–12,623, <https://doi.org/doi.org/10.1002/2016GL071930>, 2016.
- Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R., and Hubick, K. T.: Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis, p. 35, 1989.
- Feinberg, A. I., Coulon, A., Stenke, A., Schwietzke, S., and Peter, T.: Isotopic source signatures: Impact of regional variability on the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ trend and spatial distribution, *Atmospheric Environment*, 174, 99–111, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.037>, 2018.
- Feng, L., Palmer, P. I., Bösch, H., and Dance, S.: Estimating surface CO₂ fluxes from space-borne CO₂ dry air mole fraction observations using an ensemble Kalman Filter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2619–2633, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-9-2619-2009>, 2009.
- Ferretti, D. F., Miller, J. B., White, J. W. C., Etheridge, D. M., Lassey, K. R., Lowe, D. C., Meure, C. M. M., Dreier, M. F., Trudinger, C. M., Ommen, T. D. v., and Langenfelds, R. L.: Unexpected Changes to the Global Methane Budget over the Past 2000 Years, *Science*, 309, 1714–1717, <https://doi.org/10.1126/science.1115193>, 2005.
- Ferry, J. G.: Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry & Genetics, Springer Science & Business Media, google-Books-ID: JqLfBwAAQBAJ, 2012.
- Fisher, M.: Minimization algorithms for variational data assimilation, URL www.ecmwf.int/en/elibrary/9400-minimization-algorithms-variational-data-assimilation, (last access: 23 August 2021), 1998.
- Fletcher, S. E. M., Tans, P. P., Bruhwiler, L. M., Miller, J. B., and Heimann, M.: CH₄ sources estimated from atmospheric observations of CH₄ and its ¹³C/¹²C isotopic ratios: 2. Inverse modeling of CH₄ fluxes from geographical regions, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, <https://doi.org/10.1029/2004GB002224>, 2004.

- Folberth, G. A., Hauglustaine, D. A., Lathière, J., and Brocheton, F.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2273–2319, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2273-2006>, 2006.
- Forster, P., Storelvmo, T., Armour, K., Collins, W., Dufresne, J. L., Frame, D., Lunt, D. J., Mauritsen, T., Palmer, M. D., Watanabe, M., Wild, M., and Zhang, H.: The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)], Cambridge University Press, in Press, 2021.
- Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Szopa, S., Deeter, M. N., and Clerbaux, C.: Ten years of CO emissions as seen from Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, <https://doi.org/10.1029/2010JD014416>, 2011.
- Frankenberg, C., Meirink, J. F., Weele, M. v., Platt, U., and Wagner, T.: Assessing Methane Emissions from Global Space-Borne Observations, *Science*, 308, 1010–1014, <https://doi.org/10.1126/science.1106644>, 2005.
- Frankenberg, C., Meirink, J. F., Bergamaschi, P., Goede, A. P. H., Heimann, M., Körner, S., Platt, U., Weele, M. v., and Wagner, T.: Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: Analysis of the years 2003 and 2004, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, <https://doi.org/10.1029/2005JD006235>, 2006.
- Fujita, R., Morimoto, S., Maksyutov, S., Kim, H.-S., Arshinov, M., Brailsford, G., Aoki, S., and Nakazawa, T.: Global and Regional CH₄ Emissions for 1995–2013 Derived From Atmospheric CH₄, δ¹³C-CH₄, and δD-CH₄ Observations and a Chemical Transport Model, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125, e2020JD032903, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2020JD032903>, 2020.
- Ganesan, A. L., Stell, A. C., Gedney, N., Comyn-Platt, E., Hayman, G., Rigby, M., Poulter, B., and Hornibrook, E. R. C.: Spatially Resolved Isotopic Source Signatures of Wetland Methane Emissions, *Geophysical Research Letters*, 45, 3737–3745, <https://doi.org/10.1002/2018GL077536>, 2018.
- Gaubert, B., Worden, H. M., Arellano, A. F. J., Emmons, L. K., Tilmes, S., Barré, J., Alonso, S. M., Vitt, F., Anderson, J. L., Alkemade, F., Houweling, S., and Edwards, D. P.: Chemical Feedback From Decreasing Carbon Monoxide Emissions, *Geophysical Research Letters*, 44, 9985–9995, <https://doi.org/doi.org/10.1002/2017GL074987>, 2017.
- Gilbert, J. C. and Lemaréchal, C.: Some numerical experiments with variable-storage quasi-Newton algorithms, *Mathematical Programming*, 45, 407–435, <https://doi.org/10.1007/BF01589113>, 1989.
- GLOBALVIEW-CH4: Cooperative Atmospheric Data Integration Project – Methane, CD-ROM, also available on Internet via anonymous FTP to <ftp.cmdl.noaa.gov>, Path: <cgc/ch4/GLOBALVIEW>, NOAA ESRL, Boulder, Colorado, 2005.
- GLOBALVIEW-CH4: Cooperative Atmospheric Data Integration Project – Methane, CD-ROM, also available on Internet via anonymous FTP to <ftp.cmdl.noaa.gov>, Path: <cgc/ch4/GLOBALVIEW>, NOAA ESRL, Boulder, Colorado, 2009.
- Gough, D. O.: Solar interior structure and luminosity variations, *Solar Physics*, 74, 21–34, <https://doi.org/10.1007/BF00151270>, 1981.
- Graven, H., Hocking, T., and Zazzeri, G.: Detection of Fossil and Biogenic Methane at Regional Scales Using Atmospheric Radiocarbon, *Earth's Future*, 7, 283–299, <https://doi.org/10.1029/2018EF001064>, 2019.
- Gromov, S., Brenninkmeijer, C. A. M., and Jöckel, P.: A very limited role of tropospheric chlorine as a sink of the greenhouse gas methane, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 9831–9843, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-18-9831-2018>, 2018.
- Gulev, S. K., Thorne, P. W., Ahn, J., Dentener, F. J., Domingues, C. M., Gerland, S., Gong, D., Kaufman, D. S., Nnamchi, H. C., Quaas, J., Rivera, J. A., Sathyendranath, S., Smith, S. L., Trewin, B., von Shuckmann, K., and Vose, R.: Changing State of the Climate System. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)], Cambridge University Press, in Press, 2021.
- Gupta, M., Tyler, S., and Cicerone, R.: Modeling atmospheric δ¹³CH₄ and the causes of recent changes in atmospheric CH₄ amounts, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 22 923–22 932, <https://doi.org/10.1029/96JD02386>, 1996.
- Gurney, K. R., Law, R. M., Denning, A. S., Rayner, P. J., Baker, D., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, Y.-H., Ciais, P., Fan, S., Fung, I. Y., Gloor, M., Heimann, M., Higuchi, K., John, J., Maki, T., Maksyutov, S., Masarie, K., Peylin, P., Prather, M., Pak, B. C., Randerson, J., Sarmiento, J., Taguchi, S., Takahashi, T., and Yuen, C.-W.: Towards robust regional estimates of CO₂ sources and sinks using atmospheric transport models, *Nature*, 415, 626–630, <https://doi.org/10.1038/415626a>, 2002.

- Hagemann, R., Nief, G., and Roth, E.: Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW1, *Tellus*, 22, 712–715, <https://doi.org/doi.org/10.1111/j.2153-3490.1970.tb00540.x>, 1970.
- Hartley, H. B.: John Dalton, F. R. S. (1766-1844) and the Atomic Theory—A lecture to commemorate his bicentenary, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences*, 168, 335–359, <https://doi.org/10.1098/rspb.1967.0069>, 1967.
- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M.-A., Walters, S., Lamarque, J.-F., and Holland, E. A.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, <https://doi.org/10.1029/2003JD003957>, 2004.
- Hauglustaine, D. A., Cozic, A., Caubel, A., Lathière, J., Sépulchre, P., Cohen, Y., Balkanski, Y., Lurton, T., Boucher, O., and Tsigaridis, K.: Coupled Climate-Chemistry-Aerosol simulations under the AerChemMIP scenarios with the IPSL-CM5A2-INCA climate model, in preparation, 2021.
- Hausmann, P., Sussmann, R., and Smale, D.: Contribution of oil and natural gas production to renewed increase in atmospheric methane (2007–2014): top–down estimate from ethane and methane column observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3227–3244, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3227-2016>, 2016.
- He, J., Naik, V., Horowitz, L. W., Dlugokencky, E., and Thoning, K.: Investigation of the global methane budget over 1980-2017 using GFDL-AM4.1, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 805–827, <https://doi.org/10.5194/acp-20-805-2020>, 2020.
- Helmig, D., Rossabi, S., Hueber, J., Tans, P., Montzka, S. A., Masarie, K., Thoning, K., Plass-Duelmer, C., Claude, A., Carpenter, L. J., Lewis, A. C., Punjabi, S., Reimann, S., Vollmer, M. K., Steinbrecher, R., Hannigan, J. W., Emmons, L. K., Mahieu, E., Franco, B., Smale, D., and Pozzer, A.: Reversal of global atmospheric ethane and propane trends largely due to US oil and natural gas production, *Nature Geoscience*, 9, 490–495, <https://doi.org/10.1038/ngeo2721>, 2016.
- Hoesly, R. M., Smith, S. J., Feng, L., Klimont, Z., Janssens-Maenhout, G., Pitkanen, T., Seibert, J. J., Vu, L., Andres, R. J., Bolt, R. M., Bond, T. C., Dawidowski, L., Kholod, N., Kurokawa, J.-i., Li, M., Liu, L., Lu, Z., Moura, M. C. P., O'Rourke, P. R., and Zhang, Q.: Historical (1750–2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS), *Geoscientific Model Development*, 11, 369–408, <https://doi.org/10.5194/gmd-11-369-2018>, 2018.
- Holmes, M. E., Sansone, F. J., Rust, T. M., and Popp, B. N.: Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: An Evaluation based on carbon isotopic ratios, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 1–10, <https://doi.org/10.1029/1999GB001209>, 2000.
- Hossaini, R., Chipperfield, M. P., Saiz-Lopez, A., Fernandez, R., Monks, S., Feng, W., Brauer, P., and von Glasow, R.: A global model of tropospheric chlorine chemistry: Organic versus inorganic sources and impact on methane oxidation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 14,271–14,297, <https://doi.org/10.1002/2016JD025756>, 2016.
- 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, *Climate Dynamics*, 27, 787–813, <https://doi.org/10.1007/s00382-006-0158-0>, 2006.
- Houweling, S., Bergamaschi, P., Chevallier, F., Heimann, M., Kaminski, T., Krol, M., Michalak, A. M., and Patra, P.: Global inverse modeling of CH₄ sources and sinks: an overview of methods, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 235–256, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-17-235-2017>, 2017.
- Hu, H., Landgraf, J., Detmers, R., Borsdorff, T., Brugh, J. A. d., Aben, I., Butz, A., and Hasekamp, O.: Toward Global Mapping of Methane With TROPOMI: First Results and Intersatellite Comparison to GOSAT, *Geophysical Research Letters*, 45, 3682–3689, <https://doi.org/10.1002/2018GL077259>, 2018.
- Hugelius, G., Strauss, J., Zubrzycki, S., Harden, J. W., Schuur, E. a. G., Ping, C.-L., Schirmer, L., Grosse, G., Michaelson, G. J., Koven, C. D., O'Donnell, J. A., Elberling, B., Mishra, U., Camill, P., Yu, Z., Palmtag, J., and Kuhry, P.: Estimated stocks of circumpolar permafrost carbon with quantified uncertainty ranges and identified data gaps, *Biogeosciences*, 11, 6573–6593, <https://doi.org/doi.org/10.5194/bg-11-6573-2014>, 2014.
- Hurst, D. F., Oltmans, S. J., Vömel, H., Rosenlof, K. H., Davis, S. M., Ray, E. A., Hall, E. G., and Jordan, A. F.: Stratospheric water vapor trends over Boulder, Colorado: Analysis of the 30 year Boulder record, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, <https://doi.org/10.1029/2010JD015065>, 2011.
- Höglund-Isaksson, L.: Global anthropogenic methane emissions 2005-2030: technical mitigation potentials and costs, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 9079–9096, <https://doi.org/10.5194/acp-12-9079-2012>, 2012.

- Ide, K., Courtier, P., Ghil, M., and Lorenc, A. C.: Unified Notation for Data Assimilation : Operational, Sequential and Variational (gtSpecial Issue>Data Assimilation in Meteorology and Oceanography: Theory and Practice), *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, 75, 181–189, https://doi.org/10.2151/jmsj1965.75.1B_181, 1997.
- Irizar, J., Melf, M., Bartsch, P., Koehler, J., Weiss, S., Greinacher, R., Erdmann, M., Kirschner, V., Albinana, A. P., and Martin, D.: Sentinel-5/UVNS, in: *International Conference on Space Optics — ICSSO 2018*, vol. 11180, p. 1118004, International Society for Optics and Photonics, <https://doi.org/10.1117/12.2535923>, 2019.
- Jackson, R. B., Saunio, M., Bousquet, P., Canadell, J. G., Poulter, B., Stavert, A. R., Bergamaschi, P., Niwa, Y., Segers, A., and Tsuruta, A.: Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources, *Environmental Research Letters*, 15, 071 002, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab9ed2>, 2020.
- Jacob, D. J., Turner, A. J., Maasakkers, J. D., Sheng, J., Sun, K., Liu, X., Chance, K., Aben, I., McKeever, J., and Frankenberg, C.: Satellite observations of atmospheric methane and their value for quantifying methane emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 14 371–14 396, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14371-2016>, 2016.
- Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Dentener, F., Bergamaschi, P., Pagliari, V., Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W., Aardenne, J. A. v., Monni, S., Doering, U., and Petrescu, A. M. R.: EDGAR v4.3.2 Global Atlas of the three major Greenhouse Gas Emissions for the period 1970–2012, *Earth System Science Data Discussions*, pp. 1–55, <https://doi.org/doi.org/10.5194/essd-2017-79>, 2017.
- Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Dentener, F., Bergamaschi, P., Pagliari, V., Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W., van Aardenne, J. A., Monni, S., Doering, U., Petrescu, A. M. R., Solazzo, E., and Oreggioni, G. D.: EDGAR v4.3.2 Global Atlas of the three major greenhouse gas emissions for the period 1970–2012, *Earth System Science Data*, 11, 959–1002, <https://doi.org/10.5194/essd-11-959-2019>, 2019.
- Karion, A., Sweeney, C., Tans, P., and Newberger, T.: AirCore: An Innovative Atmospheric Sampling System, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 27, 1839–1853, <https://doi.org/10.1175/2010JTECHA1448.1>, 2010.
- Kasting, J. F.: When Methane Made Climate, *Scientific American*, 291, 78–85, <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0704-78>, 2004.
- Kiemle, C., Quatrevalet, M., Ehret, G., Amediek, A., Fix, A., and Wirth, M.: Sensitivity studies for a space-based methane lidar mission, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 2195–2211, <https://doi.org/10.5194/amt-4-2195-2011>, 2011.
- King, S. L., Quay, P. D., and Lansdown, J. M.: The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94, 18 273–18 277, <https://doi.org/10.1029/JD094iD15p18273>, 1989.
- Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunio, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D. R., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P., Castaldi, S., Chevallier, F., Feng, L., Fraser, A., Heimann, M., Hodson, E. L., Houweling, S., Josse, B., Fraser, P. J., Krummel, P. B., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R. L., Le Quéré, C., Naik, V., O’Doherty, S., Palmer, P. I., Pison, I., Plummer, D., Poulter, B., Prinn, R. G., Rigby, M., Ringeval, B., Santini, M., Schmidt, M., Shindell, D. T., Simpson, I. J., Spahni, R., Steele, L. P., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., van der Werf, G. R., Voulgarakis, A., van Weele, M., Weiss, R. F., Williams, J. E., and Zeng, G.: Three decades of global methane sources and sinks, *Nature Geoscience*, 6, 813–823, <https://doi.org/10.1038/ngeo1955>, 2013.
- Klauda, J. B. and Sandler, S. I.: Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment, *Energy & Fuels*, 19, 459–470, <https://doi.org/10.1021/ef049798o>, 2005.
- Klevenhusen, F., Bernasconi, S. M., Kreuzer, M., and Soliva, C. R.: Experimental validation of the Intergovernmental Panel on Climate Change default values for ruminant-derived methane and its carbon-isotope signature, *Animal Production Science*, 50, 159, <https://doi.org/10.1071/AN09112>, 2010.
- Kort, E. A., Smith, M. L., Murray, L. T., Gvakharia, A., Brandt, A. R., Peischl, J., Ryerson, T. B., Sweeney, C., and Travis, K.: Fugitive emissions from the Bakken shale illustrate role of shale production in global ethane shift, *Geophysical Research Letters*, 43, 4617–4623, <https://doi.org/doi.org/10.1002/2016GL068703>, 2016.
- Krissansen-Totton, J., Arney, G. N., and Catling, D. C.: Constraining the climate and ocean pH of the early Earth with a geological carbon cycle model, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115, 4105–4110, <https://doi.org/10.1073/pnas.1721296115>, 2018.
- Krol, M. and Lelieveld, J.: Can the variability in tropospheric OH be deduced from measurements of 1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform) ?, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2002JD002423>, 2003.

- Krol, M. C., Meirink, J. F., Bergamaschi, P., Mak, J. E., Lowe, D., Jöckel, P., Houweling, S., and Röckmann, T.: What can ^{14}C measurements tell us about OH?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5033–5044, <https://doi.org/10.5194/acp-8-5033-2008>, 2008.
- Kulawik, S., Wunch, D., O'Dell, C., Frankenberg, C., Reuter, M., Oda, T., Chevallier, F., Sherlock, V., Buchwitz, M., Osterman, G., Miller, C. E., Wennberg, P. O., Griffith, D., Morino, I., Dubey, M. K., Deutscher, N. M., Notholt, J., Hase, F., Warneke, T., Sussmann, R., Robinson, J., Strong, K., Schneider, M., De Mazière, M., Shiomi, K., Feist, D. G., Iraci, L. T., and Wolf, J.: Consistent evaluation of ACOS-GOSAT, BESD-SCIAMACHY, CarbonTracker, and MACC through comparisons to TC-CON, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 683–709, <https://doi.org/10.5194/amt-9-683-2016>, 2016.
- Kuze, A., Suto, H., Nakajima, M., and Hamazaki, T.: Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fourier-transform spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for greenhouse gases monitoring, *Applied Optics*, 48, 6716–6733, <https://doi.org/10.1364/AO.48.006716>, 2009.
- Kuze, A., Suto, H., Shiomi, K., Kawakami, S., Tanaka, M., Ueda, Y., Deguchi, A., Yoshida, J., Yamamoto, Y., Kataoka, F., Taylor, T. E., and Buijs, H. L.: Update on GOSAT TANSO-FTS performance, operations, and data products after more than 6 years in space, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 2445–2461, <https://doi.org/10.5194/amt-9-2445-2016>, 2016.
- Lamb, B. K., Edburg, S. L., Ferrara, T. W., Howard, T., Harrison, M. R., Kolb, C. E., Townsend-Small, A., Dyck, W., Possolo, A., and Whetstone, J. R.: Direct Measurements Show Decreasing Methane Emissions from Natural Gas Local Distribution Systems in the United States, *Environmental Science & Technology*, 49, 5161–5169, <https://doi.org/10.1021/es505116p>, 2015.
- Lambert, G. and Schmidt, S.: Reevaluation of the oceanic flux of methane: Uncertainties and long term variations, *Chemosphere*, 26, 579–589, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90443-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90443-9), 1993.
- Lan, X., Tans, P., Sweeney, C., Andrews, A., Dlugokencky, E., Schwietzke, S., Kofler, J., McKain, K., Thoning, K., Croftwell, M., Montzka, S., Miller, B. R., and Biraud, S. C.: Long-Term Measurements Show Little Evidence for Large Increases in Total U.S. Methane Emissions Over the Past Decade, *Geophysical Research Letters*, 46, 4991–4999, <https://doi.org/10.1029/2018GL081731>, 2019.
- Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Pak, B. C., Steele, L. P., Lloyd, J., Trudinger, C. M., and Allison, C. E.: Interannual growth rate variations of atmospheric CO_2 and its $\delta^{13}\text{C}$, H_2 , CH_4 , and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 21–1–21–22, <https://doi.org/10.1029/2001GB001466>, 2002.
- Lassey, K. R., Lowe, D. C., and Manning, M. R.: The trend in atmospheric methane $\delta^{13}\text{C}$ and implications for isotopic constraints on the global methane budget, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 41–49, <https://doi.org/10.1029/1999GB900094>, 2000.
- Lassey, K. R., Etheridge, D. M., Lowe, D. C., Smith, A. M., and Ferretti, D. F.: Centennial evolution of the atmospheric methane budget: what do the carbon isotopes tell us?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2119–2139, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2119-2007>, 2007a.
- Lassey, K. R., Lowe, D. C., and Smith, A. M.: The atmospheric cycling of radiomethane and the "fossil fraction" of the methane source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2141–2149, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2141-2007>, 2007b.
- Lauvernet, C., Brankart, J.-M., Castruccio, F., Broquet, G., Brasseur, P., and Verron, J.: A truncated Gaussian filter for data assimilation with inequality constraints: Application to the hydrostatic stability condition in ocean models, *Ocean Modelling*, 27, 1–17, <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2008.10.007>, 2009.
- Leicester, H. M.: *The Development of Modern Chemistry*. Aaron J. Ihde. Harper and Row, New York, 1964. xii + 851 pp. Illus., *Science*, 148, 489–490, <https://doi.org/10.1126/science.148.3669.489-a>, 1965.
- Lelieveld, J., Peters, W., Dentener, F. J., and Krol, M. C.: Stability of tropospheric hydroxyl chemistry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, ACH 17–1–ACH 17–11, <https://doi.org/10.1029/2002JD002272>, 2002.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., and Taraborrelli, D.: Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 12 477–12 493, <https://doi.org/10.5194/acp-16-12477-2016>, 2016.
- Lelieveld, J., Bourtsoukidis, E., Brühl, C., Fischer, H., Fuchs, H., Harder, H., Hofzumahaus, A., Holland, F., Marno, D., Neumaier, M., Pozzer, A., Schlager, H., Williams, J., Zahn, A., and Ziereis, H.: The South Asian monsoon—pollution pump and purifier, *Science*, 361, 270–273, <https://doi.org/10.1126/science.aar2501>, 2018.
- Levin, I., Bergamaschi, P., Dörr, H., and Trapp, D.: Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany, *Chemosphere*, 26, 161–177, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90419-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90419-6), 1993.
- Levin, I., Veidt, C., Vaughn, B. H., Brailsford, G., Bromley, T., Heinz, R., Lowe, D., Miller, J. B., Poß, C., and White, J. W. C.: No inter-hemispheric $\delta^{13}\text{C}$ trend observed, *Nature*, 486, E3–E4, <https://doi.org/10.1038/nature11175>, 2012.

- Levine, J. S.: Biomass burning and the production of greenhouse gases, in *Climate Biosphere Interaction: Biogenic Emissions and the Environmental Effects of Climate Change*, 1994.
- Levy, H.: Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 173, 141–143, <https://doi.org/10.1126/science.173.3992.141>, 1971.
- Liesack, W., Schnell, S., and Revsbech, N. P.: Microbiology of flooded rice paddies, *FEMS Microbiology Reviews*, 24, 625–645, <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2000.tb00563.x>, 2000.
- Lin, C. L. and DeMore, W. B.: Reactions of atomic oxygen (1D) with methane and ethane, *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 863–869, <https://doi.org/10.1021/j100626a001>, 1973.
- Liu, X., Weinbren, A. L., Chang, H., Tadić, J., Mountain, M. E., Trudeau, M. E., Andrews, A. E., Chen, Z., and Miller, S. M.: Data reduction for inverse modeling: an adaptive approach v1.0, *Geoscientific Model Development Discussions*, pp. 1–21, <https://doi.org/10.5194/gmd-2020-246>, 2020.
- Lobert, J. M., Scharffe, D. H., Hao, W., Kuhlbusch, T. A., Seuwen, R., Warneck, P., and Crutzen, P. J.: Experimental evaluation of biomass burning emissions: Nitrogen and carbon containing compounds, *Global biomass burning. Atmospheric, climatic, and biospheric implications*, URL http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:23066772, 1991.
- Locatelli, R., Bousquet, P., Chevallier, F., Fortems-Cheney, A., Szopa, S., Saunois, M., Agusti-Panareda, A., Bergmann, D., Bian, H., Cameron-Smith, P., Chipperfield, M. P., Gloor, E., Houweling, S., Kawa, S. R., Krol, M., Patra, P. K., Prinn, R. G., Rigby, M., Saito, R., and Wilson, C.: Impact of transport model errors on the global and regional methane emissions estimated by inverse modelling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9917–9937, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9917-2013>, 2013.
- Locatelli, R., Bousquet, P., Hourdin, F., Saunois, M., Cozic, A., Couvreux, F., Grandpeix, J.-Y., Lefebvre, M.-P., Rio, C., Bergamaschi, P., Chambers, S. D., Karstens, U., Kazan, V., van der Laan, S., Meijer, H. A. J., Moncrieff, J., Ramonet, M., Scheeren, H. A., Schlosser, C., Schmidt, M., Vermeulen, A., and Williams, A. G.: Atmospheric transport and chemistry of trace gases in LMDz5B: evaluation and implications for inverse modelling, *Geoscientific Model Development*, 8, 129–150, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-129-2015>, 2015a.
- Locatelli, R., Bousquet, P., Saunois, M., Chevallier, F., and Cressot, C.: Sensitivity of the recent methane budget to LMDz sub-grid-scale physical parameterizations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 9765–9780, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9765-2015>, 2015b.
- Louis, J.-F.: A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary-Layer Meteorology*, 17, 187–202, <https://doi.org/10.1007/BF00117978>, 1979.
- Louergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., and Chappellaz, J.: Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years, *Nature*, 453, 383–386, <https://doi.org/10.1038/nature06950>, 2008.
- Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Létinois, L., Markakis, K., and Meleux, F.: CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling, *Geoscientific Model Development*, 10, 2397–2423, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-2397-2017>, 2017.
- Masarie, K. A. and Tans, P. P.: Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 11 593–11 610, <https://doi.org/10.1029/95JD00859>, 1995.
- McCarthy, M. C., Connell, P., and Boering, K. A.: Isotopic fractionation of methane in the stratosphere and its effect on free tropospheric isotopic compositions, *Geophysical Research Letters*, 28, 3657–3660, <https://doi.org/10.1029/2001GL013159>, 2001.
- McCarthy, M. C., Boering, K. A., Rice, A. L., Tyler, S. C., Connell, P., and Atlas, E.: Carbon and hydrogen isotopic compositions of stratospheric methane: 2. Two-dimensional model results and implications for kinetic isotope effects, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, <https://doi.org/10.1029/2002JD003183>, 2003.
- McNorton, J., Wilson, C., Gloor, M., Parker, R. J., Boesch, H., Feng, W., Hossaini, R., and Chipperfield, M. P.: Attribution of recent increases in atmospheric methane through 3-D inverse modelling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 18 149–18 168, <https://doi.org/10.5194/acp-18-18149-2018>, 2018.
- Meinshausen, M., Vogel, E., Nauels, A., Lorbacher, K., Meinshausen, N., Etheridge, D. M., Fraser, P. J., Montzka, S. A., Rayner, P. J., Trudinger, C. M., Krummel, P. B., Beyerle, U., Canadell, J. G., Daniel, J. S., Enting, I. G., Law, R. M., Lunder, C. R., O'Doherty, S., Prinn, R. G., Reimann, S., Rubino, M., Velders, G. J. M., Vollmer, M. K., Wang, R. H. J., and Weiss, R.: Historical greenhouse gas concentrations for climate modelling (CMIP6), *Geoscientific Model Development*, 10, 2057–2116, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-2057-2017>, 2017.

- Meirink, J. F., Bergamaschi, P., and Krol, M. C.: Four-dimensional variational data assimilation for inverse modelling of atmospheric methane emissions: method and comparison with synthesis inversion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6341–6353, <https://doi.org/10.5194/acp-8-6341-2008>, 2008.
- Membrive, O., Crevoisier, C., Sweeney, C., Danis, F., Hertzog, A., Engel, A., Bönisch, H., and Picon, L.: AirCore-HR: a high-resolution column sampler to enhance the vertical description of CH₄ and CO₂, *Atmos. Meas. Tech.*, p. 20, 2017.
- Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.-L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., and Vivanco, M. G.: CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling, *Geoscientific Model Development*, 6, 981–1028, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-981-2013>, 2013.
- Michalak, A. M., Hirsch, A., Bruhwiler, L., Gurney, K. R., Peters, W., and Tans, P. P.: Maximum likelihood estimation of covariance parameters for Bayesian atmospheric trace gas surface flux inversions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, <https://doi.org/10.1029/2005JD005970>, 2005.
- Migeotte, M. V.: Spectroscopic Evidence of Methane in the Earth's Atmosphere, *Physical Review*, 73, 519–520, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.519.2>, 1948.
- Mital, K. M.: *Biogas Systems: Policies, Progress and Prospects*, Taylor & Francis, google-Books-ID: xe4cgQmAI64C, 1997.
- Molina, M. J. and Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810, <https://doi.org/10.1038/249810a0>, 1974.
- Monteil, G., Houweling, S., Dlugokenky, E. J., Maenhout, G., Vaughn, B. H., White, J. W. C., and Rockmann, T.: Interpreting methane variations in the past two decades using measurements of CH₄ mixing ratio and isotopic composition, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 9141–9153, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-11-9141-2011>, 2011.
- Montzka, S. A., Spivakovsky, C. M., Butler, J. H., Elkins, J. W., Lock, L. T., and Mondeel, D. J.: New Observational Constraints for Atmospheric Hydroxyl on Global and Hemispheric Scales, *Science*, 288, 500–503, <https://doi.org/10.1126/science.288.5465.500>, 2000.
- Montzka, S. A., Krol, M., Dlugokenky, E., Hall, B., Jockel, P., and Lelieveld, J.: Small Interannual Variability of Global Atmospheric Hydroxyl, *Science*, 331, 67–69, <https://doi.org/10.1126/science.1197640>, 2011.
- Morimoto, S., Fujita, R., Aoki, S., Goto, D., and Nakazawa, T.: Long-term variations of the mole fraction and carbon isotope ratio of atmospheric methane observed at Ny-Ålesund, Svalbard from 1996 to 2013, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 69, 1380–1397, <https://doi.org/10.1080/16000889.2017.1380497>, 2017.
- Murray, L. T., Mickley, L. J., Kaplan, J. O., Sofen, E. D., Pfeiffer, M., and Alexander, B.: Factors controlling variability in the oxidative capacity of the troposphere since the Last Glacial Maximum, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 3589–3622, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-14-3589-2014>, 2014.
- Murray, R. M., Bryant, A. M., and Leng, R. A.: Rates of production of methane in the rumen and large intestine of sheep, *British Journal of Nutrition*, 36, 1–14, <https://doi.org/10.1079/BJN19760053>, 1976.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., and Zhang, H.: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, 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*, p. 82, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- Müller, J.-F. and Stavrou, T.: Inversion of CO and NO_x emissions using the adjoint of the IMAGES model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1157–1186, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1157-2005>, 2005.
- Müller, R., Brenninkmeijer, C. A. M., and Crutzen, P. J.: A large ¹³C deficit in the lower Antarctic stratosphere due to “ozone hole” chemistry: Part II, Modeling, *Geophysical Research Letters*, 23, 2129–2132, <https://doi.org/10.1029/96GL01472>, 1996.
- Naik, V., Voulgarakis, A., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Lamarque, J.-F., Lin, M., Prather, M. J., Young, P. J., Bergmann, D., Cameron-Smith, P. J., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G. A., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., van Noije, T. P. C., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R., Shindell, D. T., Stevenson, D. S., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G.: Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5277–5298, <https://doi.org/10.5194/acp-13-5277-2013>, 2013.
- Nassar, R., Bernath, P. F., Boone, C. D., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Dufour, G., Froidevaux, L., Mahieu, E., McConnell, J. C., McLeod, S. D., Murtagh, D. P., Rinsland, C. P., Semeniuk, K., Skelton, R., Walker, K. A., and Zander, R.: A global inventory of stratospheric chlorine in 2004, *Journal of Geophysical Research*, 111, <https://doi.org/10.1029/2006JD007073>, 2006.

- Naus, S., Montzka, S. A., Pandey, S., Basu, S., Dlugokencky, E. J., and Krol, M.: Constraints and biases in a tropospheric two-box model of OH, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 407–424, <https://doi.org/10.5194/acp-19-407-2019>, 2019.
- Neef, L., Weele, M. v., and Velthoven, P. v.: Optimal estimation of the present-day global methane budget, *Global Biogeochemical Cycles*, 24, <https://doi.org/10.1029/2009GB003661>, 2010.
- Newsam, G. N. and Enting, I. G.: Inverse problems in atmospheric constituent studies. I. Determination of surface sources under a diffusive transport approximation, *Inverse Problems*, 4, 1037–1054, <https://doi.org/10.1088/0266-5611/4/4/008>, 1988.
- Nguyen, N. H., Turner, A. J., Yin, Y., Prather, M. J., and Frankenberg, C.: Effects of Chemical Feedbacks on Decadal Methane Emissions Estimates, *Geophysical Research Letters*, 47, e2019GL085706, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2019GL085706>, 2020.
- Nicely, J. M., Canty, T. P., Manyin, M., Oman, L. D., Salawitch, R. J., Steenrod, S. D., Strahan, S. E., and Strode, S. A.: Changes in Global Tropospheric OH Expected as a Result of Climate Change Over the Last Several Decades, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123, 10,774–10,795, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2018JD028388>, 2018.
- Nicewonger, M. R., Aydin, M., Prather, M. J., and Saltzman, E. S.: Extracting a History of Global Fire Emissions for the Past Millennium From Ice Core Records of Acetylene, Ethane, and Methane, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125, e2020JD032932, <https://doi.org/10.1029/2020JD032932>, 2020.
- Nisbet, E. G., Dlugokencky, E. J., Manning, M. R., Lowry, D., Fisher, R. E., France, J. L., Michel, S. E., Miller, J. B., White, J. W. C., Vaughn, B., Bousquet, P., Pyle, J. A., Warwick, N. J., Cain, M., Brownlow, R., Zazzeri, G., Lanoisellé, M., Manning, A. C., Gloor, E., Worthy, D. E. J., Brunke, E.-G., Labuschagne, C., Wolff, E. W., and Ganesan, A. L.: Rising atmospheric methane: 2007-2014 growth and isotopic shift: RISING METHANE 2007-2014, *Global Biogeochemical Cycles*, 30, 1356–1370, <https://doi.org/10.1002/2016GB005406>, 2016.
- Nisbet, E. G., Manning, M. R., Dlugokencky, E. J., Fisher, R. E., Lowry, D., Michel, S. E., Myhre, C. L., Platt, S. M., Allen, G., Bousquet, P., Brownlow, R., Cain, M., France, J. L., Hermansen, O., Hossaini, R., Jones, A. E., Levin, I., Manning, A. C., Myhre, G., Pyle, J. A., Vaughn, B. H., Warwick, N. J., and White, J. W. C.: Very Strong Atmospheric Methane Growth in the 4 Years 2014–2017: Implications for the Paris Agreement, *Global Biogeochemical Cycles*, 33, 318–342, <https://doi.org/10.1029/2018GB006009>, 2019.
- Osborne, S. A., Mills, G., Hayes, F., Ainsworth, E. A., Bükér, P., and Emberson, L.: Has the sensitivity of soybean cultivars to ozone pollution increased with time? An analysis of published dose–response data, *Global Change Biology*, 22, 3097–3111, <https://doi.org/10.1111/gcb.13318>, 2016.
- Ostler, A., Sussmann, R., Patra, P. K., Houweling, S., Bruine, M. D., Stiller, G. P., Haenel, F. J., Plieninger, J., Bousquet, P., Yin, Y., Saunio, M., Walker, K. A., Deutscher, N. M., Griffith, D. W. T., Blumenstock, T., Hase, F., Warneke, T., Wang, Z., Kivi, R., and Robinson, J.: Evaluation of column-averaged methane in models and TCCON with a focus on the stratosphere, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 4843–4859, <https://doi.org/doi.org/10.5194/amt-9-4843-2016>, 2016.
- Parker, R. J., Webb, A., Boesch, H., Somkuti, P., Barrio Guillo, R., Di Noia, A., Kalaitzi, N., Anand, J. S., Bergamaschi, P., Chevallier, F., Palmer, P. I., Feng, L., Deutscher, N. M., Feist, D. G., Griffith, D. W. T., Hase, F., Kivi, R., Morino, I., Notholt, J., Oh, Y.-S., Ohyama, H., Petri, C., Pollard, D. F., Roehl, C., Sha, M. K., Shiomi, K., Strong, K., Sussmann, R., Té, Y., Velasco, V. A., Warneke, T., Wennberg, P. O., and Wunch, D.: A decade of GOSAT Proxy satellite CH₄ observations, *Earth System Science Data*, 12, 3383–3412, <https://doi.org/doi.org/10.5194/essd-12-3383-2020>, 2020.
- Partington, J.: Joan Baptista van Helmont, *Annals of Science*, 1, 359–384, <https://doi.org/10.1080/00033793600200291>, 1936.
- Paterson, W. S. B.: *Physics of Glaciers*, Butterworth-Heinemann, google-Books-ID: X75dmp9QFbgC, 1994.
- Patra, P. K., Houweling, S., Krol, M., Bousquet, P., Belikov, D., Bergmann, D., Bian, H., Cameron-Smith, P., Chipperfield, M. P., Corbin, K., Fortems-Cheiney, A., Fraser, A., Gloor, E., Hess, P., Ito, A., Kawa, S. R., Law, R. M., Loh, Z., Maksyutov, S., Meng, L., Palmer, P. I., Prinn, R. G., Rigby, M., Saito, R., and Wilson, C.: TransCom model simulations of CH₄ and related species: linking transport, surface flux and chemical loss with CH₄ variability in the troposphere and lower stratosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12813–12837, <https://doi.org/10.5194/acp-11-12813-2011>, 2011.
- Patra, P. K., Krol, M. C., Montzka, S. A., Arnold, T., Atlas, E. L., Lintner, B. R., Stephens, B. B., Xiang, B., Elkins, J. W., Fraser, P. J., Ghosh, A., Hints, E. J., Hurst, D. F., Ishijima, K., Krummel, P. B., Miller, B. R., Miyazaki, K., Moore, F. L., Mühle, J., O'Doherty, S., Prinn, R. G., Steele, L. P., Takigawa, M., Wang, H. J., Weiss, R. F., Wofsy, S. C., and Young, D.: Observational evidence for interhemispheric hydroxyl-radical parity, *Nature*, 513, 219–223, <https://doi.org/10.1038/nature13721>, 2014.
- Patra, P. K., Saeki, T., Dlugokencky, E. J., Ishijima, K., Umezawa, T., Ito, A., Aoki, S., Morimoto, S., Kort, E. A., Crotwell, A., Kumar, K. R., and Nakazawa, T.: Regional Methane Emission Estimation Based on Observed Atmospheric Concentrations (2002-2012), *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, 94, 91–113, <https://doi.org/10.2151/jmsj.2016-006>, 2016.

- Patra, P. K., Krol, M. C., Prinn, R. G., Takigawa, M., Mühle, J., Montzka, S. A., Lal, S., Yamashita, Y., Naus, S., Chandra, N., Weiss, R. F., Krummel, P. B., Fraser, P. J., O'Doherty, S., and Elkins, J. W.: Methyl Chloroform Continues to Constrain the Hydroxyl (OH) Variability in the Troposphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126, e2020JD033862, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2020JD033862>, 2021.
- Pavlov, A. A., Kasting, J. F., Brown, L. L., Rages, K. A., and Freedman, R.: Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 105, 11 981–11 990, <https://doi.org/10.1029/1999JE001134>, 2000.
- Peters, W., Miller, J. B., Whitaker, J., Denning, A. S., Hirsch, A., Krol, M. C., Zupanski, D., Bruhwiler, L., and Tans, P. P.: An ensemble data assimilation system to estimate CO₂ surface fluxes from atmospheric trace gas observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2005JD006157>, 2005.
- Petrenko, V. V., Smith, A. M., Schaefer, H., Riedel, K., Brook, E., Baggenstos, D., Harth, C., Hua, Q., Buizert, C., Schilt, A., Fain, X., Mitchell, L., Bauska, T., Orsi, A., Weiss, R. F., and Severinghaus, J. P.: Minimal geological methane emissions during the Younger Dryas–Preboreal abrupt warming event, *Nature*, 548, 443–446, <https://doi.org/10.1038/nature23316>, 2017.
- Peylin, P., Rayner, P. J., Bousquet, P., Carouge, C., Hourdin, F., Heinrich, P., Ciais, P., and contributors, A.: Daily CO₂ flux estimates over Europe from continuous atmospheric measurements: 1, inverse methodology, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3173–3186, <https://doi.org/10.5194/acp-5-3173-2005>, 2005.
- Pison, I., Bousquet, P., Chevallier, F., Szopa, S., and Hauglustaine, D.: Multi-species inversion of CH₄, CO and H₂ emissions from surface measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, p. 17, 2009.
- Polag, D. and Keppler, F.: Global methane emissions from the human body: Past, present and future, *Atmospheric Environment*, 214, 116 823, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116823>, 2019.
- Popova, M.: Structure et activité de la communauté des Archaea méthanogènes du rumen en relation avec la production de méthane par les ruminants, Université Blaise Pascal- Clermont-Ferrand II, p. 283, 2011.
- Portmann, R. W., Daniel, J. S., and Ravishankara, A. R.: Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367, 1256–1264, <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0377>, 2012.
- Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Ciais, P., Pregon, A., Saunio, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Brovkin, V., Jones, C. D., Joos, F., Gedney, N., Ito, A., Kleinen, T., Koven, C. D., McDonald, K., Melton, J. R., Peng, C., Peng, S., Prigent, C., Schroeder, R., Riley, W. J., Saito, M., Spahni, R., Tian, H., Taylor, L., Viovy, N., Wilton, D., Wiltshire, A., Xu, X., Zhang, B., Zhang, Z., and Zhu, Q.: Global wetland contribution to 2000–2012 atmospheric methane growth rate dynamics, *Environmental Research Letters*, 12, 094 013, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa8391>, 2017.
- Prather, M. and Spivakovsky, C. M.: Tropospheric OH and the lifetimes of hydrochlorofluorocarbons, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 95, 18 723–18 729, <https://doi.org/doi.org/10.1029/JD095iD11p18723>, 1990.
- Prather, M. J., Holmes, C. D., and Hsu, J.: Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry: ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND GREENHOUSE GASES, *Geophysical Research Letters*, 39, n/a–n/a, <https://doi.org/10.1029/2012GL051440>, 2012.
- Prinn, R., Cunnold, D., Simmonds, P., Alyea, F., Boldi, R., Crawford, A., Fraser, P., Gutzler, D., Hartley, D., Rosen, R., and Rasmussen, R.: Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978–1990, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97, 2445–2461, <https://doi.org/doi.org/10.1029/91JD02755>, 1992.
- Prinn, R. G., Weiss, R. F., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Cunnold, D. M., Alyea, F. N., O'Doherty, S., Salameh, P., Miller, B. R., Huang, J., Wang, R. H. J., Hartley, D. E., Harth, C., Steele, L. P., Sturrock, G., Midgley, P. M., and McCulloch, A.: A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 17 751–17 792, <https://doi.org/10.1029/2000JD900141>, 2000.
- Prinn, R. G., Huang, J., Weiss, R. F., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., McCulloch, A., Harth, C., Salameh, P., O'Doherty, S., Wang, R. H. J., Porter, L., and Miller, B. R.: Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades, *Science*, 292, 1882–1888, <https://doi.org/10.1126/science.1058673>, 2001.
- Prinn, R. G., Huang, J., Weiss, R. F., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., McCulloch, A., Harth, C., Reimann, S., Salameh, P., O'Doherty, S., Wang, R. H. J., Porter, L. W., Miller, B. R., and Krummel, P. B.: Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century, *Geophysical Research Letters*, 32, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2004GL022228>, 2005.
- Quay, P., Stutsman, J., Wilbur, D., Snover, A., Dlugokencky, E., and Brown, T.: The isotopic composition of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 445–461, <https://doi.org/10.1029/1998GB900006>, 1999.

- Quay, P. D., King, S. L., Lansdown, J. M., and Wilbur, D. O.: Isotopic composition of methane released from wetlands: Implications for the increase in atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 385–397, <https://doi.org/10.1029/GB002i004p00385>, 1988.
- Rasmussen, R. A. and Khalil, M. a. K.: Atmospheric methane (CH₄): Trends and seasonal cycles, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86, 9826–9832, <https://doi.org/10.1029/JC086iC10p09826>, 1981.
- Rayner, P. J., Enting, I. G., Francey, R. J., and Langenfelds, R.: Reconstructing the recent carbon cycle from atmospheric CO₂, δ¹³C and O₂/N₂ observations, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 51, 213–232, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v51i2.16273>, 1999.
- Rayner, P. J., Michalak, A. M., and Chevallier, F.: Fundamentals of data assimilation applied to biogeochemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 13 911–13 932, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13911-2019>, 2019.
- Reeburgh, W. S., Hirsch, A. I., Sansone, F. J., Popp, B. N., and Rust, T. M.: Carbon kinetic isotope effect accompanying microbial oxidation of methane in boreal forest soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4761–4767, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00277-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00277-9), 1997.
- Rice, A. L., Tyler, S. C., McCarthy, M. C., Boering, K. A., and Atlas, E.: Carbon and hydrogen isotopic compositions of stratospheric methane: 1. High-precision observations from the NASA ER-2 aircraft, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, <https://doi.org/10.1029/2002JD003042>, 2003.
- Rice, A. L., Butenhoff, C. L., Teama, D. G., Röger, F. H., Khalil, M. A. K., and Rasmussen, R. A.: Atmospheric methane isotopic record favors fossil sources flat in 1980s and 1990s with recent increase, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 10 791–10 796, <https://doi.org/10.1073/pnas.1522923113>, 2016.
- Rice, D. D.: Composition and origins of coalbed gas: Hydrocarbons from coal, *AAPG Studies in Geology*, pp. 159–184, 1993.
- Ridgwell, A. J., Marshall, S. J., and Gregson, K.: Consumption of atmospheric methane by soils: A process-based model, *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 59–70, <https://doi.org/10.1029/1998GB900004>, 1999.
- Rigby, M., Manning, A. J., and Prinn, R. G.: The value of high-frequency, high-precision methane isotopologue measurements for source and sink estimation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD017384>, 2012.
- Rigby, M., Montzka, S. A., Prinn, R. G., White, J. W. C., Young, D., O'Doherty, S., Lunt, M. F., Ganesan, A. L., Manning, A. J., Simmonds, P. G., Salameh, P. K., Harth, C. M., Mühle, J., Weiss, R. F., Fraser, P. J., Steele, L. P., Krummel, P. B., McCulloch, A., and Park, S.: Role of atmospheric oxidation in recent methane growth, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114, 5373–5377, <https://doi.org/10.1073/pnas.1616426114>, 2017.
- Riley, W. J., Subin, Z. M., Lawrence, D. M., Swenson, S. C., Torn, M. S., Meng, L., Mahowald, N. M., and Hess, P.: Barriers to predicting changes in global terrestrial methane fluxes: analyses using CLM4Me, a methane biogeochemistry model integrated in CESM, *Biogeosciences*, 8, 1925–1953, <https://doi.org/10.5194/bg-8-1925-2011>, 2011.
- Rodenbeck, C., Houweling, S., Gloor, M., and Heimann, M.: CO₂ flux history 1982–2001 inferred from atmospheric data using a global inversion of atmospheric transport, *Atmos. Chem. Phys.*, p. 46, 2003.
- Rodhe, H., Charlson, R., and Crawford, E.: Svante Arrhenius and the Greenhouse Effect, *Ambio*, 26, 2–5, URL www.jstor.org/stable/4314542, 1997.
- Rosentreter, J. A., Borges, A. V., Deemer, B. R., Holgerson, M. A., Liu, S., Song, C., Melack, J., Raymond, P. A., Duarte, C. M., Allen, G. H., Olefeldt, D., Poulter, B., Battin, T. I., and Eyre, B. D.: Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources, *Nature Geoscience*, pp. 1–6, <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00715-2>, 2021.
- Rouland, C.: Les mécanismes de production de méthane par les Termites en forêt tropicale, *Courrier de l'Environnement de l'inra*, URL hal.archives-ouvertes.fr/hal-01206267/file/C23Rouland.pdf, 2012.
- Röckmann, T., Groß, J.-U., and Müller, R.: The impact of anthropogenic chlorine emissions, stratospheric ozone change and chemical feedbacks on stratospheric water, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 693–699, <https://doi.org/10.5194/acp-4-693-2004>, 2004.
- Röckmann, T., Brass, M., Borchers, R., and Engel, A.: The isotopic composition of methane in the stratosphere: high-altitude balloon sample measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 13 287–13 304, <https://doi.org/10.5194/acp-11-13287-2011>, 2011.

- Röckmann, T., Eyer, S., van der Veen, C., Popa, M. E., Tuzson, B., Monteil, G., Houweling, S., Harris, E., Brunner, D., Fischer, H., Zazzeri, G., Lowry, D., Nisbet, E. G., Brand, W. A., Necki, J. M., Emmenegger, L., and Mohn, J.: In situ observations of the isotopic composition of methane at the Cabauw tall tower site, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 10469–10487, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10469-2016>, 2016.
- Sansone, F. J., Popp, B. N., Gasc, A., Graham, A. W., and Rust, T. M.: Highly elevated methane in the eastern tropical North Pacific and associated isotopically enriched fluxes to the atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 28, 4567–4570, <https://doi.org/10.1029/2001GL013460>, 2001.
- Sasakawa, M., Shimoyama, K., Machida, T., Tsuda, N., Suto, H., Arshinov, M., Davydov, D., Fofonov, A., Krasnov, O., Saeki, T., Koyama, Y., and Maksyutov, S.: Continuous measurements of methane from a tower network over Siberia, *Tellus B*, 62, 403–416, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2010.00494.x>, 2010.
- Saueressig, G., Bergamaschi, P., Crowley, J. N., Fischer, H., and Harris, G. W.: Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH₄ with Cl atoms, *Geophysical Research Letters*, 22, 1225–1228, <https://doi.org/10.1029/95GL00881>, 1995.
- Saueressig, G., Bergamaschi, P., Crowley, J. N., Fischer, H., and Harris, G. W.: D/H kinetic isotope effect in the reaction CH₄+Cl, *Geophysical Research Letters*, 23, 3619–3622, <https://doi.org/10.1029/96GL03292>, 1996.
- Saueressig, G., Crowley, J. N., Bergamaschi, P., Brühl, C., Brenninkmeijer, C. A. M., and Fischer, H.: Carbon 13 and D kinetic isotope effects in the reactions of CH₄ with O(¹D) and OH: New laboratory measurements and their implications for the isotopic composition of stratospheric methane, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 23 127–23 138, <https://doi.org/10.1029/2000JD000120>, 2001.
- Saunio, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F. N., Castaldi, S., Jackson, R. B., Alexe, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Brovkin, V., Bruhwiler, L., Crevoisier, C., Crill, P., Covey, K., Curry, C., Frankenberg, C., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Ishizawa, M., Ito, A., Joos, F., Kim, H.-S., Kleinen, T., Krummel, P., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R., Locatelli, R., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K. C., Marshall, J., Melton, J. R., Morino, I., Naik, V., O'Doherty, S., Parmentier, F.-J. W., Patra, P. K., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Pison, I., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Riley, W. J., Saito, M., Santini, M., Schroeder, R., Simpson, I. J., Spahni, R., Steele, P., Takizawa, A., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Viovy, N., Voulgarakis, A., van Weele, M., van der Werf, G. R., Weiss, R., Wiedinmyer, C., Wilton, D. J., Wiltshire, A., Worthy, D., Wunch, D., Xu, X., Yoshida, Y., Zhang, B., Zhang, Z., and Zhu, Q.: The global methane budget 2000–2012, *Earth System Science Data*, 8, 697–751, <https://doi.org/10.5194/essd-8-697-2016>, 2016.
- Saunio, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F. N., Castaldi, S., Jackson, R. B., Alexe, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Crevoisier, C., Crill, P., Covey, K., Frankenberg, C., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Ishizawa, M., Ito, A., Joos, F., Kim, H.-S., Kleinen, T., Krummel, P., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R., Locatelli, R., Machida, T., Maksyutov, S., Melton, J. R., Morino, I., Naik, V., O'Doherty, S., Parmentier, F.-J. W., Patra, P. K., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Pison, I., Prinn, R., Ramonet, M., Riley, W. J., Saito, M., Santini, M., Schroeder, R., Simpson, I. J., Spahni, R., Takizawa, A., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weiss, R., Wilton, D. J., Wiltshire, A., Worthy, D., Wunch, D., Xu, X., Yoshida, Y., Zhang, B., Zhang, Z., and Zhu, Q.: Variability and quasi-decadal changes in the methane budget over the period 2000–2012, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 11 135–11 161, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11135-2017>, 2017.
- Saunio, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Patra, P. K., Ciais, P., Arora, V. K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P. M., Covey, K., Curry, C. L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M. I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K. M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., Laruelle, G. G., Liu, L., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K. C., McNorton, J., Miller, P. A., Melton, J. R., Morino, I., Müller, J., Murguía-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R. J., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W. J., Rosentreter, J. A., Segers, A., Simpson, I. J., Shi, H., Smith, S. J., Steele, L. P., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F. N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T. S., van Weele, M., van der Werf, G. R., Weiss, R. F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W., Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Q., Zhu, Q., and Zhuang, Q.: The Global Methane Budget 2000–2017, *Earth System Science Data*, 12, 1561–1623, <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>, 2020.
- Schaefer, H.: On the Causes and Consequences of Recent Trends in Atmospheric Methane, *Current Climate Change Reports*, 5, 259–274, <https://doi.org/10.1007/s40641-019-00140-z>, 2019.
- Schaefer, H., Fletcher, S. E. M., Veidt, C., Lassey, K. R., Brailsford, G. W., Bromley, T. M., Dlugokencky, E. J., Michel, S. E., Miller, J. B., Levin, I., Lowe, D. C., Martin, R. J., Vaughn, B. H., and White, J. W. C.: A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by ¹³CH₄, *Science*, 352, 80–84, <https://doi.org/10.1126/science.aad2705>, 2016.

- Schmidt, G. A., Ruedy, R. A., Miller, R. L., and Lacis, A. A.: Attribution of the present-day total greenhouse effect, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, <https://doi.org/10.1029/2010JD014287>, 2010.
- Schuur, E. A. G., McGuire, A. D., Schädel, C., Grosse, G., Harden, J. W., Hayes, D. J., Hugelius, G., Koven, C. D., Kuhry, P., Lawrence, D. M., Natali, S. M., Olefeldt, D., Romanovsky, V. E., Schaefer, K., Turetsky, M. R., Treat, C. C., and Vonk, J. E.: Climate change and the permafrost carbon feedback, *Nature*, 520, 171–179, <https://doi.org/10.1038/nature14338>, 2015.
- Schwietzke, S., Sherwood, O. A., Bruhwiler, L. M. P., Miller, J. B., Etiope, G., Dlugokencky, E. J., Michel, S. E., Arling, V. A., Vaughn, B. H., White, J. W. C., and Tans, P. P.: Upward revision of global fossil fuel methane emissions based on isotope database, *Nature*, 538, 88–91, <https://doi.org/10.1038/nature19797>, 2016.
- Sherwen, T., Schmidt, J. A., Evans, M. J., Carpenter, L. J., Großmann, K., Eastham, S. D., Jacob, D. J., Dix, B., Koenig, T. K., Sinreich, R., Ortega, I., Volkamer, R., Saiz-Lopez, A., Prados-Roman, C., Mahajan, A. S., and Ordóñez, C.: Global impacts of tropospheric halogens (Cl, Br, I) on oxidants and composition in GEOS-Chem, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 12 239–12 271, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-16-12239-2016>, 2016.
- Sherwood, O. A., Schwietzke, S., Arling, V. A., and Etiope, G.: Global Inventory of Gas Geochemistry Data from Fossil Fuel, Microbial and Burning Sources, version 2017, *Earth System Science Data*, 9, 639–656, <https://doi.org/10.5194/essd-9-639-2017>, 2017.
- Simpson, I. J., Sulbaek Andersen, M. P., Meinardi, S., Bruhwiler, L., Blake, N. J., Helmig, D., Rowland, F. S., and Blake, D. R.: Long-term decline of global atmospheric ethane concentrations and implications for methane, *Nature*, 488, 490–494, <https://doi.org/10.1038/nature11342>, 2012.
- Singh, H. B., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., and Jacob, D. J.: High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 378, 50–54, <https://doi.org/10.1038/378050a0>, 1995.
- Smith, M. L., Kort, E. A., Karion, A., Sweeney, C., Herndon, S. C., and Yacovitch, T. I.: Airborne Ethane Observations in the Barnett Shale: Quantification of Ethane Flux and Attribution of Methane Emissions, *Environmental Science & Technology*, 49, 8158–8166, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00219>, 2015.
- Snover, A. K. and Quay, P. D.: Hydrogen and carbon kinetic isotope effects during soil uptake of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 25–39, <https://doi.org/10.1029/1999GB900089>, 2000.
- Stephens, E. R.: Tropospheric methane: Concentrations between 1963 and 1970, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, 13 076–13 080, <https://doi.org/doi.org/10.1029/JD090iD07p13076>, 1985.
- Stevens, C. M. and Engelkemeir, A.: Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 93, 725–733, <https://doi.org/doi.org/10.1029/JD093iD01p00725>, 1988.
- Stevenson, D. S., Zhao, A., Naik, V., O'Connor, F. M., Tilmes, S., Zeng, G., Murray, L. T., Collins, W. J., Griffiths, P. T., Shim, S., Horowitz, L. W., Sentman, L. T., and Emmons, L.: Trends in global tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime since 1850 from AerChemMIP, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 12 905–12 920, <https://doi.org/10.5194/acp-20-12905-2020>, 2020.
- Stolper, D. A., Sessions, A. L., Ferreira, A. A., Santos Neto, E. V., Schimmelmann, A., Shusta, S. S., Valentine, D. L., and Eiler, J. M.: Combined ¹³C–D and D–D clumping in methane: Methods and preliminary results, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 169–191, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.045>, 2014.
- Strode, S. A., Wang, J. S., Manyin, M., Duncan, B., Hossaini, R., Keller, C. A., Michel, S. E., and White, J. W. C.: Strong sensitivity of the isotopic composition of methane to the plausible range of tropospheric chlorine, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 8405–8419, <https://doi.org/10.5194/acp-20-8405-2020>, 2020.
- Stüeken, E. E. and Buick, R.: Environmental control on microbial diversification and methane production in the Mesoarchean, *Precambrian Research*, 304, 64–72, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.11.003>, 2018.
- Suto, H., Kataoka, F., Kikuchi, N., Knuteson, R. O., Butz, A., Haun, M., Buijs, H., Shiomi, K., Imai, H., and Kuze, A.: Thermal and near-infrared sensor for carbon observation Fourier transform spectrometer-2 (TANSO-FTS-2) on the Greenhouse gases Observing SATellite-2 (GOSAT-2) during its first year in orbit, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 2013–2039, <https://doi.org/10.5194/amt-14-2013-2021>, 2021.
- Szopa, S., Naik, V., Adhikary, B., Artaxo, P., Berntsen, T., Collins, W. D., Fuzzi, S., Gallardo, L., Kiendler-Scharr, A., Klimont, Z., Liao, H., Unger, N., and Zanis, P.: Short-Lived Climate Forcers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)], Cambridge University Press, in Press, 2021.

- Szénási, B., Berchet, A., Broquet, G., Segers, A., Denier van der Gon, H., Krol, M., Hullegie, J. J., Kiesow, A., Günther, D., Petrescu, A. M. R., Saunio, M., Bousquet, P., and Pison, I.: A pragmatic protocol for characterising errors in atmospheric inversions of methane emissions over Europe, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 73, 1–23, <https://doi.org/10.1080/16000889.2021.1914989>, 2021.
- Takigawa, M., Takahashi, M., and Akiyoshi, H.: Simulation of ozone and other chemical species using a Center for Climate System Research/National Institute for Environmental Studies atmospheric GCM with coupled stratospheric chemistry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 14 003–14 018, <https://doi.org/10.1029/1998JD100105>, 1999.
- Tans, P. P.: A note on isotopic ratios and the global atmospheric methane budget, *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 77–81, <https://doi.org/10.1029/96GB03940>, 1997.
- Terrenoire, E., Hauglustaine, D., Gasser, T., and Penanhoat, O.: The impact of carbon dioxide aviation emissions on future climate change, in: 1st Edition of the Aerospace Europe Conference – AEC2020, Bordeaux, France, URL hal.archives-ouvertes.fr/hal-02859983, 2020.
- Thanwerdas, J., Saunio, M., Berchet, A., Pison, I., Vaughn, B. H., Michel, S. E., and Bousquet, P.: Variational inverse modelling within the Community Inversion Framework to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH_4 : a case study with model LMDz-SACS, *Geoscientific Model Development Discussions*, pp. 1–29, <https://doi.org/10.5194/gmd-2021-106>, 2021a.
- Thanwerdas, J., Saunio, M., Pison, I., Hauglustaine, D., Berchet, A., Baier, B., Sweeney, C., and Bousquet, P.: How do Cl concentrations matter for simulating, and estimating budget through atmospheric inversions, In preparation, 2021b.
- Thauer, R. K.: Biochemistry of methanogenesis: a tribute to Marjory Stephenson:1998 Marjory Stephenson Prize Lecture, *Microbiology*, 144, 2377–2406, <https://doi.org/10.1099/00221287-144-9-2377>, 1998.
- Thompson, R. L., Stohl, A., Zhou, L. X., Dlugokencky, E., Fukuyama, Y., Tohjima, Y., Kim, S.-Y., Lee, H., Nisbet, E. G., Fisher, R. E., Lowry, D., Weiss, R. F., Prinn, R. G., O’Doherty, S., Young, D., and White, J. W. C.: Methane emissions in East Asia for 2000–2011 estimated using an atmospheric Bayesian inversion, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 4352–4369, <https://doi.org/10.1002/2014JD022394>, 2015.
- Thompson, R. L., Nisbet, E. G., Pisso, I., Stohl, A., Blake, D., Dlugokencky, E. J., Helmig, D., and White, J. W. C.: Variability in Atmospheric Methane From Fossil Fuel and Microbial Sources Over the Last Three Decades, *Geophysical Research Letters*, 45, 11,499–11,508, <https://doi.org/10.1029/2018GL078127>, 2018.
- Tian, H., Xu, X., Liu, M., Ren, W., Zhang, C., Chen, G., and Lu, C.: Spatial and temporal patterns of CH_4 and N_2O fluxes in terrestrial ecosystems of North America during 1979–2008: application of a global biogeochemistry model, *Biogeosciences*, 7, 2673–2694, <https://doi.org/10.5194/bg-7-2673-2010>, 2010.
- Tian, H., Chen, G., Lu, C., Xu, X., Ren, W., Zhang, B., Banger, K., Tao, B., Pan, S., Liu, M., Zhang, C., Bruhwiler, L., and Wofsy, S.: Global methane and nitrous oxide emissions from terrestrial ecosystems due to multiple environmental changes, *Ecosystem Health and Sustainability*, 1, 1–20, <https://doi.org/10.1890/EHS14-0015.1>, 2015.
- Tian, H., Lu, C., Ciais, P., Michalak, A. M., Canadell, J. G., Saikawa, E., Huntzinger, D. N., Gurney, K. R., Sitch, S., Zhang, B., Yang, J., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, G., Dlugokencky, E., Friedlingstein, P., Melillo, J., Pan, S., Poulter, B., Prinn, R., Saunio, M., Schwalm, C. R., and Wofsy, S. C.: The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere, *Nature*, 531, 225–228, <https://doi.org/10.1038/nature16946>, 2016.
- Tiedtke, M.: A Comprehensive Mass Flux Scheme for Cumulus Parameterization in Large-Scale Models, *Monthly Weather Review*, 117, 1779–1800, [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1989\)117<1779:ACMFSF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1989)117<1779:ACMFSF>2.0.CO;2), 1989.
- Tierney, J. E., Zhu, J., King, J., Malevich, S. B., Hakim, G. J., and Poulsen, C. J.: Glacial cooling and climate sensitivity revisited, *Nature*, 584, 569–573, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2617-x>, 2020.
- Tissot, B. and Welte, D.: Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-96446-6>, 1978.
- Toon, G. C.: Atmospheric Line List for the 2014 TCCON Data Release, <https://doi.org/10.14291/TCCON.GGG2014.ATM.R0/1221656>, type: dataset, 2015.
- Topp, E. and Pattey, E.: Soils as sources and sinks for atmospheric methane, *Canadian Journal of Soil Science*, 77, 167–177, <https://doi.org/10.4141/S96-107>, 1997.
- Townsend-Small, A., Tyler, S. C., Pataki, D. E., Xu, X., and Christensen, L. E.: Isotopic measurements of atmospheric methane in Los Angeles, California, USA: Influence of “fugitive” fossil fuel emissions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD016826>, 2012.

- Tubiello, F. N., Salvatore, M., Rossi, S., Ferrara, A., Fitton, N., and Smith, P.: The FAOSTAT database of greenhouse gas emissions from agriculture, *Environmental Research Letters*, 8, 015 009, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/015009>, 2013.
- Turner, A. J., Frankenberg, C., Wennberg, P. O., and Jacob, D. J.: Ambiguity in the causes for decadal trends in atmospheric methane and hydroxyl, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114, 5367–5372, <https://doi.org/10.1073/pnas.1616020114>, 2017.
- Turner, A. J., Frankenberg, C., and Kort, E. A.: Interpreting contemporary trends in atmospheric methane, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116, 2805–2813, <https://doi.org/10.1073/pnas.1814297116>, 2019.
- Tyler, S. C., Zimmerman, P. R., Cumberbatch, C., Greenberg, J. P., Westberg, C., and Darlington, J. P. E. C.: Measurements and interpretation of $\delta^{13}\text{C}$ of methane from termites, rice paddies, and wetlands in Kenya, *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 341–355, <https://doi.org/10.1029/GB002i004p00341>, 1988.
- Tyler, S. C., Crill, P. M., and Brailsford, G. W.: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Fractionation of methane during oxidation in a temperate forested soil, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1625–1633, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90564-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90564-9), 1994.
- Tyndall, J.: On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption, and conduction., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 22, 169–194, <https://doi.org/10.1080/14786446108643138>, 1861.
- Ullrich, P. A., Jablonowski, C., Kent, J., Lauritzen, P. H., Nair, R., Reed, K. A., Zarzycki, C. M., Hall, D. M., Dazlich, D., Heikes, R., Konor, C., Randall, D., Dubos, T., Meurdesoif, Y., Chen, X., Harris, L., Kühnlein, C., Lee, V., Qaddouri, A., Girard, C., Giorgetta, M., Reinert, D., Klemp, J., Park, S.-H., Skamarock, W., Miura, H., Ohno, T., Yoshida, R., Walko, R., Reinecke, A., and Viner, K.: DCMIP2016: a review of non-hydrostatic dynamical core design and intercomparison of participating models, *Geoscientific Model Development*, 10, 4477–4509, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-4477-2017>, 2017.
- Umezawa, T., Brenninkmeijer, C. A. M., Röckmann, T., van der Veen, C., Tyler, S. C., Fujita, R., Morimoto, S., Aoki, S., Sowers, T., Schmitt, J., Bock, M., Beck, J., Fischer, H., Michel, S. E., Vaughn, B. H., Miller, J. B., White, J. W. C., Brailsford, G., Schaefer, H., Sperlach, P., Brand, W. A., Rothe, M., Blunier, T., Lowry, D., Fisher, R. E., Nisbet, E. G., Rice, A. L., Bergamaschi, P., Veidt, C., and Levin, I.: Interlaboratory comparison of $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurements of atmospheric CH_4 for combined use of data sets from different laboratories, *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 1207–1231, <https://doi.org/10.5194/amt-11-1207-2018>, 2018.
- UNFCCC: Global Methane Assessment: Benefits and Costs of Mitigating Methane Emissions, Nairobi: United Nations Environment Programme, 2021.
- USEPA: Greenhouse Gas Emissions Estimation Methodologies for Biogenic Emissions from Selected Source Categories: Solid Waste Disposal Wastewater Treatment Ethanol Fermentation, Measurement Policy Group, US EPA, available at: www3.epa.gov/ttnchie1/efpac/ghg/GHG_Biogenic_Report_draft_Dec1410.pdf (last access: 11 March 2020), 2010.
- USEPA: Global Anthropogenic Non- CO_2 Greenhouse Gas Emissions 1990–2030, EPA 430-R-12-006, US Environmental Protection Agency, 2012.
- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J., and Kasibhatla, P. S.: Global fire emissions estimates during 1997–2016, *Earth System Science Data*, 9, 697–720, <https://doi.org/10.5194/essd-9-697-2017>, 2017.
- Vaughn, B., Miller, J., Ferretti, D., and White, J.: Stable isotope measurements of atmospheric CO_2 and CH_4 , in: *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, pp. 272–304, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-044451114-0/50016-8>, 2004.
- Volta, A.: Lettere del signor don Alessandro Volta patrizio comasco e decurione ... sull'aria infiammabile nativa delle paludi, Sampietro editore, google-Books-ID: GnQgAQAAIAAJ, 1777.
- Von Clarmann, T.: Chlorine in the stratosphere, *Atmósfera*, 26, 415–458, [https://doi.org/10.1016/S0187-6236\(13\)71086-5](https://doi.org/10.1016/S0187-6236(13)71086-5), 2013.
- Voulgarakis, A., Naik, V., Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Young, P. J., Prather, M. J., Wild, O., Field, R. D., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G. A., Horowitz, L. W., Josse, B., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Stevenson, D. S., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G.: Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2563–2587, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2563-2013>, 2013.
- Wahlen, M., Tanaka, N., Henry, R., Deck, B., Zeglen, J., Vogel, J. S., Southon, J., Shemesh, A., Fairbanks, R., and Broecker, W.: Carbon-14 in Methane Sources and in Atmospheric Methane: The Contribution from Fossil Carbon, *Science*, 245, 286–290, <https://doi.org/10.1126/science.245.4915.286>, 1989.

- Wallmann, K., Pinero, E., Burwicz, E., Haeckel, M., Hensen, C., Dale, A., and Ruepke, L.: The Global Inventory of Methane Hydrate in Marine Sediments: A Theoretical Approach, *Energies*, 5, 2449–2498, <https://doi.org/10.3390/en5072449>, 2012.
- Wang, J. S., McElroy, M. B., Spivakovsky, C. M., and Jones, D. B. A.: On the contribution of anthropogenic Cl to the increase in $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric methane: ANTHROPOGENIC Cl AND $\delta^{13}\text{C}$ OF METHANE, *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 20–1–20–11, <https://doi.org/10.1029/2001GB001572>, 2002.
- Wang, W. C., Yung, Y. L., Lacis, A. A., Mo, T., and Hansen, J. E.: Greenhouse Effects due to Man-Made Perturbations of Trace Gases, *Science*, 194, 685–690, <https://doi.org/10.1126/science.194.4266.685>, 1976.
- Wang, X., Jacob, D. J., Eastham, S. D., Sulprizio, M. P., Zhu, L., Chen, Q., Alexander, B., Sherwen, T., Evans, M. J., Lee, B. H., Haskins, J. D., Lopez-Hilfiker, F. D., Thornton, J. A., Huey, G. L., and Liao, H.: The role of chlorine in global tropospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 3981–4003, <https://doi.org/10.5194/acp-19-3981-2019>, 2019.
- Wang, X., Jacob, D. J., Downs, W., Zhai, S., Zhu, L., Shah, V., Holmes, C. D., Sherwen, T., Alexander, B., Evans, M. J., Eastham, S. D., Neuman, J. A., Veres, P., Koenig, T. K., Volkamer, R., Huey, L. G., Bannan, T. J., Percival, C. J., Lee, B. H., and Thornton, J. A.: Global tropospheric halogen (Cl, Br, I) chemistry and its impact on oxidants, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pp. 1–34, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-441>, 2021.
- Warwick, N. J., Cain, M. L., Fisher, R., France, J. L., Lowry, D., Michel, S. E., Nisbet, E. G., Vaughn, B. H., White, J. W. C., and Pyle, J. A.: Using $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ and $\delta\text{D}\text{-CH}_4$ to constrain Arctic methane emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 14 891–14 908, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14891-2016>, 2016.
- Wells, K. C., Millet, D. B., Payne, V. H., Deventer, M. J., Bates, K. H., de Gouw, J. A., Graus, M., Warneke, C., Wisthaler, A., and Fuentes, J. D.: Satellite isoprene retrievals constrain emissions and atmospheric oxidation, *Nature*, 585, 225–233, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2664-3>, 2020.
- White, J. W. C., Vaughn, B. H., and Michel, S. E.: Stable isotopic composition of atmospheric methane (^{13}C) from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1998–2018, available at [ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/ch4c13/flask/.](ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/ch4c13/flask/), last access: 12 July 2021, 2021.
- Whiticar, M. J.: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chemical Geology*, 161, 291–314, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3), 1999.
- Wit, J. C. d., Straaten, C. M. v. d., and Mook, W. G.: Determination of the Absolute Hydrogen Isotopic Ratio of V-SMOW and SLAP, *Geostandards Newsletter*, 4, 33–36, <https://doi.org/doi.org/10.1111/j.1751-908X.1980.tb00270.x>, 1980.
- Wolfe, G. M., Nicely, J. M., Clair, J. M. S., Hanisco, T. F., Liao, J., Oman, L. D., Brune, W. B., Miller, D., Thames, A., Abad, G. G., Ryerson, T. B., Thompson, C. R., Peischl, J., McKain, K., Sweeney, C., Wennberg, P. O., Kim, M., Crouse, J. D., Hall, S. R., Ullmann, K., Diskin, G., Bui, P., Chang, C., and Dean-Day, J.: Mapping hydroxyl variability throughout the global remote troposphere via synthesis of airborne and satellite formaldehyde observations, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116, 11 171–11 180, <https://doi.org/10.1073/pnas.1821661116>, 2019.
- Wolfe, J. M. and Fournier, G. P.: Horizontal gene transfer constrains the timing of methanogen evolution, *Nature Ecology & Evolution*, 2, 897–903, <https://doi.org/10.1038/s41559-018-0513-7>, 2018.
- Worden, J. R., Bloom, A. A., Pandey, S., Jiang, Z., Worden, H. M., Walker, T. W., Houweling, S., and Röckmann, T.: Reduced biomass burning emissions reconcile conflicting estimates of the post-2006 atmospheric methane budget, *Nature Communications*, 8, 2227, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02246-0>, 2017.
- Wunch, D., Toon, G. C., Wennberg, P. O., Wofsy, S. C., Stephens, B. B., Fischer, M. L., Uchino, O., Abshire, J. B., Bernath, P., Biraud, S. C., Blavier, J.-F. L., Boone, C., Bowman, K. P., Browell, E. V., Campos, T., Connor, B. J., Daube, B. C., Deutscher, N. M., Diao, M., Elkins, J. W., Gerbig, C., Gottlieb, E., Griffith, D. W. T., Hurst, D. F., Jiménez, R., Keppel-Aleks, G., Kort, E. A., Macatangay, R., Machida, T., Matsueda, H., Moore, F., Morino, I., Park, S., Robinson, J., Roehl, C. M., Sawa, Y., Sherlock, V., Sweeney, C., Tanaka, T., and Zondlo, M. A.: Calibration of the Total Carbon Column Observing Network using aircraft profile data, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1351–1362, <https://doi.org/10.5194/amt-3-1351-2010>, 2010.
- Xiong, X., Barnet, C., Maddy, E., Sweeney, C., Liu, X., Zhou, L., and Goldberg, M.: Characterization and validation of methane products from the Atmospheric Infrared Sounder (AIRS), *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113, <https://doi.org/doi.org/10.1029/2007JG000500>, 2008.
- Yadav, V. and Michalak, A. M.: Improving computational efficiency in large linear inverse problems: an example from carbon dioxide flux estimation, *Geoscientific Model Development*, 6, 583–590, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-583-2013>, 2013.

- Yver, C. E., Pison, I. C., Fortems-Cheiney, A., Schmidt, M., Chevallier, F., Ramonet, M., Jordan, A., Søvde, O. A., Engel, A., Fisher, R. E., Lowry, D., Nisbet, E. G., Levin, I., Hammer, S., Necki, J., Bartyzel, J., Reimann, S., Vollmer, M. K., Steinbacher, M., Aalto, T., Maione, M., Arduini, J., O'Doherty, S., Grant, A., Sturges, W. T., Forster, G. L., Lunder, C. R., Privalov, V., Paramonova, N., Werner, A., and Bousquet, P.: A new estimation of the recent tropospheric molecular hydrogen budget using atmospheric observations and variational inversion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3375–3392, <https://doi.org/10.5194/acp-11-3375-2011>, 2011.
- Zahnle, K., Claire, M., and Catling, D.: The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane, *Geobiology*, 4, 271–283, <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2006.00085.x>, 2006.
- Zazzeri, G., Lowry, D., Fisher, R. E., France, J. L., Lanoisellé, M., Kelly, B. F. J., Necki, J. M., Iverach, C. P., Ginty, E., Zimnoch, M., Jasek, A., and Nisbet, E. G.: Carbon isotopic signature of coal-derived methane emissions to the atmosphere: from coalification to alteration, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 13 669–13 680, <https://doi.org/10.5194/acp-16-13669-2016>, 2016.
- Zazzeri, G., Acuña Yeomans, E., and Graven, H. D.: Global and Regional Emissions of Radiocarbon from Nuclear Power Plants from 1972 to 2016, *Radiocarbon*, 60, 1067–1081, <https://doi.org/10.1017/RDC.2018.42>, 2018.
- Zhang, B., Tian, H., Ren, W., Tao, B., Lu, C., Yang, J., Banger, K., and Pan, S.: Methane emissions from global rice fields: Magnitude, spatiotemporal patterns, and environmental controls, *Global Biogeochemical Cycles*, 30, 1246–1263, <https://doi.org/10.1002/2016GB005381>, 2016.
- Zhang, Z., Zimmermann, N. E., Calle, L., Hurtt, G., Chatterjee, A., and Poulter, B.: Enhanced response of global wetland methane emissions to the 2015–2016 El Niño-Southern Oscillation event, *Environmental Research Letters*, 13, 074 009, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aac939>, 2018.
- Zhao, Y., Saunio, M., Bousquet, P., Lin, X., Berchet, A., Hegglin, M. I., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Hauglustaine, D. A., Szopa, S., Stavert, A. R., Abraham, N. L., Archibald, A. T., Bekki, S., Deushi, M., Jöckel, P., Josse, B., Kinnison, D., Kirner, O., Marécal, V., O’Connor, F. M., Plummer, D. A., Revell, L. E., Rozanov, E., Stenke, A., Strode, S., Tilmes, S., Dlugokencky, E. J., and Zheng, B.: Inter-model comparison of global hydroxyl radical (OH) distributions and their impact on atmospheric methane over the 2000–2016 period, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 13 701–13 723, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13701-2019>, 2019.
- Zhao, Y., Saunio, M., Bousquet, P., Lin, X., Berchet, A., Hegglin, M. I., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Deushi, M., Jöckel, P., Kinnison, D., Kirner, O., Strode, S., Tilmes, S., Dlugokencky, E. J., and Zheng, B.: On the role of trend and variability in the hydroxyl radical (OH) in the global methane budget, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 13 011–13 022, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-20-13011-2020>, 2020a.
- Zhao, Y., Saunio, M., Bousquet, P., Lin, X., Berchet, A., Hegglin, M. I., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Dlugokencky, E. J., Langenfelds, R. L., Ramonet, M., Worthy, D., and Zheng, B.: Influences of hydroxyl radicals (OH) on top-down estimates of the global and regional methane budgets, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 9525–9546, <https://doi.org/doi.org/10.5194/acp-20-9525-2020>, 2020b.
- Zheng, T., French, N. H. F., and Baxter, M.: Development of the WRF-CO₂ 4D-Var assimilation system v1.0, *Geoscientific Model Development*, 11, 1725–1752, <https://doi.org/10.5194/gmd-11-1725-2018>, 2018.
- Zhuang, Q., Chen, M., Xu, K., Tang, J., Saikawa, E., Lu, Y., Melillo, J. M., Prinn, R. G., and McGuire, A. D.: Response of global soil consumption of atmospheric methane to changes in atmospheric climate and nitrogen deposition, *Global Biogeochemical Cycles*, 27, 650–663, <https://doi.org/10.1002/gbc.20057>, 2013.
- Zimmermann, P. H., Brenninkmeijer, C. A. M., Pozzer, A., Jöckel, P., Winterstein, F., Zahn, A., Houweling, S., and Lelieveld, J.: Model simulations of atmospheric methane (1997–2016) and their evaluation using NOAA and AGAGE surface and IAGOS-CARIBIC aircraft observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 5787–5809, <https://doi.org/10.5194/acp-20-5787-2020>, 2020.
- Zupanski, D., Hou, A. Y., Zhang, S. Q., Zupanski, M., Kummerow, C. D., and Cheung, S. H.: Applications of information theory in ensemble data assimilation, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 133, 1533–1545, <https://doi.org/doi.org/10.1002/qj.123>, 2007.
- Zupanski, M.: Maximum Likelihood Ensemble Filter: Theoretical Aspects, *Monthly Weather Review*, 133, 1710–1726, <https://doi.org/10.1175/MWR2946.1>, 2005.

Annexes

Acronymes et notations courantes

TABLE A.1 – Acronymes et abréviations utilisés dans le rapport

Acronyme	Signification
ACP	Atmospheric Chemistry and Physics
AGAGE	Advanced Global Atmospheric Gases Experiment
CASA	Carnegie-Ames-Stanford-Approach model
CCM	Modèle de chimie-climat
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CIF	Community Inversion Framework
CMIP	Projet d'Intercomparaison des Modèles Couplés
CNES	Centre National d'Études Spatiales
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
CTM	Modèle de chimie-transport
DLR	Centre allemand pour l'aéronautique et l'astronautique
ECCC	Environment and Climate Change Canada
ECD	Détecteur à capture d'électrons
ECMWF	European Centre for Medium-range Weather Forecasts
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
ENVISAT	ENVironmental SATellite
ESA	European Space Agency
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FMI	Finnish Meteorological Institute

FR	Forçage radiatif
EDGAR	Emissions Database for Global Atmospheric Research
EGU	European Geosciences Union
EnKF	Filtre de Kalman d'Ensemble
ERA-INTERIM	interim ECMWF Re-Analysis
ESA	European Space Agency
EUMETSAT	European operational satellite agency for monitoring weather
GAW	Global Atmospheric Watch
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GCM	General Circulation Model
GCP	Global Carbon Project
GEOS	Goddard Earth Observing System
GES	Gaz à effet de serre
GFED	Global Fire Emission Database
GGGRN	Global Greenhouse Gas Reference Network de la NOAA
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
GMD	Geoscientific Model Development
GMIO	Global Modelling Initiative Office
GOSAT	Greenhouse gases Observing SATellite
IASI	Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge
ICOS	Integrated Carbon Observing System
INCA	INteraction Chemistry - Aerosols
INSTAAR	Institute of Arctic and Alpine Research
IPCC	Intergovernmental Panel for Climate Change
IPSL	Institut Pierre Simon Laplace
IPDA	methane Integrated Path Differential Absorption
IRMS	Spectrométrie de masse à rapport isotopique
JAXA	Japan Aerospace Exploration Agency
JMA	Japan Meteorological Agency
JR-Station	Japan–Russia Siberian Tall Tower Inland Observation Network
JRG	Centre commun de recherche de la Commission Européenne
KIE	Kinetic Isotope Effect
LIDAR	LIght Detection And Ranging
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique

LMDz	Modèle de circulation générale zoomé du Laboratoire de Météorologie Dynamique
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
MBL	Marine Boundary Layer
MERLIN	Methane Remote Sensing Lidar Mission
MetOp	Meteorological Operational satellites
MIOP	Module d'Inversion et d'Optimisation de paramètres
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NIES	National Institute for Environmental Studies
NIWA	National Institute of Water & Atmospheric Research Ltd.
NOAA	National Ocean and Atmosphere Administration
NOAA ESRL	NOAA Earth System Research Laboratory
NOAA GML	NOAA Global Monitoring Laboratory
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économique
OMM	Organisation Météorologique Mondiale
PDB	PeeDee Belemnite
PRG	Pouvoir de Réchauffement Global
PYVAR	module d'inversion VARIationnelle basé sur PYthon
SACS	Simplified Atmospheric Chemistry System
SCHIAMACHY	SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY
STE	Stratospheric–Tropospheric Exchange
TANSO	Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation
TCCON	Total Carbon Column Observing Network
UBAG	German Environment Agency
USEPA	U.S. Environmental Protection Agency
UV	Ultra-violet
UVSQ	Université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines
VERIFY	Verifying Greenhouse Gas Emissions
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
WDCGG	World Data Center for Greenhouse Gases
WMO	World Meteorological Organization

e.g. *exempli gratia* = par exemple

et al. *et alii* = et collaborateurs

i.e.	<i>id est</i> = c'est-à-dire
m.a.n.m	mètres au-dessus du niveau de la mer

TABLE A.2 – Notations scientifiques et mathématiques (conformes à Ide et al., 1997).

Notation	Signification
Ar	argon
C ₂ H ₆	éthane
C ₃ H ₈	isoprène
CCl ₄	tétrachlorure de carbone
CH ₂ O	formaldéhyde
CH ₃ Cl	chlorométhane
CH ₃ CCl ₃	méthylchloroforme (MCF)
CH ₄	méthane
COV	Composés Organiques Volatiles
Cl	radical chlore
CO	monoxyde de carbone
CO ₂	dioxyde de carbone
H ₂	dihydrogène
H ₂ O	vapeur d'eau
HCl	chlorure d'hydrogène
HO ₂	hydroperoxyde
OH	radical hydroxyle
O(¹ D)	oxygène atomique - état singlet D
O ₂	dioxygène
O ₃	ozone
Ox	famille des oxygènes impairs (O + O ₃)
N ₂	diazote
NMHC	hydrocarbure non-méthanique
NO	monoxyde d'azote
NO ₂	dioxyde d'azote
NO _x	famille des oxydes d'azote (NO + NO ₂)
KIE	facteur de fractionnement isotopique = $\frac{k_{\text{leger}}}{k_{\text{lourd}}}$
α	facteur de fractionnement isotopique = $\frac{k_{\text{lourd}}}{k_{\text{leger}}}$

ϵ	facteur de fractionnement isotopique = $\alpha - 1$
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$	signal isotopique atmosphérique en $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ du méthane
$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$	signal isotopique atmosphérique en D:H du méthane
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	signature isotopique en $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ d'une source de méthane
$\delta\text{D}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$	signature isotopique en D:H d'une source de méthane
<hr/>	
Pg	pétaграмme 1 Pg = 10^{15} g
Tg	téraграмme 1 Tg = 10^{12} g
ppb	parties par milliard 1 ppb = 10^{-9}
ppm	parties par million 1 ppm = 10^{-6}
<hr/>	
Tr(\cdot)	opérateur trace
$(\cdot)^T$	opérateur transposée
$\mathbb{E}[\cdot]$	espérance mathématique
$p(\mathbf{X} \mathbf{Y})$	densité de probabilité de la variable \mathbf{X} sachant \mathbf{Y}
$\mathcal{N}(\bar{x}, \sigma_x)$	loi normale de mode \bar{x} et d'écart-type σ_x
$\langle \cdot, \cdot \rangle$	produit scalaire
\mathbf{I}_n	matrice identité de dimension $n \times n$
<hr/>	
\mathcal{H}	opérateur d'observation
\mathbf{H}	matrice jacobienne de l'opérateur d'observation
\mathbf{x}	vecteur de contrôle
\mathbf{x}^b	vecteur d'ébauche
\mathbf{x}^t	vecteur d'état réel
\mathbf{x}^a	vecteur d'analyse, c'est-à-dire après l'inversion
n	nombre de variables optimisées
ϵ^b	erreur sur l'état à priori = $\mathbf{x}^b - \mathbf{x}^t$
\mathbf{B}	matrice de covariance des erreurs d'état = $\mathbb{E}[\epsilon^b(\epsilon^b)^T]$
\mathbf{y}^o	vecteur d'observations
p	nombre d'observations disponibles dans le système
ϵ^μ	erreur de mesure
ϵ^m	erreur de modélisation

ϵ^o	erreur d'observation = $\epsilon^\mu + \epsilon^m = \mathbf{y}^o - \mathcal{H}(\mathbf{x}^t)$
\mathbf{R}	matrice de covariance des erreurs d'observations = $\mathbb{E}[\epsilon^o(\epsilon^o)^T]$
\mathbf{K}	matrice de gain de Kalman = $\mathbf{B}\mathbf{H}^T(\mathbf{R} + \mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{H}^T)^{-1}$
$\mathcal{J}(\mathbf{x})$	fonction de coût de l'inversion bayésienne $= \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2}(\mathbf{y}^o - \mathbf{H}\mathbf{x})^T \mathbf{R}^{-1}(\mathbf{y}^o - \mathbf{H}\mathbf{x})$
RSD	Residual Standard Deviation
RMSE	Root Mean Square Error

Démonstrations

Nous présentons ici les démonstrations de plusieurs résultats établis dans ce rapport ainsi que d'autres résultats utiles pour l'étude et la compréhension des isotopologues du CH₄.

1 Équation d'évolution temporelle de la masse totale de méthane atmosphérique

Comme présenté dans le chapitre II, l'évolution temporelle de la masse totale de CH₄ dans l'atmosphère est régie par l'équation différentielle B.1 qui introduit les notions de sources et de puits :

$$\frac{dB}{dt} = S - P \quad (\text{B.1})$$

B est ici la masse totale de CH₄ présente dans l'atmosphère. S est la somme des sources de CH₄ et P est la somme des puits de CH₄. Les puits de CH₄ par réaction d'oxydation sont fonctions des concentrations (ou masses) de CH₄ et des concentrations des radicaux (voir section 2 du chapitre II, page 24). Par ailleurs, le puits par le sol est généralement comptabilisé comme une source négative. L'équation B.1 devient donc :

$$\frac{dB}{dt} = S - k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] \cdot B - k_{\text{O}^1\text{D}} \cdot [\text{O}^1\text{D}] \cdot B - k_{\text{Cl}} \cdot [\text{Cl}] \cdot B \quad (\text{B.2})$$

Si la source totale, le puits par le sol, les constantes de réactions ainsi que les concentrations de radicaux sont supposés constants dans le temps, il est possible d'obtenir une relation simple décrivant l'évolution temporelle de la masse totale de CH₄ atmosphérique jusqu'à un état d'équilibre. L'équation précédente est simplifiée en utilisant la définition du temps de vie τ introduite dans la section 2.1 du chapitre II, page 24 :

$$\frac{dB}{dt} = S - \frac{B}{\tau} \quad (\text{B.3})$$

En appliquant les hypothèses mentionnées plus haut, ce temps de vie est constant et l'équation différentielle devient simple à résoudre :

$$B(t) = B(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + S \cdot \tau \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{B.4})$$

La valeur de la masse totale de CH₄ à l'équilibre est donnée par :

$$B(\infty) = S \cdot \tau \quad (\text{B.5})$$

2 Formules de séparation d'un flux total en flux isotopiques

Nous démontrons ici les formules utilisées dans l'article 2 (voir section 3.2.3 du chapitre VII, page 115) pour séparer le flux massique de CH₄ en flux massiques de ¹²CH₄ et ¹³CH₄. Cette décomposition se base sur la connaissance de la signature isotopique de ce flux de CH₄.

Les flux massiques de CH₄, ¹²CH₄ et ¹³CH₄ sont notés respectivement S , S_{12} et S_{13} . La signature isotopique du flux de CH₄ est notée δ_S . Par définition, il est possible d'écrire :

$$\begin{cases} \frac{S}{M_S} = \frac{S_{12}}{M_{12}} + \frac{S_{13}}{M_{13}} \\ \delta_S = \left(\frac{S_{13}}{S_{12}} \cdot \frac{M_{12}}{M_{13}} \right) / R_{\text{PDB}} - 1 \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

M_S , M_{12} et M_{13} représentent les masses molaires respectives de CH₄, ¹²CH₄ et ¹³CH₄, en considérant que M_S est constante et ne dépend pas de la signature isotopique du flux. La relation entre S_{12} et S_{13} est donnée par :

$$S_{13} = (1 + \delta_S) \cdot R_{\text{PDB}} \cdot \frac{M_{13}}{M_{12}} \cdot S_{12} \quad (\text{B.7})$$

Pour simplifier les équations, nous notons $A = (1 + \delta_S) \cdot R_{\text{PDB}} \cdot \frac{M_{13}}{M_{12}}$. La relation de décomposition des flux devient donc :

$$\frac{S}{M_S} = \frac{S_{12}}{M_{12}} + A \cdot \frac{S_{12}}{M_{12}} \quad (\text{B.8})$$

$$\implies S_{12} = \frac{M_{12}}{M_S} \cdot \frac{S}{1 + A} \quad (\text{B.9})$$

Finalement, nous obtenons :

$$\begin{cases} S_{12} = \frac{M_{12}}{M_S} \cdot \frac{S}{1 + A} \\ S_{13} = \frac{M_{13}}{M_S} \cdot \frac{A \cdot S}{1 + A} \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

3 Équation d'évolution temporelle du rapport isotopique atmosphérique

Nous démontrons ici l'équation III.10 introduite dans le chapitre III, page 36. Nous faisons donc aussi l'hypothèse que les concentrations de ¹²CH₄ sont égales aux concentrations de CH₄. En partant de l'équation II.1 et en faisant cette hypothèse simplificatrice, il est possible d'écrire :

$$\begin{cases} \frac{dB}{dt} = S - k \cdot B \\ \frac{dB_{13}}{dt} = S_{13} - k_{13} \cdot B_{13} \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

B et B_{13} représentent ici respectivement les masses totales de ¹²CH₄ et ¹³CH₄ dans l'atmosphère. k et k_{13} sont les constantes de réactions associées aux puits totaux respectifs de ¹²CH₄ et ¹³CH₄. S et S_{13} sont les sources totales respectives de ¹²CH₄ et ¹³CH₄.

En utilisant les définitions de R_{atm} , R_s et ϵ qui représentent respectivement le rapport isotopique atmosphérique, le rapport isotopique moyen des sources de CH₄ et le fractionnement isotopique moyen

des puits de CH₄, nous pouvons déduire une équation liant ces trois éléments :

$$\frac{dB_{13}}{dt} = S_{13} - k_{13} \cdot B_{13} \quad (\text{B.12})$$

$$\implies \frac{d(R_{\text{atm}} \cdot B)}{dt} = R_s \cdot S - (k \cdot \alpha) \cdot (R_{\text{atm}} \cdot B) \quad (\text{B.13})$$

$$\implies \frac{d(R_{\text{atm}} \cdot B)}{dt} = R_s \cdot S - (1 + \epsilon) \cdot R_{\text{atm}} \cdot P \quad (\text{B.14})$$

Dans un état d'équilibre pour lequel les dérivées temporelles sont nulles, nous avons :

$$\begin{cases} S - P = 0 \\ R_s \cdot S - (1 + \epsilon) \cdot R_{\text{atm}} \cdot P = 0 \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

Il est alors possible d'utiliser ces équations pour obtenir une relation entre δ_a qui est le signal isotopique moyen dans l'atmosphère dans cet état d'équilibre, et δ_s qui est la signature isotopique moyenne des sources de CH₄.

$$R_s \cdot S - (1 + \epsilon) \cdot R_{\text{atm}} \cdot P = 0 \quad (\text{B.16})$$

$$\implies R_s - (1 + \epsilon) \cdot R_{\text{atm}} = 0 \quad (\text{B.17})$$

$$\implies (1 + \delta_s) \cdot R_{\text{std}} = (1 + \epsilon) \cdot (1 + \delta_a) \cdot R_{\text{std}} \quad (\text{B.18})$$

$$\implies \delta_a = \frac{1 + \delta_s}{1 + \epsilon} - 1 \quad (\text{B.19})$$

Dans le cas du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, $1 + \epsilon \approx 1$. Dans le but de comprendre l'effet du fractionnement isotopique sur le signal isotopique atmosphérique, il est possible de simplifier la relation par :

$$\delta_a \approx \delta_s - \epsilon - \delta_s \cdot \epsilon \approx \delta_s - \epsilon \quad (\text{B.20})$$

Dans le cas du CH₄, ϵ est négatif et le fractionnement isotopique des puits de CH₄ a donc pour effet d'enrichir le signal isotopique atmosphérique en comparaison avec la signature moyenne des sources de CH₄.

Nous utilisons l'équation B.20 dans la section 3.3.3 du chapitre VI, page 199, pour prédire l'ajustement de la signature isotopique de la source totale de CH₄ que pourrait effectuer un système d'inversion pour être cohérent avec la moyenne mondiale des observations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$.

Nous considérons deux simulations de concentrations atmosphériques de CH₄ et de son signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$, la simulation n°1 et la simulation n°2. Pour les deux simulations, nous prescrivons des sources de CH₄ égales avec notamment la même valeur de signature isotopique $\delta_{s,1} = \delta_{s,2}$. D'autre part, nous prescrivons des puits avec deux valeurs différentes de fractionnements ϵ_1 et ϵ_2 . Les mêmes conditions initiales sont utilisées pour les deux simulations. Entre les signaux isotopiques simulés par ces deux simulations, un biais $\Delta\delta_a = \delta_{a,2} - \delta_{a,1}$ va croître et atteindre finalement un état d'équilibre :

$$\begin{cases} \delta_{a,1} \approx \delta_{s,1} - \epsilon - \delta_{s,1} \cdot \epsilon_1 \\ \delta_{a,2} \approx \delta_{s,2} - \epsilon - \delta_{s,2} \cdot \epsilon_2 \end{cases} \quad (\text{B.21})$$

$$\implies \Delta\delta_a \approx -\Delta\epsilon \cdot (1 + \delta_{s,1}) \quad (\text{B.22})$$

$$\implies \Delta\epsilon \approx -\frac{\Delta\delta_a}{1 + \delta_{s,1}} \quad (\text{B.23})$$

Nous décidons d'intégrer la simulation n°2 dans un système d'inversion afin de réduire le biais entre $\delta_{a,2}$ et $\delta_{a,1}$ qui représente la valeur observée. Le système d'inversion agira sur la signature isotopique

moyenne de la source $\delta_{s,2}$, ce qui permettra d'annuler le biais $\Delta\delta_a$ causée par la différence de fractionnement $\Delta\epsilon$. La valeur postérieure de $\delta_{s,2}$ est notée $\delta_{s,post}$. En utilisant l'équation B.19, il est possible d'obtenir la différence de fractionnement $\Delta\epsilon$ entre les deux simulations à partir du biais $\Delta\delta_a$:

$$\begin{cases} \delta_{a,1} = \frac{1 + \delta_{s,1}}{1 + \epsilon_1} - 1 \\ \delta_{a,1} = \frac{1 + \delta_{s,post}}{1 + \epsilon_2} - 1 \end{cases} \quad (\text{B.24})$$

$$\implies \delta_{s,post} - \delta_{s,1} \approx -\Delta\epsilon \cdot (1 + \delta_a) \quad (\text{B.25})$$

Finalement, en combinant les équations, nous obtenons que:

$$\delta_{s,post} - \delta_{s,1} \approx -\Delta\delta_a \cdot \frac{1 + \delta_{a,1}}{1 + \delta_{s,1}} \approx -\Delta\delta_a \quad (\text{B.26})$$

4 Équation de Rayleigh

L'équation de Rayleigh permet de fournir une relation entre la concentration initiale de CH_4 , la concentration de CH_4 à un instant t , le signal isotopique initial et le signal isotopique à un instant t dans un échantillon d'air fermé subissant l'effet de fractionnement isotopique d'un puits.

Par exemple, dans le cas du CH_4 , nous considérons un échantillon d'air avec une certaine concentration de CH_4 et un certain signal isotopique initial $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{atm}}$. Nous introduisons dans cet échantillon du chlore atomique (Cl) avec une certaine concentration que nous supposons constante au cours du temps même si ce chlore réagit avec le CH_4 . Ce puits va oxyder les isotopologues $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ avec une constante de vitesse de réaction différente. Cette différence de vitesse de réaction est caractérisée par α :

$$\alpha = \frac{k_{13}}{k_{12}} \quad (\text{B.27})$$

k_{12} et k_{13} désignent ici, respectivement, les constantes de vitesses de réactions entre les isotopologues $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ d'un côté et Cl de l'autre. Notons δ_i et δ_f les signaux isotopiques initial (avant introduction du chlore) et final (après équilibre) dans l'échantillon. Nous avons, par définition :

$$\begin{cases} \frac{dC_{12}}{dt} = -k_{12} \cdot C_{12} \\ \frac{dC_{13}}{dt} = -k_{13} \cdot C_{13} \end{cases} \quad (\text{B.28})$$

C_{12} et C_{13} désignent ici les concentrations de $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ à un instant t dans l'échantillon. En intégrant sur le temps les relations ci-dessus, nous obtenons :

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{C_{12}}{C_{12,i}}\right) = -k_{12} \cdot t \\ \ln\left(\frac{C_{13}}{C_{13,i}}\right) = -k_{13} \cdot t \end{cases} \quad (\text{B.29})$$

$C_{12,i}$ et $C_{13,i}$ sont les concentrations initiales de $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$. En divisant ces relations, nous obtenons:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{C_{13}}{C_{13,i}}\right)}{\ln\left(\frac{C_{12}}{C_{12,i}}\right)} \quad (\text{B.30})$$

$$\Rightarrow \alpha \cdot \ln\left(\frac{C_{12}}{C_{12,i}}\right) = \ln\left(\frac{(1 + \delta) \cdot C_{12,i}}{(1 + \delta_i) \cdot C_{12}}\right) \quad (\text{B.31})$$

$$\Rightarrow \alpha \cdot \ln\left(\frac{C_{12}}{C_{12,i}}\right) = \ln\left(\frac{1 + \delta}{1 + \delta_i}\right) + \ln\left(\frac{C_{12}}{C_{12,i}}\right) \quad (\text{B.32})$$

$$\Rightarrow \alpha = 1 + \frac{\ln\left(\frac{1 + \delta}{1 + \delta_i}\right)}{\ln\left(\frac{C_{12}}{C_{12,i}}\right)} \quad (\text{B.33})$$

En faisant l'approximation que C_{12} est égale aux concentrations de CH_4 total (somme des concentrations des isotopologues) noté C , nous obtenons la relation suivante :

$$\left(\frac{C}{C_i}\right)^\epsilon = \frac{1 + \delta}{1 + \delta_i} \quad (\text{B.34})$$

Cette relation permet de connaître la valeur approximative d'un des éléments (concentration initiale de CH_4 , concentration de CH_4 à un instant t , signal isotopique initial ou signal isotopique à un instant t) à partir de la connaissance des trois autres. Un exemple d'application est présenté dans [Röckmann et al. \(2011\)](#).

5 Signature apparente du puits par le sol

Dans les simulations des concentrations atmosphériques de CH_4 , le puits par le sol est souvent prescrit comme une source négative car il n'agit qu'à la surface. Cependant, en tant que puits, les études portant sur le sujet (e.g., [Snover and Quay, 2000](#)) fournissent des valeurs de fractionnement isotopique (KIE) pour ce puits. Il est donc nécessaire de transformer cette valeur de fractionnement en valeur de signature isotopique apparente pour simuler les isotopologues du CH_4 tout en prenant en compte le fractionnement du puits par le sol.

Pour arriver à la formule de cette signature apparente, nous partons de la définition d'un puits par réaction chimique :

$$\begin{cases} P_{12} = -k_{12} \cdot C_{12} \\ P_{13} = -k_{13} \cdot C_{13} \end{cases} \quad (\text{B.35})$$

C_{12} et C_{13} désignent ici les concentrations de $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ à un instant t à la surface. P_{12} et P_{13} sont les puits mais aussi les sources (molaires et non massiques) négatives de $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$, notées S_{12} et S_{13} . Nous avons donc :

$$\begin{cases} S_{12} = P_{12} \\ S_{13} = P_{13} \end{cases} \quad (\text{B.36})$$

Par définition de la signature isotopique d'une source, nous définissons la signature apparente δ_{app}

du puits par le sol :

$$\delta_{app} = \frac{S_{13}/S_{12}}{R_{PDB}} - 1 \quad (\text{B.37})$$

$$\implies \delta_{app} = \frac{\alpha \cdot C_{13}/C_{12}}{R_{PDB}} - 1 \quad (\text{B.38})$$

$$\implies \delta_{app} = \alpha \cdot \frac{R_{atm}}{R_{PDB}} - 1 \quad (\text{B.39})$$

$$\implies \delta_{app} = \alpha \cdot (1 + \delta_{atm}) - 1 \quad (\text{B.40})$$

R_{atm} et δ_{atm} désignent ici, respectivement, le rapport et le signal isotopique à la surface. Finalement, nous obtenons que :

$$\delta_{app} = \alpha \cdot \delta_{atm} + \epsilon \quad (\text{B.41})$$

6 Facteur de fractionnement isotopique moyen

Dans la section 2.2 du chapitre III, page 33, nous avons introduit la notion de fractionnement isotopique et de KIE. Dans le cas des puits chimiques et du rapport isotopique $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$, il est quantifié en utilisant le rapport des constantes cinétiques :

$$\alpha = \frac{k_{13}}{k_{12}} \quad (\text{B.42})$$

Cependant, il existe trois puits chimiques différents de CH_4 et il est donc nécessaire de décrire l'évolution des masses totales de $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère en utilisant les équations suivantes:

$$\begin{cases} \frac{dB_{12}}{dt} = S_{12} - k_{OH,12} \cdot [\text{OH}] \cdot B_{12} - k_{O^1D,12} \cdot [\text{O}^1\text{D}] \cdot B_{12} - k_{Cl,12} \cdot [\text{Cl}] \cdot B_{12} \\ \frac{dB_{13}}{dt} = S_{13} - k_{OH,13} \cdot [\text{OH}] \cdot B_{13} - k_{O^1D,13} \cdot [\text{O}^1\text{D}] \cdot B_{13} - k_{Cl,13} \cdot [\text{Cl}] \cdot B_{13} \end{cases} \quad (\text{B.43})$$

$$\implies \begin{cases} \frac{dB_{12}}{dt} = S_{12} - \left[k_{OH,12} \cdot [\text{OH}] + k_{O^1D,12} \cdot [\text{O}^1\text{D}] + k_{Cl,12} \cdot [\text{Cl}] \right] \cdot B_{12} \\ \frac{dB_{13}}{dt} = S_{13} - \left[k_{OH,13} \cdot [\text{OH}] + k_{O^1D,13} \cdot [\text{O}^1\text{D}] + k_{Cl,13} \cdot [\text{Cl}] \right] \cdot B_{13} \end{cases} \quad (\text{B.44})$$

Par définition du facteur de fractionnement, nous pouvons écrire que:

$$\alpha = \frac{k_{OH,13} \cdot [\text{OH}] + k_{O^1D,13} \cdot [\text{O}^1\text{D}] + k_{Cl,13} \cdot [\text{Cl}]}{k_{OH,12} \cdot [\text{OH}] + k_{O^1D,12} \cdot [\text{O}^1\text{D}] + k_{Cl,12} \cdot [\text{Cl}]} \quad (\text{B.45})$$

$$\implies \alpha = \frac{\alpha_{OH} \cdot k_{OH,12} \cdot [\text{OH}] + \alpha_{O^1D} \cdot k_{O^1D,12} \cdot [\text{O}^1\text{D}] + \alpha_{Cl} \cdot k_{Cl,12} \cdot [\text{Cl}]}{k_{OH,12} \cdot [\text{OH}] + k_{O^1D,12} \cdot [\text{O}^1\text{D}] + k_{Cl,12} \cdot [\text{Cl}]} \quad (\text{B.46})$$

En multipliant par B_{12} le numérateur et le dénominateur et en supposant que le puits de $^{12}\text{CH}_4$ est égale au puits de CH_4 , nous obtenons:

$$\alpha = \frac{\alpha_{OH} \cdot P_{OH} + \alpha_{O^1D} \cdot P_{O^1D} + \alpha_{Cl} \cdot P_{Cl}}{P_{OH} + P_{O^1D} + P_{Cl}} \quad (\text{B.47})$$

$$\implies \alpha = \alpha_{OH} \cdot f_{OH} + \alpha_{O^1D} \cdot f_{O^1D} + \alpha_{Cl} \cdot f_{Cl} \quad (\text{B.48})$$

f_A représente la contribution du puits chimique associé à l'espèce A au puits total de CH_4 . Le facteur de fractionnement isotopique moyen est donc la moyenne des facteurs de fractionnement pondérée par les contributions des différents puits. Cette règle ne fonctionne cependant qu'avec la définition de α et non avec la définition de KIE ou de ϵ .

Recette d'un code adjoint

L'action de transformer un code tangent-linéaire en code adjoint est appelée **adjointisation**. Nous explicitons ici quelques règles comprises au cours de la thèse pour adjointiser des lignes de code élémentaires. La notion d'adjoint est déjà introduite dans la section 2.4 du chapitre V, page 70. Il est important de comprendre que le code adjoint est adapté du code tangent-linéaire, qui a déjà été linéarisé par rapport au code direct.

Un code tangent-linéaire est tout simplement un assemblage d'un grand nombre de lignes élémentaires qui peuvent être représentées par des opérateurs tangent-linéaires très simples. Un code tangent-linéaire est donc la composition d'un grand nombre d'opérateurs tangent-linéaires élémentaires. Par ailleurs, la transposée de la composition d'opérateurs tangent-linéaires est égale à la composition des transposées individuelles des opérateurs en inversant l'ordre des opérateurs :

$$(\mathbf{H}_1 \circ \mathbf{H}_2 \circ \mathbf{H}_3)^T = \mathbf{H}_3^T \circ \mathbf{H}_2^T \circ \mathbf{H}_1^T \quad (\text{C.1})$$

Il suffit donc de savoir adjointiser chaque ligne du code tangent-linéaire pour savoir adjointiser le code entier. Il est toutefois nécessaire d'adjointiser le code tangent-linéaire en partant des dernières lignes pour remonter jusqu'aux premières lignes.

Nous détaillons ci-dessous l'adjointisation de lignes de code élémentaires qui sont régulièrement retrouvées dans les codes. Dans ces explications, les variables d'entrée du modèle tangent-linéaire sont notées x_i et les variables de sortie y_i . Les variables adjointes correspondantes sont notées x_i^* pour les variables d'entrée et y_i^* pour les variables de sortie. Les valeurs prescrites, et donc ici constantes, sont notées a et b .

Affectation simple

Soit la ligne de code suivante qui représente une simple affectation :

$$y = x \quad (\text{C.2})$$

Il est possible de la développer de la manière suivante:

$$\begin{cases} y = x \\ y = y \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Sous forme matricielle, ces équations peuvent être écrites:

$$\begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

L'opérateur adjoint est donc :

$$\mathbf{H}^* = \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

Ce qui donne l'opération matricielle adjointe suivante :

$$x^* = \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y^* \\ x^* \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

Ainsi, l'opération adjointe correspondante à l'opération tangent-linéaire initiale est :

$$x^* = y^* + x^* \quad (\text{C.7})$$

Si elle constitue la première ligne du code adjoint (et donc la dernière ligne du code tangent-linéaire), il est nécessaire d'initialiser, en premier lieu, la variable adjointe de sortie $x^* = 0$.

Affectation intermédiaire

Soit la ligne de code suivante qui représente une affectation d'un niveau plus complexe:

$$y = a \times x_1 + b \times x_2 \quad (\text{C.8})$$

Il est possible de la développer de la manière suivante:

$$\begin{cases} y = a \times x_1 + b \times x_2 \\ x_1 = x_1 \\ x_2 = x_2 \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Sous forme matricielle, ces équations peuvent être écrites:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{C.10})$$

L'opérateur adjoint est donc :

$$\mathbf{H}^* = \begin{pmatrix} a & 1 & 0 \\ b & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.11})$$

Ce qui donne l'opération matricielle adjointe suivante :

$$\begin{pmatrix} x_1^* \\ x_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 1 & 0 \\ b & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y^* \\ x_1^* \\ x_2^* \end{pmatrix} \quad (\text{C.12})$$

Ainsi, l'opération adjointe correspondante à l'opération tangent-linéaire initiale est :

$$\begin{cases} x_1^* = a \times y^* + x_1^* \\ x_2^* = b \times y^* + x_2^* \end{cases} \quad (\text{C.13})$$

Affectation complexe

Enfin, soit l'ensemble de lignes de code suivant qui représente un code tangent-linéaire sensiblement plus complexe que les deux précédents :

$$\begin{cases} y_1 = a \times x_1 + b \times x_2 \\ y_2 = c \times x_1 + d \times y_1 \end{cases} \quad (\text{C.14})$$

x_1 et x_2 sont les variables d'entrée, y_1 est une variable intermédiaire et y_2 est la variable de sortie. Nous partons de la fin du code tangent-linéaire, c'est-à-dire la deuxième ligne, et nous l'adjointisons:

$$\begin{cases} x_1^* = 0 \\ y_1^* = 0 \\ x_1^* = c \times y_2^* + x_1^* \\ y_1^* = d \times y_2^* + y_1^* \end{cases} \quad (\text{C.15})$$

Il est en effet nécessaire d'initialiser les variables adjointes de sortie et intermédiaire puisque la ligne adjointisée est la dernière ligne du code tangent-linéaire. Il est ensuite nécessaire d'adjointiser la première ligne du code tangent-linéaire:

$$\begin{cases} x_2^* = 0 \\ x_1^* = a \times y_1^* + x_1^* \\ x_2^* = b \times y_1^* + x_2^* \end{cases} \quad (\text{C.16})$$

En assemblant les deux étapes, le code adjoint devient donc :

$$\begin{cases} x_1^* = 0 \\ x_2^* = 0 \\ y_1^* = 0 \\ x_1^* = c \times y_2^* + x_1^* \\ y_1^* = d \times y_2^* + y_1^* \\ x_1^* = a \times y_1^* + x_1^* \\ x_2^* = b \times y_1^* + x_2^* \end{cases} \quad (\text{C.17})$$

Dans le cas présent, les premières lignes pourraient être simplifiées. Cependant, dans des codes complexes, il est préférable d'initialiser les variables de manière rigoureuse afin de limiter les erreurs. De plus, mieux vaut conserver les incréments mêmes si les variables contiennent des valeurs nulles.

Liste des communications

Impact of atomic chlorine on the modelling of total CH₄ and δ¹³C(CH₄) isotopic signal in LMDz
2019, *EGU General Assembly 2019, Vienna* (poster)

Joël Thanwerdas¹, Isabelle Pison¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Philippe Bousquet¹, Michel Ramonet¹, Céline Lett¹, Morgan Lopez¹, Marc Delmotte¹, Cyril Crevoisier², and François Danis²

Methane (CH₄) is the second strongest anthropogenic greenhouse gas after carbon dioxide (CO₂) and is responsible of about 20 % of the warming induced by long-lived greenhouse gases since pre-industrial times. Oxidation by the radical hydroxyl OH is the dominant atmospheric sink for CH₄, contributing to approximately 90 % of the total CH₄ mass loss. Chemical losses by atomic oxygen (O¹D) and chlorine radicals (Cl) in the stratosphere are other sinks, contributing to about 3 % of the total loss. Besides, the chlorine reaction is very fractionating, thus having a much larger impact on δ¹³C(CH₄) isotopic values than on the global CH₄ loss. In this presentation, we assess the impact of atomic chlorine on CH₄ atmospheric loss and on δ¹³C(CH₄), with a focus on the stratosphere where discrepancies between model simulations and observations have been previously noted. Observations used here consist in CH₄ vertical profiles obtained using Aircores samplers above Trainou/Orleans in France. The general circulation model (GCM) LMDz, coupled to a chemistry module including the major CH₄ chemical reactions, is run to simulate CH₄ concentrations and δ¹³C(CH₄) at the global scale. Simulations with and without chlorine chemical sink are performed. Atmospheric CH₄ sink by chlorine atoms in the stratosphere is found to be about 5 TgCH₄·yr⁻¹. Above 20 km, the presence of chlorine in the model is found to have only a small positive impact on the vertical profile of total CH₄ but a major influence on δ¹³C(CH₄) values, increasing the agreement between simulations and available observations.

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique, École Polytechnique, IPSL, Palaiseau, France

Global CH₄ sources estimated from atmospheric observations of CH₄ and its $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$
isotopic signal through 3-D variational inverse modelling
2019, WMO IG3IS-TRANSCOM meetings, Paris (poster)

Joël Thanwerdas¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹ and Philippe Bousquet¹

Atmospheric CH₄ mole fractions resumed their increase in 2007 after a plateau during the period 1999-2006, suggesting varying sources and sinks as main drivers. Estimating sources by exploiting observations within an inverse modeling framework (top-down approaches) is a powerful approach. It is nevertheless challenging to efficiently differentiate co-located emission categories and sinks by using CH₄ observations alone. As a result, top-down approaches are limited when it comes to fully understanding CH₄ burden changes and attribute these changes to specific source variations. CH₄ source isotopic signatures differ between emission categories (biogenic, thermogenic and pyrogenic), and can therefore be used to address this limitation. Here, a new 3-D variational inverse modeling framework designed to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations together with CH₄ observations is presented. This system is capable of optimizing both emissions and associated source signatures of multiple emission categories at the pixel scale. We present the technical implementation of joint CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ constraints in a variational system, and analyze how sensitive the system is to the setup controlling the optimization using the 3-D Chemistry-Transport Model LMDz-SACS. We find that assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations and allowing the system to adjust source isotopic signatures provide relatively large differences in global flux estimates for wetlands ($-5.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), agriculture and waste ($-6.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), fossil fuels ($+8.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and biofuels-biomass burning ($+3.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) categories compared to the results inferred without assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations. More importantly, when assimilating both CH₄ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations, but assuming that the source signatures are perfectly known, these differences increase by a factor of 3-4, strengthening the importance of having as accurate signature estimates as possible. Initial conditions, uncertainties on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations or the number of optimized categories have a much smaller impact (less than $2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$).

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

Running a new 3-D variational inversion system to assimilate isotopic observations along with CH₄ observations.
2021, *EGU Virtual General Assembly 2021* (PICO presentation)

Joël Thanwerdas¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹ and Philippe Bousquet¹

Atmospheric methane (CH₄) mole fractions resumed their increase in 2007 after a plateau during the period 1999-2006, suggesting a change of mix between sources and/or varying sinks. Exploiting observations within an inverse modeling framework (top-down estimates) is a powerful approach that reconciles observed and simulated CH₄ mole fractions using prior knowledge of CH₄ sources and sinks. It is nevertheless challenging to efficiently differentiate co-located emissions from different sectors categories with CH₄ observations alone. As a result, understanding CH₄ burden changes and attributing these changes to specific source variations are difficult. CH₄ source isotopic signatures differ between emission categories (biogenic, thermogenic and pyrogenic), and can therefore be included to disentangle overlapping sources. However, assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations using inversion methods is challenging, especially with a variational framework. Here, a new 3-D variational inverse modeling framework implemented within the Community Inversion Framework (Berchet et al., 2021) and designed to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ observations along CH₄ observations is presented. This system is capable of optimizing emissions and associated source signatures of multiple emission categories independently at the pixel scale. Multiple tracers are transported by the LMDz 3-D model in order to properly simulate the clumped isotopologues of CH₄. We present very briefly the technical implementation of such multi-constraints in the variational system and show preliminary results of long-term inversions for the period 1998-2018.

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

Liste des papiers

Impact of atomic chlorine on the modelling of total methane and its $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ isotopic ratio at global scale

Soumis au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* le 10 octobre 2019, rejeté le 27 octobre 2020

Joël Thanwerdas¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹, Didier Hauglustaine¹, Michel Ramonet¹, Cyril Crevoisier², Bianca Baier^{3,4}, Colm Sweeney⁴, and Philippe Bousquet¹

Methane (CH_4) is the second strongest anthropogenic greenhouse gas after carbon dioxide (CO_2) and is responsible for about 20 % of the warming induced by long-lived greenhouse gases since pre-industrial times. Oxidation by the hydroxyl radical (OH) is the dominant atmospheric sink for methane, contributing to approximately 90 % of the total methane loss. Chemical losses by reaction with atomic oxygen (O^1D) and chlorine radicals (Cl) in the stratosphere are other sinks, contributing about 3 % to the total methane destruction. Moreover, the reaction with Cl is very fractionating, thus it has a much larger impact on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ than the reaction with OH. In this paper, we assess the impact of atomic Cl on atmospheric methane mixing ratios, methane atmospheric loss and atmospheric $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. The offline version of the General Circulation Model (GCM) LMDz, coupled to a chemistry module including the major methane chemical reactions, is run to simulate CH_4 concentrations and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ at the global scale. Atmospheric methane sink by Cl atoms in the stratosphere is found to be $7.32 \pm 0.16 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$. Methane observations from vertical profiles obtained using AirCore samplers above 11 different locations across the globe and balloon measurements of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and methane are used to assess the impact of the Cl sink in the chemistry transport model. Above 10 km, the presence of Cl in the model is found to have only a small impact on the vertical profile of total methane but a major influence on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values, significantly improving the agreement between simulations and available observations. Stratospheric Cl is also found to have a substantial impact on surface $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ values, leading to a difference of $+0.27 \text{ ‰}$ (less negative values) after a 19-year run. As a result, this study suggests that the Cl sink needs to be properly taken into account (magnitude and trends) in order to better understand trends in the atmospheric $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ signal when using atmospheric chemistry transport models for forward or inverse calculations.

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Laboratoire de Météorologie Dynamique, École Polytechnique, IPSL, Palaiseau, France

³Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences (CIRES), University of Colorado-Boulder, Boulder, CO, USA 80305

⁴NOAA Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, Boulder, CO, USA 80305

Variational inverse modelling within the Community Inversion Framework to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and CH_4 : a case study with model LMDz-SACS
Soumis au journal *Geoscientific Model Development* le 01 avril 2021 et en cours de discussion

Joël Thanwerdas¹, Marielle Saunois¹, Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹, Bruce H. Vaughn², Sylvia Englund Michel², and Philippe Bousquet¹

Atmospheric CH_4 mole fractions resumed their increase in 2007 after a plateau during the period 1999-2006, suggesting varying sources and sinks as main drivers. Estimating sources by exploiting observations within an inverse modeling framework (top-down approaches) is a powerful approach. It is nevertheless challenging to efficiently differentiate co-located emission categories and sinks by using CH_4 observations alone. As a result, top-down approaches are limited when it comes to fully understanding CH_4 burden changes and attribute these changes to specific source variations. CH_4 source isotopic signatures differ between emission categories (biogenic, thermogenic and pyrogenic), and can therefore be used to address this limitation. Here, a new 3-D variational inverse modeling framework designed to assimilate $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations together with CH_4 observations is presented. This system is capable of optimizing both emissions and associated source signatures of multiple emission categories at the pixel scale. We present the technical implementation of joint CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ constraints in a variational system, and analyze how sensitive the system is to the setup controlling the optimization using the 3-D Chemistry-Transport Model LMDz-SACS. We find that assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations and allowing the system to adjust source isotopic signatures provide relatively large differences in global flux estimates for wetlands ($-5.7 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), agriculture and waste ($-6.4 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$), fossil fuels ($+8.6 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) and biofuels-biomass burning ($-3.2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$) categories compared to the results inferred without assimilating $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations. More importantly, when assimilating both CH_4 and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations, but assuming that the source signatures are perfectly known, these differences increase by a factor of 3-4, strengthening the importance of having as accurate signature estimates as possible. Initial conditions, uncertainties on $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ observations or the number of optimized categories have a much smaller impact (less than $2 \text{ TgCH}_4 \cdot \text{yr}^{-1}$).

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

²INSTAAR - University of Colorado, Boulder, CO, United States

The Community Inversion Framework v1.0: a unified system for atmospheric inversion studies

Publié dans le journal *Geoscientific Model Development* le 26 août 2021

Antoine Berchet¹, Espen Sollum², Rona L. Thompson², Isabelle Pison¹, **Joël Thanwerdas**¹, Grégoire Broquet¹, Frédéric Chevallier¹, Tuula Aalto³, Adrien Berchet¹⁴, Peter Bergamaschi⁴, Dominik Brunner⁵, Richard Engelen⁶, Audrey Fortems-Cheiney¹, Christoph Gerbig⁷, Christine D. Groot Zwaaftink², Jean-Matthieu Haussaire⁵, Stephan Henne⁵, Sander Houweling⁸, Ute Karstens⁹, Werner L. Kutsch¹⁰, Ingrid T. Lujikx¹¹, Guillaume Monteil⁹, Paul I. Palmer¹², Jacob C. A. van Peet⁸ Wouter Peters^{11,13}, Philippe Peylin¹, Élise Potier¹, Christian Rödenbeck⁷, Marielle Saunio¹, Marko Scholze⁹, Aki Tsuruta³ and Yuanhong Zhao¹

Atmospheric inversion approaches are expected to play a critical role in future observation-based monitoring systems for surface fluxes of greenhouse gases (GHGs), pollutants and other trace gases. In the past decade, the research community has developed various inversion software, mainly using variational or ensemble Bayesian optimization methods, with various assumptions on uncertainty structures and prior information and with various atmospheric chemistry–transport models. Each of them can assimilate some or all of the available observation streams for its domain area of interest: flask samples, in situ measurements or satellite observations. Although referenced in peer-reviewed publications and usually accessible across the research community, most systems are not at the level of transparency, flexibility and accessibility needed to provide the scientific community and policy makers with a comprehensive and robust view of the uncertainties associated with the inverse estimation of GHG and reactive species fluxes. Furthermore, their development, usually carried out by individual research institutes, may in the future not keep pace with the increasing scientific needs and technical possibilities. We present here the Community Inversion Framework (CIF) to help rationalize development efforts and leverage the strengths of individual inversion systems into a comprehensive framework. The CIF is primarily a programming protocol to allow various inversion bricks to be exchanged among researchers. In practice, the ensemble of bricks makes a flexible, transparent and open-source Python-based tool to estimate the fluxes of various GHGs and reactive species both at the global and regional scales. It will allow for running different atmospheric transport models, different observation streams and different data assimilation approaches. This adaptability will allow for a comprehensive assessment of uncertainty in a fully consistent framework. We present here the main structure and functionalities of the system, and we demonstrate how it operates in a simple academic case.

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE-IPSL (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Norwegian Institute for Air Research (NILU), Kjeller, Norway

³Finnish Meteorological Institute (FMI), Helsinki, Finland

⁴European Commission Joint Research Centre, Ispra, Varese, Italy

⁵Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (Empa), Dübendorf, Switzerland

⁶European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, Reading, RG2 9AX, UK

⁷Max Planck Institute for Biogeochemistry, Jena, Germany

⁸Vrije Universiteit Amsterdam, Department of Earth Sciences, Earth and Climate Cluster, Amsterdam, the Netherlands

⁹Department of Physical Geography and Ecosystem Science, Lund University, Lund, Sweden

¹⁰Integrated Carbon Observation System (ICOS-ERIC), Helsinki, Finland

¹¹Meteorology and Air Quality Group, Wageningen University and Research, Wageningen, the Netherlands

¹²School of GeoSciences, The University of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3FF, UK

¹³Centre for Isotope Research, University of Groningen, Groningen, the Netherlands

¹⁴Institut Pprime (UPR 3346, CNRS-Université de Poitiers-ENSMA), Bat H2, 11 Boulevard Marie et Pierre Curie, TSA 51124, 86073, Poitiers CEDEX 9, France

Using ship-borne observations of methane isotopic ratio in the Arctic Ocean to understand methane sources in the Arctic

Publié dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* le 02 avril 2020

Antoine Berchet¹, Isabelle Pison¹, Patrick M. Crill², Brett Thornton², Philippe Bousquet¹, Thibaud Thonat¹, Thomas Hocking¹, **Joël Thanwerdas**¹, Jean-Daniel Paris¹, and Marielle Saunois¹

Characterizing methane sources in the Arctic remains challenging due to the remoteness, heterogeneity and variety of such emissions. In situ campaigns provide valuable datasets to reduce these uncertainties. Here we analyse data from the summer 2014 SWERUS-C3 campaign in the eastern Arctic Ocean, off the shore of Siberia and Alaska. Total concentrations of methane, as well as relative concentrations of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$, were measured continuously during this campaign for 35 d in July and August. Using a chemistry-transport model, we link observed concentrations and isotopic ratios to regional emissions and hemispheric transport structures. A simple inversion system helped constrain source signatures from wetlands in Siberia and Alaska, and oceanic sources, as well as the isotopic composition of lower-stratosphere air masses. The variation in the signature of lower-stratosphere air masses, due to strongly fractionating chemical reactions in the stratosphere, was suggested to explain a large share of the observed variability in isotopic ratios. These results point towards necessary efforts to better simulate large-scale transport and chemistry patterns to make relevant use of isotopic data in remote areas. It is also found that constant and homogeneous source signatures for each type of emission in a given region (mostly wetlands and oil and gas industry in our case at high latitudes) are not compatible with the strong synoptic isotopic signal observed in the Arctic. A regional gradient in source signatures is highlighted between Siberian and Alaskan wetlands, the latter having lighter signatures (more depleted in ^{13}C). Finally, our results suggest that marine emissions of methane from Arctic continental-shelf sources are dominated by thermogenic-origin methane, with a secondary biogenic source as well.

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, IPSL, Gif-sur-Yvette, France

²Department of Geological Sciences, Stockholm University, 10691 Stockholm, Sweden

Liste des stations de surface

TABLE F.1 – Listes des stations de surface utilisées dans les articles 1, 2 et 3 et ayant fourni des observations de concentrations atmosphériques de CH₄ entre 1998 et 2018. AOC, PAO, POC et WPC sont des stations mobiles. Leurs caractéristiques sont compilées en une seule ligne en donnant l'intervalle de latitudes et longitudes des mesures effectuées. Les stations dont les échantillons sont principalement constitués d'air bien mélangé provenant de la MBL sont indiquées en rouge.

Code site	Nom de la station	Pays/Territoire	Réseau	Latitude	Longitude	Élévation (m a.n.m.)	Intervalle de dates (MM/AAAA)
ABP	Arembepe	Brazil	NOAA	12.76° S	38.16° W	6	10/2006 - 01/2010
ALT	Alert	Canada	NOAA	82.45° N	62.51° W	195	01/1998 - 12/2018
AMT	Argyle	United States	NOAA	45.03° N	68.68° W	157	09/2003 - 12/2008
AMY	Anmyeon-do	Republic of Korea	NOAA	36.54° N	126.33° E	125	12/2013 - 12/2018
AOC	Atlantic Ocean Cruise	N/A	NOAA	30.30° S 35.00° N	-75.11° W 13.57° E	22	05/2004 - 02/2005
ASC	Ascension Island	United Kingdom	NOAA	7.97° S	14.40° W	90	01/1998 - 12/2018
ASK	Assekrem	Algeria	NOAA	23.26° N	5.63° E	2715	01/1998 - 12/2018
AZR	Terceira Island	Portugal	NOAA	38.77° N	27.38° W	24	01/1998 - 12/2018
BAL	Baltic Sea	Poland	NOAA	55.43° N	16.95° E	28	01/1998 - 06/2011
BHD	Baring Head Station	New Zealand	NOAA	41.41° S	174.87° E	90	10/1999 - 12/2018
BKT	Bukit Kototabang	Indonesia	NOAA	0.20° S	100.32° E	875	01/2004 - 12/2018
BME	St. Davids Head	United Kingdom	NOAA	32.37° N	64.65° W	17	01/1998 - 01/2010
BMW	Tudor Hill	United Kingdom	NOAA	32.26° N	64.88° W	60	01/1998 - 12/2018
BRW	Barrow Atmospheric Baseline Observatory	United States	NOAA	71.32° N	156.60° W	13	01/1998 - 12/2018
BSC	Black Sea	Romania	NOAA	44.18° N	28.66° E	5	01/1998 - 12/2011
CBA	Cold Bay	United States	NOAA	55.20° N	162.72° W	25	01/1998 - 12/2018
CGO	Cape Grim	Australia	NOAA	40.68° S	144.68° E	164	01/1998 - 12/2018
CHR	Christmas Island	Republic of Kiribati	NOAA	1.70° N	157.15° W	5	11/1998 - 12/2018
CIB	Centro de Investigacion de la Baja Atmosfera (CIBA)	Spain	NOAA	41.81° N	4.93° W	850	05/2009 - 12/2018
CMO	Cape Mearns	United States	NOAA	45.48° N	123.97° W	35	03/1998 - 03/1998
CPT	Cape Point	South Africa	NOAA	34.35° S	18.49° E	260	02/2010 - 12/2018
CRZ	Crozet Island	France	NOAA	46.43° S	51.85° E	202	01/1998 - 11/2018
DRP	Drake Passage	nan	NOAA	57.65° S	64.18° W	10	04/2003 - 12/2018
DSI	Dongsha Island	Taiwan	NOAA	20.70° N	116.73° E	8	03/2010 - 12/2018
EIC	Easter Island	Chile	NOAA	27.15° S	109.45° W	55	01/1998 - 12/2018
GMI	Mariana Islands	Guam	NOAA	13.39° N	144.66° E	6	01/1998 - 12/2018
GOZ	Dwejra Point	Malta	NOAA	36.05° N	14.89° E	6	01/1998 - 02/1999
HBA	Halley Station	United Kingdom	NOAA	75.61° S	26.21° W	35	01/1998 - 02/2018
HPB	Hohenpeissenberg	Germany	NOAA	47.80° N	11.02° E	990	04/2006 - 12/2018
HSU	Humboldt State University	United States	NOAA	41.05° N	124.73° W	7	05/2008 - 05/2017
HUN	Hegyhatsal	Hungary	NOAA	46.95° N	16.65° E	344	01/1998 - 12/2018
ICE	Storhofdi	Iceland	NOAA	63.40° N	20.29° W	127	01/1998 - 12/2018
ITN	Grifton	United States	NOAA	35.37° N	77.39° W	505	01/1998 - 06/1999
IZO	Izana	Spain	NOAA	28.30° N	16.48° W	2377	01/1998 - 12/2018
KCO	Kaashidhoo	Republic of Maldives	NOAA	4.97° N	73.47° E	6	03/1998 - 07/1999
KEY	Key Biscayne	United States	NOAA	25.67° N	80.20° W	6	01/1998 - 12/2018
KUM	Cape Kumukahi	United States	NOAA	19.52° N	154.82° W	8	01/1998 - 12/2018

TABLE F.1 – Suite du tableau F.1

Code site	Nom de la station	Pays/Territoire	Réseau	Latitude	Longitude	Élévation (m a.n.m.)	Intervalle de dates (MM/AAAA)
KZD	Sary Taukum	Kazakhstan	NOAA	44.45° N	75.57° E	412	01/1998 - 08/2009
KZM	Plateau Assy	Kazakhstan	NOAA	43.25° N	77.88° E	2524	01/1998 - 08/2009
LEF	Park Falls	United States	NOAA	45.93° N	90.27° W	868	01/1998 - 12/2018
LLB	Lac La Biche	Canada	NOAA	54.95° N	112.45° W	546	01/2008 - 02/2013
LLN	Lulin	Taiwan	NOAA	23.46° N	120.86° E	2867	08/2006 - 12/2018
LMP	Lampedusa	Italy	NOAA	35.51° N	12.61° E	50	10/2006 - 12/2018
MEX	High Altitude Global Climate Observation Center	Mexico	NOAA	18.98° N	97.31° W	4469	01/2009 - 12/2018
MHD	Mace Head	Ireland	NOAA	53.33° N	9.90° W	26	01/1998 - 12/2018
MID	Sand Island	United States	NOAA	28.22° N	177.37° W	8	01/1998 - 12/2018
MKN	Mt. Kenya	Kenya	NOAA	0.06° S	37.30° E	3649	12/2003 - 06/2011
MLO	Mauna Loa	United States	NOAA	19.53° N	155.58° W	3437	01/1998 - 12/2018
NAT	Farol De Mae Luiza Lighthouse	Brazil	NOAA	5.51° S	35.26° W	20	09/2010 - 12/2018
NMB	Gobabeb	Namibia	NOAA	23.58° S	15.03° E	461	07/1998 - 12/2018
NWR	Niwot Ridge	United States	NOAA	40.05° N	105.58° W	3526	01/1998 - 12/2018
OXK	Ochsenkopf	Germany	NOAA	50.03° N	11.81° E	1185	03/2003 - 12/2018
PAL	Pallas-Sammaltunturi	Finland	NOAA	67.97° N	24.12° E	570	12/2001 - 12/2018
PAO	Pacific-Atlantic Ocean	N/A	NOAA	30.20° S 67.86° N	164.58° W 9.93° W	10	03/2006 - 10/2006
POC	Pacific Ocean	N/A	NOAA	36.67° S 35.07° N	180.00° W 179.83° E	20	04/1998 - 07/2017
PSA	Palmer Station	United States	NOAA	64.92° S	64.00° W	15	01/1998 - 12/2018
PTA	Point Arena	United States	NOAA	38.95° N	123.73° W	22	01/1999 - 05/2011
RPB	Ragged Point	Barbados	NOAA	13.16° N	59.43° W	20	01/1998 - 12/2018
SDZ	Shangdianzi	Peoples Republic of China	NOAA	40.65° N	117.12° E	298	09/2009 - 09/2015
SEY	Mahe Island	Seychelles	NOAA	4.68° S	55.53° E	7	01/1998 - 12/2018
SGP	Southern Great Plains	United States	NOAA	36.62° N	97.48° W	374	04/2002 - 12/2018
SHM	Shemya Island	United States	NOAA	52.72° N	174.10° E	28	01/1998 - 10/2018
SMO	Tutuila	American Samoa	NOAA	14.25° S	170.57° W	47	01/1998 - 12/2018
SPO	South Pole	United States	NOAA	89.98° S	24.80° W	2821	01/1998 - 12/2018
STM	Ocean Station M	Norway	NOAA	66.00° N	2.00° E	7	01/1998 - 11/2009
SUM	Summit	Greenland	NOAA	72.60° N	38.42° W	3214	01/1998 - 12/2018
SYO	Syowa Station	Japan	NOAA	69.00° S	39.58° E	16	01/1998 - 12/2018
TAC	Tacolneston	United Kingdom	NOAA	52.52° N	1.14° E	236	06/2014 - 01/2016
TAP	Tae-ahn Peninsula	Republic of Korea	NOAA	36.73° N	126.13° E	21	01/1998 - 12/2018
THD	Trinidad Head	United States	NOAA	41.05° N	124.15° W	112	04/2002 - 06/2017
TIK	Hydrometeorological Observatory of Tiksi	Russia	NOAA	71.60° N	128.89° E	29	08/2011 - 09/2018
USH	Ushuaia	Argentina	NOAA	54.85° S	68.31° W	32	01/1998 - 12/2018
UTA	Wendover	United States	NOAA	39.90° N	113.72° W	1332	01/1998 - 12/2018
UUM	Ulaan Uul	Mongolia	NOAA	44.45° N	111.10° E	1012	01/1998 - 12/2018
WIS	Weizmann Institute of Science at the Arava Institute	Israel	NOAA	30.86° N	34.78° E	482	01/1998 - 12/2018
WKT	Moody	United States	NOAA	31.32° N	97.33° W	708	02/2001 - 10/2010
WLG	Mt. Waliguan	Peoples Republic of China	NOAA	36.27° N	100.92° E	3815	01/1998 - 12/2018
WPC	Western Pacific Cruise	N/A	NOAA	30.67° S 32.46° N	135.55° E 170.47° E	8	05/2004 - 06/2013
ZEP	Ny-Alesund	Norway and Sweden	NOAA	78.91° N	11.89° E	479	01/1998 - 12/2018

TABLE F.2 – Listes des stations de surface utilisées dans les articles 1, 2 et 3 et ayant fourni des observations du signal isotopique $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ entre 1998 et 2017. WPC est une station mobile. Ses caractéristiques sont compilées en une seule ligne en donnant l'intervalle de latitudes et longitudes des mesures effectuées. Les stations dont les échantillons sont principalement constitués d'air bien mélangé provenant de la MBL sont indiquées en rouge.

Code site	Nom de la station	Pays/Territoire	Réseau	Latitude	Longitude	Élévation (m a.n.m.)	Intervalle de dates (MM/AAAA)
ALT	Alert	Canada	NOAA	82.45° N	62.51° W	195	08/2000 - 12/2017
AMY	Anmyeon-do	Republic of Korea	NOAA	36.54° N	126.33° E	125	12/2013 - 12/2017
ASC	Ascension Island	United Kingdom	NOAA	7.97° S	14.40° W	90	10/2000 - 12/2017
AZR	Terceira Island	Portugal	NOAA	38.75° N	27.08° W	24	08/2000 - 12/2017
BAL	Baltic Sea	Poland	NOAA	55.35° N	17.22° E	28	04/2008 - 06/2011
BHD	Baring Head Station	New Zealand	NOAA	41.41° S	174.87° E	90	03/2009 - 11/2017
BRW	Barrow Atmospheric Baseline Observatory	United States	NOAA	71.32° N	156.60° W	16	01/1998 - 12/2017
CBA	Cold Bay	United States	NOAA	55.20° N	162.72° W	25	08/2000 - 12/2017
CGO	Cape Grim	Australia	NOAA	40.68° S	144.68° E	164	01/1998 - 12/2017
KUM	Cape Kumukahi	United States	NOAA	19.52° N	154.82° W	3	01/1999 - 12/2017
LLB	Lac La Biche	Canada	NOAA	54.95° N	112.45° W	546	01/2008 - 02/2013
MEX	High Altitude Global Climate Observation Center	Mexico	NOAA	18.98° N	97.31° W	4469	01/2009 - 12/2017
MHD	Mace Head	Ireland	NOAA	53.33° N	9.90° W	26	01/1999 - 12/2017
MLO	Mauna Loa	United States	NOAA	19.53° N	155.58° W	3402	01/1998 - 12/2017
NWR	Niwot Ridge	United States	NOAA	40.05° N	105.58° W	3526	01/1998 - 12/2017
SMO	Tutuila	American Samoa	NOAA	14.25° S	170.57° W	47	01/1998 - 12/2017
SPO	South Pole	United States	NOAA	89.98° S	24.80° W	2815	01/1998 - 12/2017
SUM	Summit	Greenland	NOAA	72.60° N	38.42° W	3214	04/2010 - 12/2017
TAP	Tae-ahn Peninsula	Republic of Korea	NOAA	36.73° N	126.13° E	21	09/2000 - 12/2017
WLG	Mt. Waliguan	Peoples Republic of China	NOAA	36.27° N	100.92° E	3815	07/2001 - 12/2017
WPC	Western Pacific Cruise	N/A	NOAA	30.35° S	167.73° E	10	11/2005 - 06/2013
ZEP	Ny-Alesund	Norway and Sweden	NOAA	78.91° N	11.89° E	479	10/2001 - 12/2017

TABLE F.3 – Listes des stations de surface utilisées dans l'article 3 et ayant fourni des observations du signal isotopique $\delta D(CH_4)$ entre 2004 et 2010. Les stations dont les échantillons sont principalement constitués d'air bien mélangé provenant de la MBL sont indiquées en rouge.

Code site	Nom de la station	Pays/Territoire	Réseau	Latitude	Longitude	Élévation (m a.n.m.)	Intervalle de dates (MM/AAAA)
ALT	Alert	Canada	NOAA	82.45° N	62.51° W	205	04/2005 - 12/2009
ASC	Ascension Island	United Kingdom	NOAA	7.97° S	14.40° W	90	04/2005 - 03/2010
AZR	Terceira Island	Portugal	NOAA	38.76° N	27.36° W	24	02/2005 - 10/2009
BAL	Baltic Sea	Poland	NOAA	55.41° N	17.06° E	28	10/2004 - 02/2010
BRW	Barrow Atmospheric Baseline Observatory	United States	NOAA	71.31° N	156.58° W	27	04/2005 - 03/2010
BSC	Black Sea	Romania	NOAA	44.18° N	28.66° E	5	03/2005 - 03/2008
CBA	Cold Bay	United States	NOAA	55.20° N	162.71° W	25	05/2005 - 03/2010
CGO	Cape Grim	Australia	NOAA	40.66° S	144.66° E	164	01/2005 - 07/2009
KUM	Cape Kumukahi	United States	NOAA	19.51° N	154.81° W	8	05/2005 - 03/2010
LEF	Park Falls	United States	NOAA	45.91° N	90.26° W	868	04/2005 - 05/2008
MHD	Mace Head	Ireland	NOAA	53.31° N	9.90° W	26	03/2005 - 08/2009
MLO	Mauna Loa	United States	NOAA	19.53° N	155.56° W	3437	04/2005 - 11/2009
NWR	Niwot Ridge	United States	NOAA	40.03° N	105.56° W	3526	05/2005 - 01/2010
SMO	Tutuila	American Samoa	NOAA	14.23° S	170.56° W	47	03/2005 - 09/2009
SPO	South Pole	United States	NOAA	89.96° S	24.80° W	2815	02/2005 - 01/2010

TABLE F.4 – Listes des stations de surface utilisées dans l'article 2 en plus des stations du tableau F.1 et ayant fourni des observations de concentrations atmosphériques de CH₄ entre 2012 et 2017. Les stations dont les échantillons sont principalement constitués d'air bien mélangé provenant de la MBL sont indiquées en rouge.

Code site	Nom de la station	Pays/Territoire	Réseau	Latitude	Longitude	Élévation (m a.n.m.)	Intervalle de dates (MM/AAAA)
ALT	Alert	Canada	CSIRO	82.45° N	62.52° W	210	01/2012 - 12/2017
ALT	Alert	Canada	EC	82.45° N	62.52° W	210	01/2012 - 12/2016
AMS	Amsterdam Island	France	LSCE	37.80° S	77.54° E	8	01/2012 - 12/2017
AMY	Anmyeon-do	Republic of Korea	KMA	36.53° N	126.32° E	47	01/2012 - 03/2017
ARH	Arrival Heights	New Zealand	NIWA	77.80° S	166.67° E	184	01/2012 - 02/2016
BHD	Baring Head Station	New Zealand	NIWA	41.41° S	174.87° E	85	01/2012 - 11/2016
BKT	Bukit Kototabang	Indonesia	BMG-EMPA	0.20° S	100.32° E	864	01/2012 - 12/2013
CFA	Cape Ferguson	Australia	CSIRO	19.28° S	147.05° E	2	01/2012 - 12/2017
CGO	Cape Grim	Australia	AGAGE	40.68° S	144.68° E	94	01/2012 - 03/2017
CGO	Cape Grim	Australia	CSIRO	40.68° S	144.68° E	94	01/2012 - 12/2017
CPT	Cape Point	South Africa	SAWS	34.35° S	18.48° E	230	01/2012 - 12/2016
CYA	Casey Station	Australia	CSIRO	66.28° S	110.53° E	60	01/2012 - 12/2017
ESP	Estevan Point	Canada	EC	49.38° N	126.55° W	120	01/2012 - 12/2016
IZO	Izana	Spain	AEMET	28.30° N	16.50° W	2367	01/2012 - 12/2016
JFJ	Jungfraujoeh	Switzerland	EMPA	46.55° N	7.99° E	3580	01/2012 - 12/2016
LAU	Lauder	New Zealand	NIWA	45.03° S	169.67° E	370	01/2012 - 12/2016
LMP	Lampedusa	Italy	ENEA	35.52° N	12.63° E	45	01/2012 - 12/2014
LTO	Lamto	Ivory Coast	LSCE	6.22° N	5.03° W	155	01/2012 - 12/2017
MAA	Mawson	Australia	CSIRO	67.62° S	62.87° E	32	01/2012 - 12/2016
MHD	Mace Head	Ireland	AGAGE	53.33° N	9.90° W	155	01/2012 - 03/2017
MHD	Mace Head	Ireland	LSCE	53.33° N	9.90° W	5	01/2012 - 12/2017
MLO	Mauna Loa	United States	CSIRO	19.54° N	155.58° W	3397	01/2012 - 12/2016
MQA	Macquarie Island	Australia	CSIRO	54.48° S	158.97° E	12	01/2012 - 12/2016
PAL	Pallas-Sammaltunturi	Finland	FMI	67.97° N	24.12° E	230	01/2012 - 12/2016
PON	Pondichery	India	LSCE	12.01° N	79.86° E	30	01/2012 - 03/2015
RPB	Ragged Point	Barbados	AGAGE	13.17° N	59.43° W	45	01/2012 - 02/2017
SMO	Tutuila	American Samoa	AGAGE	14.24° S	170.57° W	42	01/2012 - 03/2017
SPO	South Pole	United States	CSIRO	89.98° S	24.80° W	2810	01/2012 - 11/2016
TER	Teriberka	Russian Federation	MGO	69.20° N	35.10° E	40	01/2012 - 12/2016
THD	Trinidad Head	United States	AGAGE	41.05° N	124.15° W	120	01/2012 - 03/2017
TIK	Hydrometeorological Observatory of Tiksi	Russia	MGO	71.59° N	128.92° E	8	01/2012 - 03/2016
TR3	Traïnou	France	LSCE	47.96° N	2.11° E	8	01/2012 - 12/2017
WLG	Mt. Waliguan	Peoples Republic of China	CMANOAA	36.27° N	100.92° E	3815	01/2012 - 12/2017

Matériel supplémentaire

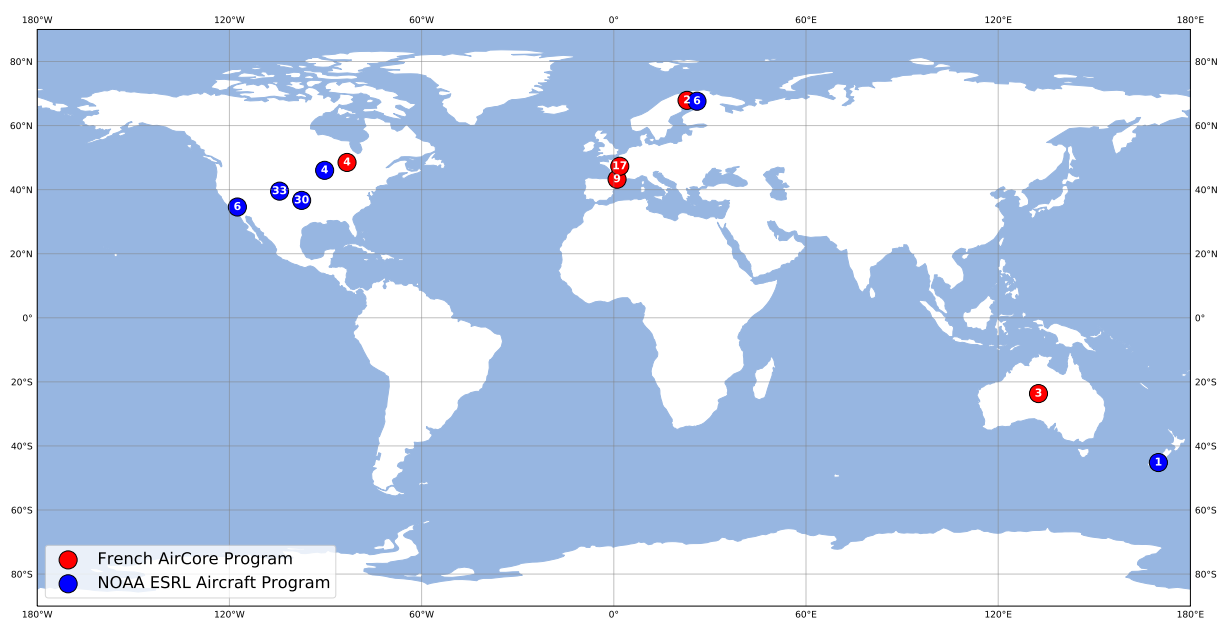


FIGURE G.1 – Article 1 : Locations and numbers of CH₄ vertical profiles retrieved using the AirCore technique. The numbers in the circles provide the number of AirCore profiles retrieved at the location. A comprehensive list of the locations and the associated providers can be found in Table G.1.

TABLE G.1 – Article 1 : Providers, locations and number of vertical profiles of CH₄ retrieved using the AirCore technique between 2012 and 2018. The longitude and latitude given here are means over the AirCore descent profile.

Provider	Location	Number of profiles	Longitude	Latitude
NOAA-ESRL Aircraft Program	Edwards AFB/Dryden, USA	6	117.51° W	34.58° N
	Boulder, CO, USA	33	104.34° W	39.53° N
	Lamont, OK, USA	30	97.45° W	36.65° N
	Park Falls, WI, USA	4	90.27° W	46.03° N
	Sodankylä, Finland	6	25.97° E	67.60° N
	Lauder, NZ	1	170.01° E	45.19° S
French AirCore Program	Alice Springs, Australia	3	132.58° E	23.66° S
	Aire-sur-l'Adour, France	9	1.02° E	43.25° N
	Trainou, France	17	1.86° E	47.30° N
	Timmins, Ontario, Canada	4	83.28° W	48.49° N
	Esrang, Northern Sweden	2	22.86° E	67.87° N

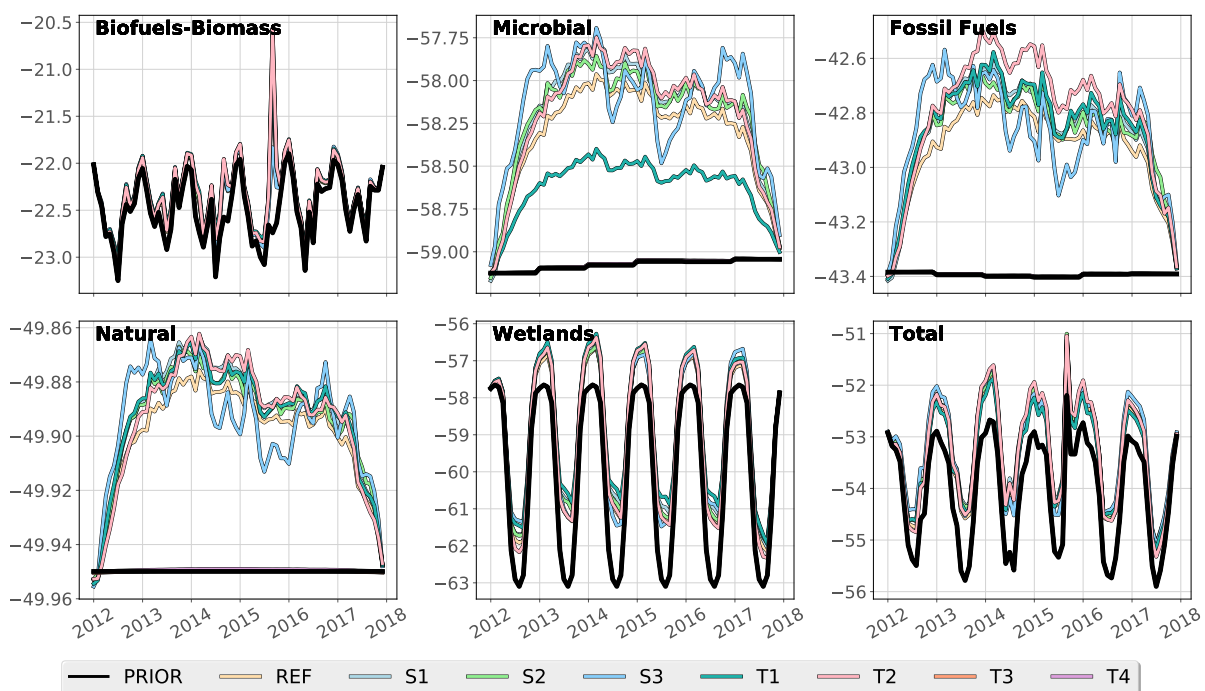


FIGURE G.2 – Article 2 : Time-series of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source isotopic signatures inferred with multiple sensitivity inversions for each emission category. Source signatures are flux-weighted averaged using prior fluxes.

TABLE G.2 – Article 2 : Global CH₄ emissions (in TgCH₄·yr⁻¹) for each emissions category, for all configurations and averaged over 2014-2015.

	PRIOR REF	NOISO	REF	S1	S2	S3	T1	T2	T3	T4
BB	32.9	33.4	36.6	36.6	36.7	36.0	36.8	37.5	43.8	46.7
AGW	225.6	226.1	219.7	219.0	220.5	219.7	220.4	219.7	210.6	209.9
FF	116.2	110.8	119.4	120.1	119.8	118.6	117.6	118.8	134.2	132.0
NAT	38.1	38.1	38.5	38.6	38.6	38.5	38.5	38.5	39.0	38.9
WET	180.2	185.5	179.7	179.2	181.0	181.2	181.9	179.7	168.9	167.2
Total	592.9	594.0	594.0	593.5	596.7	594.0	595.2	594.3	596.5	594.8

TABLE G.3 – Article 2 : Global $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)_{\text{source}}$ source isotopic signatures (in ‰ vs PDB) by emission category for all configurations and averaged over 2014-2015.

Global									
	PRIOR REF	REF	S1	S2	S3	T1	T2	T3	T4
BB	-22.6	-22.1	-22.2	-22.1	-22.3	-22.1	-22.0	-22.7	-22.7
AGW	-59.1	-58.2	-58.0	-58.1	-58.2	-58.4	-58.0	-59.1	-59.1
FF	-43.4	-42.9	-42.9	-42.9	-43.1	-43.1	-42.7	-43.1	-43.4
NAT	-50.0	-49.9	-49.9	-49.9	-49.9	-49.8	-49.9	-49.9	-49.9
WET	-60.8	-59.1	-58.9	-59.0	-59.2	-58.8	-59.4	-59.9	-60.6
Total	-53.9	-52.6	-52.5	-52.6	-52.8	-52.7	-52.5	-52.4	-52.6

Titre: Estimation des émissions et puits de méthane par inversion atmosphérique multi-contraintes du transport et de la chimie atmosphérique à l'aide d'un ensemble d'observations

Mots clés: isotopes, méthane, émissions, inversions

Résumé: Les concentrations atmosphériques de méthane ont été multipliées par 2.6 depuis le début de l'ère industrielle, augmentant considérablement l'impact du méthane sur le réchauffement climatique, les écosystèmes et la santé des populations. Comprendre le cycle biogéochimique du méthane et quantifier ses sources et ses puits de l'échelle mondiale à l'échelle nationale est crucial pour implémenter et évaluer l'efficacité des politiques de réduction des émissions de méthane. Les méthodes d'inversion atmosphérique permettent d'estimer les sources et puits de méthane en combinant l'information provenant d'observations de concentrations atmosphériques de méthane et d'une connaissance a priori de ses sources et puits au travers de la modélisation de la chimie et du transport atmosphériques. Par ailleurs, utiliser l'information additionnelle apportée par les observations des signaux isotopiques du méthane (en $^{13}\text{C}:$ ^{12}C et en D:H) peut permettre de mieux différencier les nombreuses catégories d'émissions entre elles et de réduire les incertitudes sur leurs estimations par rapport à l'utilisation de concentrations atmosphériques de méthane seules. Cette thèse a eu pour but d'analyser l'évolution du cycle du méthane au cours des 20 dernières années en intégrant de nouvelles fonctionnalités au système d'inversion CIF-LMDz-SACS du LSCE. Dans un premier temps, le modèle de chimie-transport LMDz-SACS a été enrichi en incluant le puits de méthane par le chlore qui a une influence importante sur le fractionnement isotopique du méthane atmosphérique.

L'influence des concentrations de chlore sur les concentrations de méthane et sur son signal isotopique en $^{13}\text{C}:$ ^{12}C a été rigoureusement quantifiée et s'avère importante pour la représentation des signaux isotopiques de méthane. Ensuite, le système d'inversion CIF-LMDz-SACS a été amélioré et la sensibilité du système à certains paramètres de configuration a été analysée. Finalement, le nouveau système a été utilisé afin d'expliquer l'augmentation des concentrations atmosphériques de méthane depuis 2007, après qu'elles se soient stabilisées entre 1999 et 2006. En prenant en compte les incertitudes importantes sur les signatures isotopiques, nos résultats suggèrent que cette augmentation a été causée par des augmentations des émissions provenant 1) des énergies fossiles et 2) de l'agriculture et des déchets. Au contraire, si les signatures isotopiques de sources sont considérées parfaitement connues, la distribution des émissions totales entre les différentes catégories d'émissions est radicalement modifiée et nos résultats suggèrent cette fois-ci que l'augmentation des concentrations après 2007 a été causée par des augmentations des émissions provenant 1) des énergies fossiles, 2) de l'agriculture et des déchets et 3) des zones humides. Ce travail suggère qu'une réduction des incertitudes sur les signatures isotopiques des sources et une augmentation de la quantité d'observations isotopiques disponibles permettraient à la contrainte isotopique d'exprimer tout son potentiel pour mieux séparer les différentes sources de méthane à l'échelle régionale.

Title: Estimation of methane emissions and sinks through multi-constraint inversion of atmospheric transport and chemistry with an observational dataset

Keywords: isotopes, methane, emissions, inversion

Abstract: Atmospheric methane mole fractions have been multiplied by 2.6 since the beginning of the industrial era. This increase greatly amplified the impact of methane on global warming, ecosystems and human health. Understanding the biogeochemical cycle of methane and quantifying its sources and sinks from the global to the national scale is crucial to implement and evaluate the effectiveness of policies to mitigate methane emissions. Atmospheric inversion methods allow to estimate methane sources and sinks by combining information from observations of atmospheric methane mole fractions and a priori knowledge of its sources and sinks through chemistry-transport modeling. Furthermore, using the additional information provided by observations of methane isotopic signals (in $^{13}\text{C}:$ ^{12}C and in D:H) can help to better differentiate between the multiple emission categories and reduce uncertainties in their estimates compared to assimilating methane mole fractions alone. The aim of this PhD was to investigate the evolution of the methane cycle over the last 20 years by integrating new functionalities to the CIF-LMDz-SACS inversion system used at LSCE. First, the LMDz-SACS chemistry-transport model was enriched to include the methane sink by chlorine which has a large influence on

the isotopic fractionation of atmospheric methane. The influence of chlorine concentrations on methane mole fractions and its $^{13}\text{C}:$ ^{12}C isotopic signal was rigorously quantified and found to be important for the representation of methane isotopic signals. Second, the CIF-LMDz-SACS inversion system was enhanced and the sensitivity of the system to some configuration parameters was analyzed. Finally, the new system was used to explain the increase in atmospheric methane mole fractions since 2007, after they stabilized between 1999 and 2006. Taking into account the large uncertainties in source isotopic signatures, our results suggest that this increase was caused by increases in emissions from 1) fossil fuels and 2) agriculture and waste. By contrast, if the source isotopic signatures are considered perfectly known, the distribution of total emissions among the different emission categories is radically changed and our results suggest this time that the increase in methane mole fractions after 2007 was caused by increases in emissions from 1) fossil fuels, 2) agriculture and waste and 3) wetlands. This work suggests that reducing uncertainties in source isotopic signatures and increasing the number of available isotopic observations would allow the isotopic constraint to express its full potential to better separate different sources of methane on a regional scale.

