

University of Groningen

Stable isotopes in stratospheric carbon monoxide

Hooghiem, Joram

DOI:
[10.33612/diss.195700524](https://doi.org/10.33612/diss.195700524)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2021

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Hooghiem, J. (2021). *Stable isotopes in stratospheric carbon monoxide*. University of Groningen.
<https://doi.org/10.33612/diss.195700524>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Stable isotopes in stratospheric carbon monoxide

Joram J.D. Hooghiem

This research was conducted at the Centre for Isotope Research, part of the Energy and Sustainability Research Institute within the Faculty of Science and Engineering of the University of Groningen.

This research was funded by an NWO grant, reference ALW-GO/15-10, from the User Support Programme Space Research.

The cover and the art displayed at the opening of Chapters 2-4 are digitised versions of an etching designed and pressed by J.C.F. de Dreu.



university of
 groningen

Stable isotopes in stratospheric carbon monoxide

PhD thesis

to obtain the degree of PhD at the
 University of Groningen
 on the authority of the
 Rector Magnificus Prof. C. Wijmenga
 and in accordance with
 the decision by the College of Deans.

This thesis will be defended in public on
 Friday 17 December 2021 at 14:30 hours

by

Joram Jan Dirk Hooghiem

Born on 7 December 1992
 in Slochteren, the Netherlands

Promotores:

Prof. H. Chen

Prof. H.A.J. Meijer

Assessment committee:

Prof. J. Kaiser

Prof. R. F. Keeling

Prof. W. Peters

Contents

| | |
|--|------------|
| Summary | ix |
| Samenvatting | xv |
| Nomenclature | xxi |
| 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Stratosphere | 2 |
| 1.1.1 Definition, a historical perspective | 2 |
| 1.1.2 Trace gas and tracers | 5 |
| 1.1.3 Stratospheric trace gas observations | 5 |
| 1.2 Some fundamentals of atmospheric chemistry | 6 |
| 1.2.1 The species continuity equation | 7 |
| 1.2.2 The rate of chemical reactions | 9 |
| 1.2.3 Chemical lifetime | 10 |
| 1.2.4 Atmospheric budget of CO | 11 |
| 1.3 Introduction to stable isotope physics | 12 |
| 1.3.1 Definitions | 12 |
| 1.3.2 Isotope ratio mass spectrometry | 13 |
| 1.3.3 Multiple isotopes and mass-independent fractionation | 14 |
| 1.3.4 Isotope amount fraction and molecular abundances | 15 |
| 1.3.5 Fractionation in chemical reactions | 16 |
| 1.4 Source signatures of CO | 17 |
| 1.4.1 A NH atmospheric perspective | 19 |
| 1.4.2 CO in the stratosphere | 19 |
| 1.5 Thesis statement and outline | 22 |
| 2 LISA: a lightweight stratospheric air sampler | 25 |
| 2.1 Introduction | 26 |
| 2.2 Methods | 27 |
| 2.2.1 LISA sampler design and operation | 27 |
| 2.2.2 Version 2 | 29 |
| 2.2.3 Sample storage tests | 30 |
| 2.2.4 Pump performance and vertical resolution | 31 |
| 2.2.5 Flights and validation | 32 |
| 2.2.6 Calibration of mole fractions of the LISA sampler observations | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3 | Results | 34 |
| 2.3.1 | Laboratory results | 34 |
| 2.3.2 | Uncertainties in vertical profiling with the LISA sampler | 40 |
| 2.3.3 | Validation | 44 |
| 2.4 | Discussion | 46 |
| 2.4.1 | The LISA sampler comparison with AirCore measurements | 47 |
| 2.4.2 | Vertical resolution and sample size | 48 |
| 2.5 | Conclusions | 50 |
| 3 | Evaluation of General Circulation Models using LISA observations: EMAC and CAMS | 53 |
| 3.1 | Introduction | 54 |
| 3.2 | Methods | 55 |
| 3.2.1 | LISA sampler balloon-borne observations | 55 |
| 3.2.2 | Mole fraction observations of N ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , and CO | 56 |
| 3.2.3 | Stable isotope measurements | 57 |
| 3.2.4 | Description of EMAC set-up and CAMSRA products | 58 |
| 3.2.5 | Comparison of model results to LISA sampler observations | 59 |
| 3.2.6 | Assessing the effect of <i>T</i> and <i>p</i> biases in a steady-state model | 60 |
| 3.3 | Results | 62 |
| 3.3.1 | Trace gas observations and simulation results | 62 |
| 3.3.2 | Effect of <i>T</i> and <i>p</i> biases on the steady-state value of CO | 68 |
| 3.4 | Discussion | 72 |
| 3.4.1 | Measurements model comparison | 73 |
| 3.4.2 | Stratospheric chemistry in CAMS reanalysis products | 75 |
| 3.4.3 | Bias in the stratospheric CH ₄ sink | 75 |
| 3.5 | Conclusions | 76 |
| 4 | Wildfire smoke in the lower stratosphere identified by in situ CO observations | 79 |
| 4.1 | Introduction | 80 |
| 4.2 | Methods | 81 |
| 4.2.1 | Sampling instruments and flights | 81 |
| 4.2.2 | Measurements | 82 |
| 4.2.3 | Characterisation of the plume | 84 |
| 4.3 | Results | 91 |
| 4.3.1 | Observation of a stratospheric CO enhancement | 91 |
| 4.3.2 | Origin and age of the plume based on back trajectory analysis | 92 |
| 4.3.3 | Enhancement ratios of CO/CO ₂ of the plume | 92 |
| 4.3.4 | CO stable isotope composition | 95 |
| 4.3.5 | Source signature based on the isotope composition of CO | 96 |
| 4.3.6 | Estimate of the tropospheric air fraction based on the in situ observations | 98 |
| 4.4 | Discussion | 98 |
| 4.4.1 | Enhancement ratios and plume age | 98 |
| 4.4.2 | Isotopic composition of plume CO | 100 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4.3 | Assessment of tropospheric and stratospheric air mass contributions | 100 |
| 4.5 | Conclusions | 101 |
| 5 | Isotopic source signatures of stratospheric CO inferred from novel vertical profiles | 103 |
| 5.1 | Introduction | 104 |
| 5.2 | Methods | 105 |
| 5.2.1 | Processes that determine $\delta(^{18}\text{O})$ of CO in the stratosphere . . . | 105 |
| 5.2.2 | Inverse modelling of CO source signatures | 108 |
| 5.2.3 | Estimation of MIF in stratospheric CO samples | 115 |
| 5.3 | Results | 116 |
| 5.3.1 | Balloon-borne high altitude observations with the LISA sampler | 116 |
| 5.3.2 | Source signature of CO ₂ -photolysis | 118 |
| 5.3.3 | Oxygen reactions with the methyl radical | 119 |
| 5.3.4 | Inverse modelling of stable isotopes in CO | 120 |
| 5.3.5 | Amount of MIF in stratospheric CO | 124 |
| 5.4 | Discussion | 124 |
| 5.4.1 | Observations of stable isotopes | 124 |
| 5.4.2 | MIF and the error in stratospheric $\delta^{13}\text{CO}$ from IRMS measurements | 126 |
| 5.4.3 | Inverse modelling of source signatures | 126 |
| 5.4.4 | Source signature of CO ₂ | 128 |
| 5.4.5 | Source signature of O(¹ D) | 129 |
| 5.4.6 | Bias in $\delta(^{13}\text{CO})$ and $\delta(\text{C}^{18}\text{O})$ and uncertainties | 129 |
| 5.4.7 | CO isotope budget in the stratosphere | 130 |
| 5.5 | Conclusions | 131 |
| 6 | Discussion and Outlook | 133 |
| 6.1 | Observations of stratospheric tracers | 134 |
| 6.2 | Accuracy and uncertainty of CO measurements | 135 |
| 6.3 | Source signatures of CO | 137 |
| 6.4 | Uncertainties in the budget of isotopic signatures of stratospheric CO | 138 |
| 6.5 | The stratospheric CH ₄ sink | 140 |
| 6.6 | Outlook and recommendation | 141 |
| | Bibliography | 158 |
| | Data availability | 159 |
| | About the author | 161 |
| | Acknowledgements | 163 |

Summary

In response to climate change, the stratosphere is expected to change dynamically and chemically. Increasing greenhouse gas concentrations lead to cooling of the lower part of the stratosphere, with impacts on for example trace gas distributions and ozone recovery following the Montreal Protocol. Specifically, the residual mass transport, or Brewer-Dobson circulation is expected to increase, based on simulations performed with General Circulation Models, GCMs. Trace gas observations have shown to be a powerful tracer for transport. One important greenhouse gas with both radiative and chemical impacts on the stratosphere is methane. Oxidation of methane occurs through reactions with OH, O(¹D), and Cl in the stratosphere, and produces significant amounts of the H₂O, which has strong radiative forcing in the stratosphere. These reactions are highly sensitive to temperature, and in addition, it is difficult to obtain accurate knowledge of the abundances of OH, O(¹D), and Cl due to their short lifetime. This leads to large uncertainties in the total size of the CH₄ sink in the stratosphere. One way to constrain the sink is by utilising stable isotope measurements, and the unique information that can be obtained from the fact that all reactions occur at different speeds for molecules with a minor, typically heavier, isotope. This process, called fractionation, is well-known for the important CH₄ sink reactions. However, it was shown that the fractionation is pathway-dependent, and it was not possible to obtain a unique sink apportionment from stratosphere methane isotope composition observations.

One stable intermediate in the oxidation of CH₄ in the stratosphere is CO. CO has a much shorter lifetime than CH₄. Moreover, the fractionation in the sink reactions of CH₄ is reflected in the CO produced. It is possible to measure the stable isotope composition of CO, and this has been successfully applied to identify chlorine as an important sink in the ozone depleted polar lower stratosphere during spring in the southern hemisphere. However, CH₄ is not the only source of CO in the atmosphere and many isotope effects in the production of CO from in situ sources are unknown. In addition, the sink of CO, removal by OH, is accompanied by significant fractionation, of which the extent is typically unknown. CO is emitted at the surface in incomplete combustion, both anthropogenic, i.e. fossil fuels, or natural, through wildfires. In addition, CH₄ oxidation and other hydrocarbons, collectively assigned the name non-methane hydrocarbons or NMHCs, provide an in situ source. Finally, at a very high altitude, in the mesosphere, photolytic destructing of CO₂ results in a significant increase in CO abundance.

Even though, CO mole fractions and stable isotope measurements have been successful tracers to constrain the tropospheric budget, very little is known about strato-

spheric CO. The reason is two-fold. First, due to the low stratospheric abundance of CO, a lot of air is required. Secondly, it is difficult to obtain samples in the first place due to the limited accessibility of the stratosphere. Recently, advancements in the analytical technique, which is Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry, has greatly reduced the amount of air required, from 300 l to only 150 ml at standard temperature and pressure, 273.15 K and 1000 hPa. Now that measurements can be performed on small samples, the only necessity is to obtain air. To overcome practical limitations that come with heavyweight cryogenic samplers, a lightweight alternative was needed, that could be launched on a small weather balloon. There is only one sampling technique to date that meets these requirements, a passive sampling technique called AirCore. Owing to its passive nature, only very small amounts of air from the stratosphere are obtained, 200–300 ml.

Chapter 2 presents the development of a lightweight alternative, the Lightweight Stratospheric Air sampler or the LISA sampler. There were several requirements. First, the sampler had to be lightweight. Secondly, reasonable accurate greenhouse gas measurements should be obtained. Finally, the sampler had to be fully autonomous during flight. To meet the first demand, a small pump was utilised. Additionally, instead of the usual stainless steel or glass sample container, the sampler stores air in small sampling bags. Being powered by small lithium-ion batteries, the sampler takes four samples during the ascent of a small weather balloon. The ascent is typically slower than the free-fall during descent. The obtained sample amount is 200–800 ml per sample, with a vertical resolution of 500–1500 m. The total mass of the sampler is 2.1 kg.

Care was taken to ensure the accuracy of the mole fraction measurements performed on air obtained with the sampler. A full bottom-up uncertainty analysis was presented for mole fractions of CO₂, CH₄, and CO. This analysis includes uncertainties due to calibration transfer, the analyser, contamination due to dead volume, and drift in the sampling bags. The sampling bags were hypothesised to have limited stability. Diffusion was shown to have only a limited effect. Nonetheless, the stability of mole fractions was found to be limited. In total a combined uncertainty was obtained of 0.12 μmol mol⁻¹ for CO₂, 3 nmol mol⁻¹ for CH₄, and 1.4 nmol mol⁻¹ for CO. Subsequent field deployment of the sampler included a comparison with the high-resolution profiles obtained using the AirCore technique. An AirCore is a long thin tube, closed on one end. During ascent in the atmosphere, it evacuates. Conversely, during descent, it fills up. Thus, a vertical profile can be obtained, of which the preservation is limited by diffusion. The overall agreement between the two instruments was good, especially the gradients. High correlations are achieved for CO₂ and CH₄, $\rho > 0.99$. A significant mean bias was only found for CO₂, and still unexplained. All the measurements are presented on scales maintained by the World Meteorological Organization, X2007 for CO₂, X2004 for CH₄, and X2014A for CO.

Following a successful deployment in Sodankylä, northern Finland, in 2017, the sampler flew during two extensive campaigns within the Readiness of ICOS for Necessities of Integrated Global Observations project; ICOS is the Integrated Carbon Observation Network. In June 2018, this campaign was held in Sodankylä, and in June 2019 in Traînou, France. The LISA sampler flew on nine flights and obtained a total of 35 Stratospheric air samples. These were analysed for CO₂, CH₄, and CO mole fractions. On some samples, stable isotope analysis was performed, obtaining

$\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^{17}\text{O})$, and $\delta(^{18}\text{O})$ in CO_2 and $\delta(^{13}\text{C})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ of CO . This illustrates that multi-tracer analysis, and stable isotope analysis is possible on a single sample.

Chapter 3 details the evaluation of two General Circulation Models using the LISA sampler observations. This comparison focusses on CO and CH_4 . Before simulations with a tagged chemistry scheme within the EMAC GCM are used to aid in the interpretation of the stable isotope analysis of stratospheric carbon monoxide, its performance is evaluated. EMAC is the fifth version European Centre for Medium-range Weather Forecast Hamburg General Circulation Model with the Modular Earth Submodel System atmospheric chemistry model. It is well-known that simulations in the stratosphere suffer from a cold bias. The origin of this bias is at least partly understood but the solution comes at a computational expense, by simply improving the resolution. As temperature controls the rate of reactions, this cold bias may lead to significant biases in the sink of CH_4 . In addition, the cold bias results in an overestimated Brewer-Dobson circulation. Besides EMAC, also the Copernicus Atmospheric Monitoring Service reanalysis of atmospheric composition is included, CAMSRA.

To overcome known issues with the misrepresentation of stratospheric dynamics owing to the cold bias, mole fractions of EMAC are subsampled to the time and location of the LISA sampler observations using a sophisticated interpolation scheme. When no extrapolation is required, mole fractions of interest are obtained using CH_4 at a higher altitude. This minimises the mean bias of simulated CO mole fractions, $0.1 \text{ nmol mol}^{-1}$, and CO_2 mole fractions, $-0.1 \mu\text{mol mol}^{-1}$. In both cases, the mean bias was found to be insignificant. On the other hand, significant biases were found for temperature, 4 K, and pressure, -5.4 hPa .

These biases in temperature and pressure, ultimately leads to biases in the estimated rate of chemical reactions during the simulations. To quantify the effect, an off-line computation was made of the chemical steady state mole fraction of CO . It was shown that the CH_4 sink is potentially underestimated and mole fractions should then be biased high by approximately $1\text{--}2 \text{ nmol mol}^{-1}$. This was not observed, which can be potentially explained by the overestimated mass transport.

Even though the cold bias in CAMSRA is much smaller, these simulations compared poorly in the stratosphere. The mean bias for CH_4 was $-96.8 \text{ nmol mol}^{-1}$ and also CO was negatively biased $-3.5 \text{ nmol mol}^{-1}$. The bias is worse at higher altitudes. The cause is simply the missing CO_2 photolytic loss in CAMSRA. Using results from MECCA-TAG with EMAC, it could be shown that for atmospheric pressure below 50 nmol mol^{-1} , higher mole fractions of CO are correlated with the higher derived fraction of CO from CO_2 photolysis. The reaction is nearly exclusive to the mesosphere, and thus, this CO is likely transported from the mesosphere.

A total of four stratospheric profiles, all obtained at a high-latitude site in Sodankylä, were analysed for stable isotope composition of CO . As described in Chapter 4, the employed technique was Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry. The analytical uncertainty of the measurements was estimated to be 0.5 ‰ . The instrument used was somewhat unreliable, and unexpected maintenance resulted in a longer storage period of the samples than desired and planned for. This, unfortunately, led to a potential bias in the stable isotope composition obtained from the samples. Yet, $\delta(^{13}\text{C})$ values were as expected from the increasingly dominant CH_4 source with altitude, and samples obtained in the lowermost stratosphere compared well to other

stratospheric measurements from earlier work.

In the lowermost stratosphere, an enhancement of CO was observed, both by the LISA samples and AirCore, in September 2017. The analysis of the origin of the enhancement is presented in Chapter 4. The enhancement ratio of CO mole fractions to CO₂, $\Delta\text{CO} : \Delta\text{CO}_2$, is indicative of wildfire as the origin. Furthermore, a simple computation showed that CO mole fractions and $\delta(^{13}\text{C})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ were initially higher. The obtained enrichment was found to be comparable to typical emission signatures of wildfire. The fingerprint found from mole fraction and stable isotope analyses both indicated wildfire as the source. Then, a simple mass balance obtained the relative contribution of both tropospheric, $46 \pm 18\%$, and stratospheric air, $54 \pm 18\%$, to the plume.

It is known that in extreme conditions, in a so-called pyro-cumulonimbus, wildfire smoke is lofted into the stratosphere. To answer the question of where and when this particular plume originated, a back trajectory analysis was performed with the Chemical Lagrangian Model of The Stratosphere, CLaMS. This analysis was complicated by the fact that no good parametrisation exists to account for additional heat from the fire and black aerosols. Therefore, observations made by the Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization, CALIOP, a satellite instrument, are used to correct the vertical displacement. The plume was shown to originate from wildfires in British Columbia, on 12 August 2017, 25 days before the observations. Furthermore, the analysis showed that the plume travelled around the globe once before observation.

The stable isotope composition of CO in the stratosphere is in principle unknown. In addition, several of the important source signatures are unknown, complicating the use of stable isotopes of CO in budget analysis. First, the oxygen signature from CH₄ oxidation is unknown, and previous estimates are only based on measurements in the troposphere. Then, the produced signatures of carbon and oxygen from CO₂ photolysis have not been measured before. In Chapter 5, the isotope budget of the stratosphere was investigated, using observations obtained with the LISA sampler. The observations are interpreted using simulations with the 3D general circulation model EMAC. Instead of direct simulation of the CO stable isotope composition, which is difficult due to missing source signatures, a tagging approach is used to elucidate the relative importance of the main sources of CO, described below. Furthermore, the simulations provide an estimate of the total fractionation that occurs in the sink of CO, the reaction CO + OH.

In principle, the main source of CO in the stratosphere is the oxidation of CH₄. At a higher altitude, CO₂ photolysis becomes more important. This makes the sources of carbon in CO relatively simple. On the other hand, the direct source of oxygen in CO, may be more complicated. Where in the troposphere the main source is atmospheric oxygen, in the stratosphere O(³P), O(¹D), and O₃ gain more importance. These react with the CH₃, or with CH₄ in case of O(¹D), to give the resulting CO its oxygen atom. In addition, each of these sources carries its own isotope composition, which may have quite anomalous enrichments due to their relation with ozone chemistry. In Chapter 5 it is shown that of these, only the reactions of CH₃ + O₂ and CH₄ + O(¹D), and of the latter only the branches that produces CH₃O + H or CH₂O + H₂, are important for the oxygen isotope composition of CO.

Using this information the stable isotope observations are qualitatively understood. A more quantitative analysis was also provided. The analysis aimed at new

constraints on source signatures from atmospheric observations. First, based on the Keeling method, the source signature of CO₂ photolysis was obtained. The relative isotope ratios of the produced CO are $\delta(^{18}\text{O}) = 34\text{‰}$ and $\delta(^{13}\text{C}) = -30\text{‰}$ compared to Vienna Standard Mean Ocean Water and Vienna Pee Dee Belemnite respectively. These values are corrected for the effective sink fractionation mentioned above. The signatures are in line with earlier theoretical work. With these signatures, the isotope composition of CO provides a tracer for mesospheric air, as the rate of photolysis of CO₂ in the stratosphere is insignificant, and $\delta(^{13}\text{C})$ is significantly more enriched compared to the typically depleted background.

Then, a simple isotope inversion uses the observations and modelled source strengths of the reactions to obtain the oxygen source signatures of CO₂ and the previously mentioned reactions CH₃ + O₂ and CH₄ + O(¹D). In this computation, it is assumed that the source signatures are constant. Also, the simulated fractionation due to the sink reaction of CO with OH is used to correct the observations. The obtained source signature of CO₂ photolysis agrees with the estimate provided by the Keeling method presented in the previous paragraph. Then, the signatures obtained via either O(¹D) and O₂ are linked. In the most likely scenario, the signature of CH₃ + O₂ ranges from 12–15‰, and $\delta(^{18}\text{O}) > 91\text{‰}$ for O(¹D). These signatures do explain the overall gradient but fail to reproduce the seasonal changes seen in the observations.

Another important result obtained, is that the effective fractionation is much larger than typically assumed for the correction by OH. Moreover, the fractionation shows large seasonal variation with the largest depletion due to the sink in CO occurring at high altitude in the high-latitude stratosphere. Seasonal variations occurring at high altitude and in the lower stratosphere, however, have a much lower amplitude between 80–120 hPa. Although it is acknowledged in earlier work that the effective fractionation can be stronger than typically assumed, this has only indirectly been applied in inverse modelling studies. It is now clear that for atmospheric observations, especially in the more remote free troposphere and stratosphere, an adequate correction is needed, which can be obtained by either 3D simulation and maybe 2D simulations.

Finally, the amount of mass-independent fractionation in CO is estimated by using the insights in the oxygen budget as presented above. This is needed to correct the $\delta(^{13}\text{C})$ obtained from the CF-IRMS measurements, due to interference of ¹⁷O on $\delta(^{13}\text{C})$ measurements. It was shown that indeed likely a bias exists, but that it is expected to be small, $< 0.5\text{‰}$. Important sources of mass-independent fractionation are the sink reaction of CO with OH. Then, it can be inherited from CO₂ photolysis and the reactions with O(¹D). The latter, obtains this from its source ozone and the former from an isotope exchange reaction with the latter. The estimated bias does not significantly affect the obtained $\delta(^{13}\text{C})$ source signature of CO₂ photolysis.

In summary, a lightweight sampler was designed, tested, and used to obtain measurements from the stratosphere. Then, the first stable isotope measurements of CO are performed on small high-altitude stratospheric samples. Further validation of the instrument is encouraged, as well as the extension of the uncertainty analysis to other trace gas species. Subsequently, the isotope observations have shown to provide excellent tracers of pollution of stratospheric air with both tropospheric air and also mesospheric air. The observations of $\delta(^{13}\text{C})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ are understood from the underlying budget, and new constraints were put on several unknown source signatures. The stratospheric budget is relatively simple, and therefore CO stable isotope obser-

vations are a very powerful tracer to evaluate general circulation models. Yet first, a fundamental understanding of the important kinetic isotope effects is needed. These should verify the obtained values derived here from observations. In addition, potential pressure and temperature dependence should be investigated to verify the assumption that the source signatures are constant. Without these, simulations and further interpretation of stable isotopes in CO will remain inconclusive. Then, it is encouraged to further look into the simulation of carbon chemistry in the stratosphere. With more knowledge of the underlying isotope effects, CO stable isotope observations can help constrain these model simulations, especially through the reactions with O(¹D), where CO provides a unique interface between two important components of stratospheric chemistry, ozone chemistry and CH₄ oxidation.

Samenvatting

Als reactie op klimaatverandering wordt verwacht dat de dynamiek en chemie van de stratosfeer zal veranderen. Toenemende broeikasgas concentraties leiden tot afkoeling van het onderste deel van de stratosfeer, met gevolgen voor de dynamiek en het herstel van de ozon laag sinds het Montreal Protocol. Specifiek wordt verwacht dat het massatransport, ofwel de Brewer-Dobson-circulatie, zal toenemen. Deze verwachting is gebaseerd op simulaties die zijn uitgevoerd met algemene circulatiemodellen. Waarnemingen van sporengassen zijn een krachtige tracer voor transport gebleken. Een belangrijk broeikasgas met zowel stralings- als chemische effecten op de stratosfeer is methaan. Oxidatie van methaan vindt plaats door reacties met OH, O(¹D) en Cl in de stratosfeer, en produceert een aanzienlijke hoeveelheid waterdamp, die een sterke stralingsforcering in de stratosfeer heeft. Deze reacties zijn zeer temperatuurgevoelig en bovendien is het moeilijk om nauwkeurige informatie krijgen van de concentraties van OH, O(¹D) en Cl vanwege hun korte levensduur in de atmosfeer. Dit leidt tot grote onzekerheden over de totale omvang van de methaanput in de stratosfeer. Een manier om de grootte van deze put beter te bepalen is door gebruik te maken van stabiele isotoopmetingen en de inzichten die kunnen worden verkregen uit het feit dat alle reacties met verschillende snelheden plaatsvinden voor moleculen met een zeldzaam, doorgaans zwaardere, isotoop. Dit proces, fractionering genoemd, is kwantitatief goed beschreven voor de verschillende methaanreacties. Eerdere studies suggereerden echter aangetoond dat de totale fractionering reactie-afhankelijk is, en het was niet mogelijk om de grootte van de verschillende methaanputten uniek te begrenzen op basis van waarnemingen van de isotopologen van methaan in de stratosfeer.

Een stabiel tussenproduct bij de oxidatie van methaan in de stratosfeer is koolstofmonoxide, CO. Koolstofmonoxide heeft een veel kortere levensduur dan methaan. Bovendien wordt de fractionering in de verliesreacties van methaan weerspiegeld in de hoeveelheid geproduceerde koolstofmonoxide. Het is mogelijk om de stabiele isotopensamenstelling van koolstofmonoxide te meten, en dit is met succes toegepast om de reactie met chloor te identificeren als een belangrijke methaanput in de ozonarme, polaire lagere stratosfeer tijdens de lente op het zuidelijk halfrond. Methaan is echter niet de enige bron van koolstofmonoxide in de atmosfeer en veel isotopeneffecten bij de productie van koolstofmonoxide uit in situ-bronnen zijn onbekend. Bovendien gaat de put van koolstofmonoxide, verwijdering door OH, gepaard met aanzienlijke fractionering, waarvan de omvang meestal onbekend is. Koolstofmonoxide wordt uitgestoten aan het oppervlak bij onvolledige verbranding, zowel antropogeen, dat wil zeggen fossiele brandstoffen, als natuurlijk, door bosbranden. Bovendien vormen methaan en andere koolwaterstoffen een in situ-bron. Ten slotte, op zeer grote hoogte, in de mesosfeer,

resulteert fotolytische vernietiging van koolstofdioxide in een significante toename van koolstofmonoxide.

Hoewel molfracties en isotopensamenstelling van koolstofmonoxide succesvolle tracers zijn geweest om het troposferische koolstofmonoxide budget nauwkeuriger te bepalen, is zeer weinig bekend over stratosferische koolstofmonoxide. De reden is tweevoudig. Ten eerste is er vanwege de lage dichtheid van koolstofmonoxide in de stratosfeer veel lucht nodig om een analyse te kunnen doen. Ten tweede is het in het algemeen moeilijk om monsters te verkrijgen vanwege de beperkte toegankelijkheid van de stratosfeer. Recentelijk hebben ontwikkelingen in de analytische techniek, namelijk Continuous Flow massaspectrometrie, de benodigde hoeveelheid lucht sterk vermindert, van 300 l tot slechts 150 ml bij standaardtemperatuur en standaarddruk, 273,15 K en 1000 hPa. Nu metingen op kleine monsters kunnen worden uitgevoerd, is het alleen nog nodig om lucht te verkrijgen. Om praktische beperkingen van zware cryogene samplers te overwinnen, was een lichtgewicht alternatief nodig, dat op een kleine weerballon kon worden gelanceerd. Er is tot op heden slechts één bemonsteringstechniek die aan deze eisen voldoet, een passieve bemonsteringstechniek genaamd AirCore. Door zijn passieve aard worden slechts zeer kleine hoeveelheden lucht, ongeveer 200–300 ml, uit de stratosfeer verkregen.

Hoofdstuk 2 presenteert de ontwikkeling van een lichtgewicht alternatief, de Lightweight Stratospheric Air sampler of de LISA sampler. Er waren verschillende eisen. Ten eerste moet de sampler lichtgewicht zijn. Ten tweede moeten er redelijk nauwkeurige broeikasgasmetingen worden verkregen. Ten slotte moest de sampler tijdens de vlucht volledig autonoom zijn. Om aan de eerste eis te voldoen, werd gebruik gemaakt van een kleine pomp. Bovendien gebruikt de bemonsteringstechniek kleine zakken, in plaats van de gebruikelijke roestvrijstalen of glazen containers. Het apparaat wordt voorzien van stroom door kleine lithium-ionbatterijen en neemt vier monsters tijdens de klim van een kleine weerballon. De vlucht omhoog is doorgaans langzamer dan de vrije val tijdens de afdaling. De verkregen hoeveelheid luchtmonster is 200–800 ml per monster, met een verticale resolutie van 500–1500 m. Het totale gewicht van de sampler is 1,9 kg.

Er werd met zorg gekeken naar de nauwkeurigheid van de metingen van molfracties. Een volledige bottom-up onzekerheidsanalyse werd uitgevoerd voor de molfracties van koolstofdioxide, methaan en koolstofmonoxide. Deze analyse omvat onzekerheden als gevolg van kalibratie, de spectrometer, contaminatie door dood volume en drift in de monsterzakken. De concentratie van gassen in de monsterzakken werd verondersteld een beperkte stabiliteit te hebben. Diffusie bleek echter slechts een klein effect te hebben. Desalniettemin, de stabiliteit van molfracties was inderdaad beperkt. In totaal werd een onzekerheid verkregen van $0,12 \mu\text{mol mol}^{-1}$ voor koolstofdioxide, 3 nmol mol^{-1} voor methaan, en $1.4 \text{ nmol mol}^{-1}$ voor koolstofmonoxide. De daaropvolgende veldcampagnes van de sampler omvatten een vergelijking met de profielen met hoge resolutie die werden verkregen met behulp van de AirCore-techniek. Een AirCore is een lange dunne buis, welke aan één kant gesloten is. Tijdens het opstijgen in de atmosfeer evacueert de buis door de dalende omgevingsdruk. Omgekeerd stroomt de buis tijdens de afdaling vol. Zo kan een verticaal profiel worden verkregen, waarvan de kwaliteit door diffusie wordt beperkt. De algemene overeenstemming tussen de twee instrumenten was goed. Hoge correlaties werden gevonden voor koolstofdioxide en methaan, $\rho > 0.99$. Een significante gemiddelde afwijking werd alleen gevonden voor koolstofdioxide, en deze is nog steeds onverklaard. Alle metingen werden gerappor-

teerd op de kalibratieschalen die worden bijgehouden door de Wereld Meteorologische Organisatie: X2007 voor koolstofdioxide, X2004 voor methaan en X2014A voor koolstofmonoxide.

Na een aantal succesvolle proefvluchten in Sodankylä, Noord-Finland, in 2017, vloog de sampler tijdens twee uitgebreide campagnes binnen het Readiness of ICOS for Necessities of Integrated Global Observations-project; ICOS is het Integrated Carbon Observation Network. In juni 2018, werd deze campagne gehouden in Sodankylä en in juni 2019 in Trainou, Frankrijk. De LISA-sampler vloog op negen vluchten en verzamelde in totaal 35 stratosferische luchtmonsters. Deze werden geanalyseerd voor molfracties van koolstofdioxide, methaan en koolstofmonoxide. Een aantal monsters werd tevens geanalyseerd voor stabiele isotopen, waarbij $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^{17}\text{O})$ en $\delta(^{18}\text{O})$ in koolstofdioxide en $\delta(^{13}\text{C})$ en $\delta(^{18}\text{O})$ van koolstofmonoxide werd verkregen. Dit illustreert dat meerdere sporengassen en stabiele isotopenanalyse mogelijk zijn op een enkel monster.

In Hoofdstuk 3 wordt de evaluatie van twee algemene circulatiemodellen met behulp van waarnemingen door de LISA-sampler beschreven. Deze vergelijking richt zich op koolstofmonoxide en methaan. Voordat simulaties met een gelabeld chemieschema binnen de EMAC GCM worden gebruikt voor de interpretatie van de stabiele isotoop metingen van stratosferische isotopen, worden de prestaties ervan geëvalueerd. EMAC is de vijfde versie van het European Center for Medium-range Weather Forecast Hamburg General Circulation Model met het atmosferische chemiemodel van het Modular Earth Submodel System. Het is bekend dat simulaties in de stratosfeer last hebben van een koude afwijking. De oorsprong van deze afwijking wordt gedeeltelijk begrepen, maar de oplossing gaat gepaard met hoge rekenkosten, door simpelweg de resolutie te verbeteren. Omdat temperatuur de reactiesnelheid bepaalt, kan deze koude afwijking leiden tot een significante fout in de gesimuleerde put van methaan. Bovendien resulteert de koude afwijking in een overschatte Brewer-Dobsonsomloop. Naast EMAC is ook de Copernicus Atmospheric Monitoring Service heranalyse van de atmosferische samenstelling opgenomen.

Om bekende problemen met de stratosferische dynamiek als gevolg van de koude afwijking op te lossen, worden molfracties van EMAC virtueel bemonsterd naar de tijd en locatie van de LISA-samplerwaarnemingen met behulp van een geavanceerd interpolatieschema. Als er geen extrapolatie nodig is, worden de betreffende molfracties verkregen met behulp van methaan op grotere hoogte. Dit minimaliseert de gemiddelde afwijking van gesimuleerde koolstofmonoxide molfracties, $0.1 \text{ nmol mol}^{-1}$, en koolstofdioxide molfracties, $-0.1 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$. In beide gevallen bleek de gemiddelde afwijking niet significant te zijn. Aan de andere kant werden significante afwijking gevonden voor temperatuur, 4 K, en druk, $-5, 4 \text{ hPa}$.

Deze afwijkingen in temperatuur en druk leiden uiteindelijk tot afwijkingen in de geschatte snelheid van chemische reacties tijdens de simulaties. Om het effect te kwantificeren, is een berekening gemaakt van de molfractie van koolstofmonoxide in chemisch evenwicht. Er werd aangetoond dat de methaanput potentieel wordt onderschat en dat molfracties dan ongeveer $1\text{--}2 \text{ nmol mol}^{-1}$ te hoog moeten zijn. Dit werd niet waargenomen, wat mogelijk kan worden verklaard door het overschatte massatransport.

Hoewel de koude afwijking in CAMSRA veel kleiner is, vergeleken de gesimuleerde molfracties slecht met de observaties in de stratosfeer. De gemiddelde afwijking

voor methaan was $-96.8 \text{ nmol mol}^{-1}$ en ook koolstofmonoxide was negatief vertekend $-3.5 \text{ nmol mol}^{-1}$. De afwijking is groter op grotere hoogten. De oorzaak lijkt simpelweg het ontbrekende fotolytische verlies van koolstofdioxide in CAMSRA. Met behulp van resultaten van MECCA-TAG met EMAC kon worden aangetoond dat voor atmosferische druk lager dan 50 nmol mol^{-1} hogere molfracties van koolstofmonoxide gecorreleerd zijn met de hogere fractie van koolstofmonoxide afkomstig van de fotolyse van koolstofdioxide. De reactie vindt voornamelijk plaats in de mesosfeer, en dus wordt deze koolstofmonoxide waarschijnlijk vanuit de mesosfeer getransporteerd.

Een totaal van vier stratosferische profielen, allemaal verkregen op een breedtegraad in Sodankylä, werden geanalyseerd op de stabiele isotopensamenstelling van koolstofmonoxide. De gebruikte techniek was continuous-flow isotoop ratio mass spectrometry, zoals beschreven in Hoofdstuk 4. De analytische onzekerheid van de metingen werd geschat op $0,5 \text{ ‰}$. Het gebruikte instrument was enigszins onbetrouwbaar en onverwacht onderhoud resulteerde in een langere opslagperiode van de monsters dan gewenst en gepland. Dit leidde helaas tot een mogelijke fout in de gemeten stabiele isotopensamenstelling van koolmonoxide. Toch waren $\delta(^{13}\text{C})$ waarden zoals werd verwacht op basis van de met hoogte steeds dominantere methaanbron. Daarnaast leken de monsters verkregen in de onderste stratosfeer goed op stratosferische metingen van eerder werk.

In de onderste stratosfeer werd in september 2017 een verhoging van de hoeveelheid koolstofmonoxide waargenomen, zowel door de LISA-monsters als door AirCore. De analyse van de oorsprong van de verhoging wordt gepresenteerd in Hoofdstuk 4. De verhogingsverhouding van koolstofmonoxide molfracties tot koolstofdioxide, $\Delta\text{CO} : \Delta\text{CO}_2$, is indicatief voor natuurbrand als de oorzaak. Verder toonde een eenvoudige berekening aan dat molfracties van koolstofmonoxide en $\delta(^{13}\text{C})$ en $\delta(^{18}\text{O})$ aanvankelijk hoger waren. De verkregen verrijking bleek vergelijkbaar te zijn met typische emissiekenmerken van natuurbranden. De gevonden vingerafdruk van molfractie en stabiele isotopenanalyses wezen beide op natuurbrand als de bron. Vervolgens werd met een massabalans de relatieve bijdrage verkregen van zowel de troposferische, $46 \pm 18 \text{ ‰}$, als de stratosferische lucht, $54 \pm 18 \text{ ‰}$, aan de pluim.

Het is bekend dat onder extreme omstandigheden, in een pyro-cumulonimbus, natuurbrandrook de stratosfeer in wordt geblazen. Om de vraag te beantwoorden waar en wanneer deze specifieke pluim is ontstaan, werd een terugwaartse trajectanalyse uitgevoerd met het Chemical Lagrangian Model of The Stratosphere, CLaMS. Deze analyse werd bemoeilijkt door het feit dat er geen goede parametrisatie bestaat voor de extra warmte van het vuur en zwarte aerosolen. Daarom worden waarnemingen van de Cloud-Aerosol Lidar met orthogonale polarisatie, CALIOP, een satellietinstrument, gebruikt om de verticale verplaatsing te corrigeren. De pluim bleek afkomstig te zijn van bosbranden in British Columbia, op 12 augustus 2017, 25 dagen voor de waarnemingen. Bovendien toonde de analyse aan dat de pluim vóór observatie al éénmaal de wereld rondreisde.

De stabiele isotopensamenstelling van koolstofmonoxide in de stratosfeer is in principe onbekend. Bovendien zijn verschillende van de signaturen van belangrijke bronnen onbekend, wat het gebruik van stabiele isotopen van koolstofmonoxide in budgetanalyse bemoeilijkt. Ten eerste is de zuurstofsignatuur van methaanoxidatie onbekend en eerdere schattingen zijn alleen gebaseerd op metingen in de troposfeer. Daarnaast zijn de productiesignaturen van koolstof en zuurstof door fotolyse van

koolstofdioxide nog niet eerder gemeten. In Hoofdstuk 5 is het isotopenbudget van de stratosfeer onderzocht met behulp van waarnemingen die zijn verkregen met de LISA-sampler. De waarnemingen worden geïnterpreteerd door middel van simulaties met het 3D algemene circulatiemodel EMAC. In plaats van directe simulatie van de stabiele isotopensamenstelling van koolstofmonoxide, wat moeilijk is vanwege ontbrekende signaturen, wordt een labelingmethode gebruikt om het relatieve belang van de belangrijkste bronnen van koolstofmonoxide te verkrijgen, zoals hieronder beschreven. Verder geven de simulaties een schatting van de totale fractionering die optreedt in de put van koolstofmonoxide, de reactie $\text{CO} + \text{OH}$.

In principe is de belangrijkste bron van koolstofmonoxide in de stratosfeer de oxidatie van methaan. Op grotere hoogte wordt de fotolyse van koolstofdioxide belangrijker. Dit maakt het budget van koolstof in koolstofmonoxide relatief eenvoudig. Aan de andere kant is de bron van zuurstof in koolstofmonoxide ingewikkelder. Waar in de troposfeer atmosferische zuurstof de belangrijkste bron is, worden in de stratosfeer $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$ en O_3 steeds belangrijker. Deze reageren met de CH_3 , of met methaan in het geval van $\text{O}(^1\text{D})$, om de resulterende koolstofmonoxide zijn zuurstofatoom te geven. Bovendien heeft elk van deze bronnen zijn eigen isotopensamenstelling, die behoorlijk afwijkende verrijkingen kunnen hebben vanwege hun relatie met de ozonchemie. In Hoofdstuk 5 wordt aangetoond dat, van bovenstaande, alleen de reacties van $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ en $\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D})$, en van de laatste reactie alleen de takken die $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ of $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ produceren, belangrijk zijn voor de zuurstofisotoopsamenstelling van koolstofmonoxide.

Met behulp van deze informatie worden de stabiele isotoopwaarnemingen kwalitatief begrepen. Er wordt ook een meer kwantitatieve analyse gegeven. De analyse was gericht op nieuwe begrenzingen van bronsignaturen met behulp van atmosferische waarnemingen. Eerst werd op basis van de Keeling-methode de bronsignatuur van koolstofdioxide-fotolyse verkregen. De relatieve isotopenverhoudingen van de geproduceerde koolstofmonoxide zijn $\delta(^{18}\text{O}) = 34\text{‰}$ en $\delta(^{13}\text{C}) = -30\text{‰}$ vergeleken met respectievelijk Vienna Standard Mean Ocean Water en Vienna Pee Dee Belemnite. Deze waarden zijn gecorrigeerd voor de hierboven genoemde effectieve putfractionering. De signaturen sluiten aan bij eerder theoretisch werk. Met deze signaturen biedt de isotopensamenstelling van koolstofmonoxide een tracer voor mesosferische lucht, aangezien de snelheid van fotolyse van koolstofdioxide in de stratosfeer onbeduidend is, en $\delta(^{13}\text{C})$ aanzienlijk meer verrijkt is in vergelijking met achtergrond van sterke depletie.

Vervolgens worden de observaties gebruikt in een eenvoudige inversie om de zuurstofbronsignaturen van koolstofdioxide en de eerder genoemde reacties $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ en $\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D})$ te verkrijgen. Bij deze berekening wordt aangenomen dat de bronsignaturen constant zijn. Ook wordt de gesimuleerde fractionering als gevolg van de verliesreactie van koolstofmonoxide met OH gebruikt om de waarnemingen te corrigeren. De verkregen bronsignatuur van fotolyse van koolstofdioxide komt overeen met de schatting van de Keeling-methode die in de vorige paragraaf is gepresenteerd. Vervolgens worden de signaturen verkregen van $\text{O}(^1\text{D})$ en O_2 . In het meest waarschijnlijke scenario varieert de signatuur van $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ van 12–15‰, en $\delta(^{18}\text{O}) > 91\text{‰}$ voor $\text{O}(^1\text{D})$. Deze signaturen verklaren de algemene gradiënt, maar de seizoensveranderingen die in de waarnemingen aanwezig lijken te zijn, worden niet gereproduceerd.

Een ander belangrijk resultaat is dat de effectieve fractionering veel groter is dan

doorgaans wordt aangenomen voor de correctie voor OH. Bovendien vertoont de fractionering een grote seizoensvariatie in the stratosfeer met de grootste depletie als gevolg van de put voor koolstofmonoxide die zich op grote hoogte in de stratosfeer op hoge breedtegraden voordoet. Seizoensvariaties die optreden op grote hoogte en in de lagere stratosfeer, tussen 80–120 hPa, hebben een veel kleinere amplitude. Hoewel in eerder werk wordt erkend dat de effectieve fractionering sterker kan zijn dan doorgaans wordt aangenomen, is dit alleen indirect toegepast in inverse modelleringsstudies. Het is nu duidelijk dat voor atmosferische waarnemingen, vooral in de meer afgelegen vrije troposfeer en stratosfeer, een adequate correctie nodig is, die alleen kan worden verkregen door 3D-simulatie en misschien 2D-simulaties.

Ten slotte wordt de hoeveelheid massa-onafhankelijke fractionering in koolstofmonoxide geschat met behulp van de inzichten in het zuurstofbudget zoals hierboven gepresenteerd. Dit is nodig om de $\delta(^{13}\text{C})$ verkregen uit de CF-IRMS-metingen te corrigeren, vanwege interferentie van ^{17}O op $\delta(^{13}\text{C})$ metingen. Er werd aangetoond dat er waarschijnlijk inderdaad een afwijking bestaat, maar dat deze naar verwachting klein zal zijn, $< 0,5\%$. Belangrijke bronnen van massa-onafhankelijke fractionering zijn de verliesreactie van koolstofmonoxide met OH. Verder kan massa-onafhankelijke fractionering worden verkregen door de fotolyse koolstofdioxide en de reacties met $\text{O}(^1\text{D})$. De laatste erft dit uit zijn primaire bron ozon, en de koolstofdioxide verkrijgt het via een zuurstof uitwisselingsreactie met $\text{O}(^1\text{D})$. De geschatte afwijking heeft geen significante invloed op de verkregen $\delta(^{13}\text{C})$ bronsignatuur van koolstofdioxide fotolyse.

Samenvattend werd een lichtgewicht monstername-instrument ontworpen, getest en gebruikt om metingen van sporengassen in de stratosfeer luchtmonsters te verkrijgen. Vervolgens werden de eerste stabiele isotoopmetingen aan koolstofmonoxide uitgevoerd op de monsters. Verdere validatie van het instrument wordt aangemoedigd, evenals de uitbreiding van de toepassing naar andere sporengassen dan gepresenteerd in dit proefschrift. Vervolgens hebben de isotoopwaarnemingen aangetoond dat deze uitstekende tracers zijn van vervuiling van stratosferische lucht met zowel troposferische lucht als mesosferische lucht. De waarnemingen van $\delta(^{13}\text{C})$ en $\delta(^{18}\text{O})$ worden kwalitatief goed begrepen met kennis van het onderliggende budget, en vormen nieuwe begrenzingen verschillende onbekende bronsignaturen van koolmonoxide. Het stratosferische koolstofmonoxide budget is relatief eenvoudig, en daarom zijn stabiele isotopenwaarnemingen een zeer krachtige tracer om algemene circulatiemodellen te evalueren. Daarvoor is echter eerst een fundamenteel begrip van de belangrijke kinetische isotopeneffecten nodig. Dit moet de waarden bevestigen die hier uit waarnemingen zijn afgeleid. Bovendien moet de potentiële druk- en temperatuurafhankelijkheid worden onderzocht om de aanname te verifiëren dat de bronsignaturen constant zijn. Zonder dit begrip zullen simulaties en verdere interpretatie van stabiele isotopen in koolstofmonoxide geen uitsluitel geven. Afsluitend wordt aangemoedigd verder te kijken naar de simulatie van koolstofchemie in de stratosfeer. Met meer kennis van de onderliggende isotopeneffecten, kunnen koolstofmonoxide stabiele isotopenwaarnemingen helpen deze modelsimulaties nauwkeuriger te maken. Dit vooral door kennis van de reacties met $\text{O}(^1\text{D})$, waarin koolstofmonoxide een unieke schakel vormt tussen twee belangrijke componenten van de stratosferische chemie: de ozonchemie en de oxidatie van methaan.

Nomenclature

Throughout this text, several abbreviations are used, all of which have been summarised in the table below. Furthermore, this thesis aims to comply with the recommended notation of the International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) and the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), as described in the “Green Book” (E. Cohen et al., 2007, third edition) which is largely an extension of the IUPAP “Red Book” (E. Cohen and Giacomo, 1987).

This thesis follows Coplen, Böhlke, et al., 2002 for notation regarding stable isotope composition. A couple of definitions are, however, not official standards, and often left to the author to define simply for convenience. Both R and r can be found to denote isotope ratios, with a superscripted prefix denoting the mass of the specific isotope of interest. The isotope ratio, as shown in Section 1.3.4, can be related to the amount fraction, denoted x .

Historically, and presumably, the most often used for the isotope ratio is the use of R ; The authors personal education in isotope physics followed examples presented in Mook, 2000 which also uses R . Thus, this thesis will not break with the tradition of using R . In this work x is isotope amount fraction.

In addition, a couple of mathematical constants have been used. The first is the gas constant for dry air denoted with R . Then, the k_{B} is the Boltzmann constant. Also, some mathematical operations are used throughout the text. $\nabla \cdot$ is the divergence operator, and in its exact form depends on the coordinate system used. Δ is used to denote the difference between two terms.

Notation of statistical quantities

Since all observations are members of a sample of the population, no notational distinction is made between sample and population quantities in statistics. For example, the standard deviation derived from a set of observations is often denoted by σ . Yet, E. Cohen et al., 2007 recommends the use of s^2 for the variance derived from observations, as the unbiased estimate of the variance:

$$\sigma^2 \approx s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=0}^N (x_i - \mu)^2, \quad (1)$$

where μ is the sample mean,

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N x_i. \quad (2)$$

Then, ρ and r can both denote the correlation between two populations and two samples respectively. However, r should not be confused with the square root of the regression coefficient. The regression coefficient denotes the agreement between a model and observations. Furthermore, it is only a special case of the more general correlation. In this work, in the context of correlation and regression, r is used for the regression coefficient and ρ for the correlation between two samples. The correlation between two samples, x_1 and x_2 , is given by

$$\rho = \frac{\text{Cov}(x_1, x_2)}{\sigma_{x_1} \sigma_{x_2}}, \quad (3)$$

In general, Greek letters are used to denote statistical quantities. Care has been taken to ensure that the numerical value of the estimate of the standard deviation, and other statistical quantities, is the unbiased estimate. Also, μ is used to denote the mean. Finally, u is used for uncertainty on measurements.

The abundance of trace gases in air

The Earth's atmosphere consist primarily of N₂, 78 %, O₂, 21 %, and Ar, 0.93 %. Then, the remaining species, like CO₂ or CH₄, is present in very small quantities, i.e. trace amounts, typically < 0.1 %. Therefore, the abundance of these trace species, or trace gases, is often expressed in a quantity called mole fraction, y . The definition of the mole fraction is simply

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}. \quad (4)$$

The mole fraction is a dimensionless quantity. Since mole fractions are small numbers, it is convenient express them as micromole per mole and nanomole per mole.

Table 1: Alphabetic list of abbreviations used.

| Abbreviation | meaning |
|--------------|--|
| ACE-FTS | Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer |
| AERONET | Aerosol Robotic Network |
| a.m.s.l. | above mean sea level |
| BDC | Brewer-Dobson circulation |
| CALIOP | Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization |
| CAMSRA | CAMS atmospheric reanalysis |
| CAMS | The Copernicus Atmosphere Monitoring Services |
| CARIBIC | Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container |
| CF-IRMS | Continuous-flow Isotope Ratio Mass Spectrometry |
| CLaMS | Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere |
| CRDS | Cavity Ring-Down Spectrometer |
| ECHAM5 | 5th generation ECMWF Hamburg |
| ECMWF | European Centre for Medium-range Weather Forecasts |
| EMAC | ECHAM5/MESSy atmospheric chemistry |
| IASI | Infrared Atmospheric Sounding Interferometer |
| ICOS | Integrated Carbon Observation Network |
| IRMS | Isotope Ratio Mass Spectrometry |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| IUPAP | International Union of Pure and Applied Physics |
| JPL | jet propulsion laboratory |
| JVAL | j values |
| LISA sampler | Lightweight Stratospheric Air sampler |
| MDF | mass-dependent fractionation |
| MECCA | Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere |
| MESSy | Modular Earth Submodel system |
| MIF | mass-independent fractionation |
| MIPAS | Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding |
| MLF | multi-layer foil |
| MLS | Microwave Limb Sounder |
| MODIS | Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer |
| NH | Northern hemisphere |
| NMHC | Non Methane Hydro Carbon |
| RINGO | Readiness of ICOS for Necessities of Integrated Global Observations |
| SCIAMACHY | SCanning Imaging Absorption specroMeter for Atmospheric CHartography |
| SH | Southern hemisphere |
| SI | système international (d'unités) |
| STP | Standard Temperature and Pressure |
| TCCON | The Total Carbon Column Observing Network |
| TIROS | Television Infrared Observation Satellite |
| TROPOMI | TROPOspheric Monitoring Instrument |
| UTLS | Upper Troposphere Lower Stratosphere |
| VPDB | Vienna PeeDee Belemnite |
| VSMOW | Vienna Standard Mean Ocean Water |
| WACCM | Whole Atmosphere Community Climate Model |
| WMO | World Meteorological Organization |

Table 2: This table contains a list of used quantities and their units. ^a Not the recommended SI unit, but allowed (E. Cohen et al., 2007), unit presented here is that of a bimolecular reaction. ^b In literature the unit found is often “molecules per cubic centimetre”, but “molecules”, or “molecule” is not an official unit (page 63 E. Cohen et al., 2007).

| Symbol | Quantity | Unit | Symbol |
|---------------|--------------------------------------|--|---|
| E | Energy | joule | J |
| F | Force | newton | N |
| F | Magnetic field | tesla | T |
| L | Chemical Loss | per cubic centimetre per second | $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ |
| P | Chemical production | per cubic centimetre per second | $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ |
| P | Power | watt | W |
| R | Isotope ratio | mole per mole | mol mol^{-1} |
| S | Actinic flux | per squared centimetre per second per nanometre | $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ |
| T | Temperature | kelvin | K |
| V | Electric potential | volt | V |
| V | Volume | cubic metre, litre | m^3, l |
| α | Fractionation factor | 1 | 1 |
| δ | Relative isotope ratio difference | 1 | 1 |
| λ | Longitude | degree | $^\circ$ |
| λ | Wavelength | nanometre | nm |
| μ | Reduced mass | kilogram | kg |
| ϕ | Relative Humidity | pascal per pascal | Pa Pa^{-1} |
| σ | Absorption cross section | per metre squared | cm^{-2} |
| τ | Chemical lifetime | second, minute, hour, day, year | s, min, h, d, a |
| θ | Potential Temperature | kelvin | K |
| Γ | Lapse rate | kelvin per kilometre | K km^{-1} |
| Φ | Quantum yield | 1 | 1 |
| ε | Isotope enrichment | 1 | 1 |
| φ | Latitude | degree | $^\circ$ |
| c | Specific heat capacity | joule per kelvin per kilogram | $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ |
| j | Photolysis frequency | per second | s^{-1} |
| k | Rate of reaction | per cubic centimetre per second ^a | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ |
| m | Mass | kilogram | kg |
| n | Amount of substance | mole | mol |
| n | Number density | per cubic centimetre ^{a,b} | cm^{-3} |
| p | Pressure | pascal | Pa |
| q | Charge | coulomb | C |
| t | Time | second, minute, hour, day, year | s, min, h, d, a |
| u | Eastward wind speed | metre per second | m s^{-1} |
| v | Northward wind speed | metre per second | m s^{-1} |
| v | Speed | metre per second | m s^{-1} |
| w | Vertical wind speed | metre per second | m s^{-1} |
| x | Isotope amount fraction | mole per mole | mol mol^{-1} |
| y | Mole fraction | mole per mole | mol mol^{-1} |
| z | Altitude | metre | m |