



**HAL**  
open science

# VARIABILITÉ CLIMATIQUE RAPIDE EN ATLANTIQUE NORD : L'APPORT DES ISOTOPES DE L'AIR PIÉGÉ DANS LA GLACE DU GROENLAND

Amaelle Landais

► **To cite this version:**

Amaelle Landais. VARIABILITÉ CLIMATIQUE RAPIDE EN ATLANTIQUE NORD : L'APPORT DES ISOTOPES DE L'AIR PIÉGÉ DANS LA GLACE DU GROENLAND. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00007403

**HAL Id: tel-00007403**

**<https://theses.hal.science/tel-00007403v1>**

Submitted on 15 Nov 2004

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6**

Spécialité

**OCÉANOLOGIE, MÉTÉOROLOGIE ET ENVIRONNEMENT**

Présentée par

**Amaëlle Landais**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6**

Préparée au

**Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement**

(Laboratoire mixte CEA-CNRS)

**VARIABILITÉ CLIMATIQUE RAPIDE EN ATLANTIQUE NORD : L'APPORT DES  
ISOTOPES DE L'AIR PIÉGÉ DANS LA GLACE DU GROENLAND.**

Soutenue le 5 Octobre 2004

Devant le jury composé de :

Mme	Dorthe Dahl-Jensen	Examineur
M.	Jean Jouzel	Directeur de thèse
M.	Hervé Letreut	Examineur
Mme	Valérie Masson-Delmotte	Co-directrice de thèse
M.	Dominique Raynaud	Rapporteur
M.	Alain Saliot	Président
M.	Jakob Schwander	Rapporteur



## Remerciements.

Cette thèse s'est effectuée au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement. L'environnement scientifique et technique m'a permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions. C'est pour cette raison que je tiens à remercier Laurent Turpin et Pascale Delécluse, qui fut d'ailleurs mon premier professeur en climatologie.

Jean Jouzel m'a accueillie très chaleureusement au LSCE et a guidé ce travail de recherche. Malgré ses nombreuses obligations et son succès autant scientifique que médiatique, il a toujours su trouver du temps pour discuter et suggérer de nouvelles pistes. Je le remercie vivement pour son aide et sa confiance.

Valérie Masson-Delmotte a co-dirigé cette thèse avec enthousiasme et a motivé de nombreuses discussions scientifiques très fructueuses. Son soutien ne m'a jamais fait défaut. Je la remercie pour sa présence et son aide tout au long de cette thèse.

La collaboration avec le LGGE est rapidement devenue indispensable pour le déroulement de cette thèse. Je veux particulièrement remercier Jean-Marc Barnola pour son aide sur la compréhension de la dynamique du névé (au moins au Groenland) et la modélisation. Sa disponibilité et sa bonne humeur m'ont toujours soutenue. Céline Goujon fut aussi d'une aide précieuse pour la modélisation du névé et une voisine agréable pour une session poster tardive un Vendredi à l'EGS. Enfin, Jérôme Chappellaz a participé concrètement à ce travail de thèse en particulier pour l'étude du puzzle du fond de la carotte de GRIP. Je veux aussi remercier les autres membres du LGGE qui m'ont aidée de près ou de loin : Grégory Teste pour son amitié exceptionnelle pendant trois mois à Dôme C et sa disponibilité sans faille pour les transports et la découpe de glace, Dominique Raynaud pour ses conseils et son accueil en Russie, Alain Manouvrier, Eric Lefèvre et Laurent Augustin, les foreurs de Dome C et enfin Barbara Delmonte, Sophie Bernard et Blandine Bellier, pour leur aide et amitié.

Au LSCE, l'équipe « glaccios » a toujours été d'un grand soutien et je tiens à en remercier tous les membres. Tout d'abord, Nicolas Caillon m'a tout appris de la mesure des isotopes dans l'air et son amitié, sa bonne humeur m'a accompagnée pendant la première année de thèse (par la suite aussi malgré la distance). Stéphane Cherrier et Bénédicte Minster ont apporté une aide indispensable à la réalisation des nombreuses mesures présentées ici ; pour leur travail minutieux et les nombreuses discussions en chambre froide ou devant la ligne d'extraction, je veux les remercier particulièrement. Julien Mascot s'est montré un stagiaire extrêmement motivé et a renforcé mon enthousiasme. Pour l'aide technique sur les spectromètres de masse à tout moment, je veux remercier chaleureusement Olivier Cattani, Sonia Falourd et Michel Stievenard. Merci à Françoise, Marie-Thérèse, Aurélie et Gabrielle dans le bureau des filles pour leur aide et les discussions. Merci à Georg Hoffmann pour m'avoir gentiment prêté son bureau, son ordinateur, ses photos de vacances et ses affaires de sport pour ma rédaction de thèse et aussi pour m'avoir avoué la vraie valeur de l'effet Dole une semaine avant la soutenance. Merci enfin à Fred, Dominique, Pierre-Alain, Anne-Marie, Julie, Amandine, Dorothée, Jean-Pierre, Nathalie, Maxwell.

En dehors de l'équipe, j'ai beaucoup apprécié de pouvoir discuter des résultats obtenus pendant cette thèse avec Didier P. et Didier R., Nathalie N. (au laboratoire et dans le bus), Laurent L., Claire W. et beaucoup d'autres que je m'en voudrais d'avoir oubliés. Jean-Jacques, Arnaud et Elise, dans le sous-sol ont toujours été disponibles pour une petite aide ponctuelle.



Merci aussi à mes collègues en thèse ou pas avec qui j'ai partagé les moments de stress et d'autres plus agréables, Juliette, Sylvia, Nathalie, Séverine, Nicolas, Karine, Sarah, Claire, Anne, Marta,...

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de participer à ma soutenance, Alain Saliot, Hervé Letreut, Dorthe Dahl-Jensen et surtout Dominique Raynaud et Jakob Schwander qui ont dû affronter un long manuscrit.

Enfin, merci à mes parents, à Benjamin, à Sophie pour tout ce qu'ils m'ont apporté depuis si longtemps et surtout à Dan, mon spécialiste de toutes les cordes préféré.



## RESUME

Les mesures isotopiques de la glace montrent une succession de réchauffements rapides (Dansgaard-Oeschger) pendant la dernière période glaciaire au Groenland. Ils suggèrent aussi une grande variabilité climatique du dernier interglaciaire et de l'entrée en glaciation. Notre travail s'est appuyé sur les développements récents des mesures isotopiques de l'air piégé dans la glace ( $N_2$ ,  $O_2$  et Ar) et de la modélisation du névé pour (i) distinguer la variabilité climatique rapide réelle des artefacts d'écoulement de la glace, (ii) quantifier l'évolution de température au-dessus du Groenland pendant les événements rapides de la dernière période glaciaire et (iii) étudier les relations de phase entre la dynamique de la température au Groenland et d'autres acteurs du système climatique (teneur en gaz à effet de serre, volume des calottes de glace, végétation, température aux autres latitudes).

Nous nous sommes d'abord attachés à définir les limites et précautions associées à la méthode. D'une part, l'analyse isotopique de l'oxygène piégé ne peut être effectuée que sur de la glace de bonne qualité, conservée à  $-25^{\circ}C$ . D'autre part, un ensemble d'études de névé ont permis d'affiner sa représentation et sa modélisation. Malgré la compréhension accrue de la physique du névé, nous montrons, à partir d'une étude de la déglaciation, que des incertitudes sur les caractéristiques de surface (taux d'accumulation, température) limitent l'interprétation climatique actuelle des isotopes de l'azote et de l'argon en Antarctique.

La majeure partie de cette thèse est axée sur le Groenland (carottes de GRIP et NorthGRIP). En exploitant conjointement les isotopes de l'air (de l'azote, de l'argon et de l'oxygène), les isotopes de l'eau (de l'oxygène et de l'hydrogène) et un modèle performant de névé, nous pouvons reconstruire le scénario de température en surface du Groenland en éliminant les biais, liés au cycle hydrologique en Atlantique Nord, qui affectent l'interprétation conventionnelle des isotopes de l'eau comme paléothermomètre. Les réchauffements rapides en période glaciaire atteignent jusqu'à  $16^{\circ}C$  en une centaine d'années. La température au Groenland pendant les événements de Dansgaard-Oeschger se révèle moins stable qu'initialement interprétée d'après les isotopes de l'eau suggérant un lien fort avec l'intensité de la circulation thermohaline via l'atmosphère.

A cause d'un mélange de glace, la carotte de GRIP ne permet pas de donner un enregistrement de la dernière période interglaciaire. Néanmoins, l'utilisation conjointe des isotopes de l'oxygène atmosphérique et du méthane piégés dans la glace permet de proposer une séquence discontinue pour le dernier interglaciaire au centre du Groenland. La température y était de  $5^{\circ}C$  plus importante qu'aujourd'hui mais la glace couvrait encore le centre du Groenland. Le nouveau carottage de NorthGRIP a permis d'obtenir à nouveau de la glace du dernier interglaciaire. Nous montrons que NorthGRIP donne le premier enregistrement continu de l'entrée en glaciation au Groenland et que la glace la plus profonde correspond au milieu du dernier interglaciaire (minimum de volume des glaces). La variabilité climatique rapide est d'abord restreinte à l'Atlantique Nord pendant un premier événement de Dansgaard-Oeschger (DO 25). Dès que le volume des glaces atteint un certain seuil (~ tiers de la différence entre le dernier maximum glaciaire et l'actuel), le deuxième événement de Dansgaard-Oeschger porte la signature typique des événements ponctuant l'ensemble de la période glaciaire.

Mots clefs : Groenland, Atlantique Nord, changements climatiques rapides, Dansgaard-Oeschger, carotte de glace, névé, isotopes de l'air, quantification de la température, période glaciaire, entrée en glaciation.

## SUMMARY

The water isotopes records from Greenland ice cores depict a succession of rapid warmings (Dansgaard-Oeschger) during the last glacial period. The records corresponding to the last interglacial and the glacial inception suggest as well a highly variable climate. We use here a recently developed method to perform isotopic measurements of the air trapped in the ice ( $N_2$ ,  $O_2$  and Ar) combined to firn modelling to (i) separate the true climatic variability from ice stratigraphic disturbance, (ii) quantify the temperature changes in Greenland during Dansgaard-Oeschger events and (iii) give a phasing between Greenland temperature evolution and other climatic parameters (Greenhouse gases concentration, ice sheet volume, vegetation, other latitude temperature).

We first define the limits and precautions associated to the method. On the one hand, the isotopic composition of trapped oxygen can only be performed on ice conserved below  $-25^\circ\text{C}$  to have a high precision. On the other hand, firn studies have enabled us to improve its description and modelling. However, even if we better understand the firn dynamic, uncertainties remain on the surface parameters (temperature, accumulation rate). The climatic interpretation of nitrogen and argon isotopes in Antarctica ice cores must consequently remain cautious as we show it on a deglaciation.

We then essentially concentrate on Greenland (GRIP and NorthGRIP ice cores). The combination of air isotopes (nitrogen, argon, oxygen), water isotopes (oxygen, hydrogen) and a powerful firn model enables us to reconstruct the surface temperature evolution and to get rid of any bias due to the hydrological cycle in North Atlantic (the water isotopes can not be used as a quantitative paleothermometer). The amplitude of rapid warmings during the last glacial period is up to  $16^\circ\text{C}$  in  $\sim 100$  years. The Greenland temperature over the Dansgaard-Oeschger events is less stable than initially suggested by the water isotopes hence highlighting the strong amplification of the thermohaline circulation variations by the atmosphere processes.

Because of ice mixing, the GRIP ice core fails in giving a continuous record of the last interglacial period. The combination of oxygen isotopes and methane in the air trapped in the ice permits us to reconstruct a discontinuous sequence for the last interglacial in central Greenland. The temperature was  $5^\circ\text{C}$  warmer than today but ice was still there. The new NorthGRIP ice core contains ice from the last interglacial too. We show that NorthGRIP depicts the first Greenland continuous record for the glacial inception (the deepest part of the ice core can be dated to the middle of the last interglacial with ice volume minimum). The rapid climatic variability is first restricted to North Atlantic during a first Dansgaard-Oeschger event (DO event 25). When the ice volume is up to a certain threshold ( $\sim$ one third of the last glacial maximum/today difference), the second event depicts the classical signature of the Dansgaard-Oeschger events over the glacial period.

Keywords : Greenland, North Atlantic, rapid climate changes, Dansgaard-Oeschger, ice core, firn, air isotopes, temperature quantification, glacial period, glacial inception

# Table des matières

## INTRODUCTION

1) Contexte	1
2) Reconstruire les climats du passé : les glaces polaires	3
3) La variabilité climatique rapide	7
4) Les carottes de glace : archives climatiques parfaites ?	11
5) La mesure isotopique de l'air piégé dans la glace	12
6) Organisation du manuscrit	13

## CHAPITRE I : Analyse isotopique de l'air piégé dans les glaces polaires

1) Introduction	15
2) Le thermomètre isotopique	16
a. Les isotopes stables de l'eau	16
b. Le thermomètre isotopique	19
c. Modélisation	22
3) Inversion du profil de température dans les puits de forage	22
4) Composition isotopique de l'air comme outil de paléothermométrie	24
a. Les isotopes considérés	24
b. Où a lieu le fractionnement	25
c. L'origine des fractionnements	27
i. Le fractionnement gravitationnel	27
ii. Le fractionnement thermique	28
d. La modélisation du névé	31
5) Revue des études déjà menées	33
6) Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ : calotte de glace, biosphère	37

## CHAPITRE II : Du site de forage aux analyse en laboratoire

1) Introduction	45
2) Le forage	46
a. La base franco-italienne de Dome C : déroulement d'une saison d'été en Antarctique (2002-2003).	46
i. La base de Dôme C et la future station Concordia	46
ii. Historique du forage de Dôme C.	47
iii. La saison 2001-2002	47
b. Les forages du Groenland	49
3) Mesures isotopiques de l'air : méthode.	51
a. Extraction des gaz	52
i. Extraction des gaz pour l'analyse isotopique de l'azote et de l'oxygène	52
ii. Extraction des gaz pour l'analyse isotopique de l'argon et du rapport de masse krypton <sup>84</sup> /argon <sup>36</sup>	54
b. Analyse au spectromètre de masse	55
i. $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ .	55
ii. $\delta^{40}\text{Ar}$ et $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ .	57
c. Le traitement de données.	59
i. Correction pour la mesure de $\delta^{15}\text{N}$ .	60

1.	Correction de linéarité	60
2.	Interférences de masse	61
3.	Calibration par rapport à l'air atmosphérique	62
ii.	Correction pour la mesure de $\delta^{18}\text{O}$ .	63
1.	Correction de linéarité	63
2.	Interférences de masse	64
3.	Calibration par rapport à l'air atmosphérique	64
iii.	Correction pour la mesure de $\delta^{40}\text{Ar}$ .	65
1.	Correction de linéarité	65
2.	Interférences de masse	65
3.	Calibration par rapport à l'air atmosphérique	65
4)	Limites pour la conservation des échantillons	66
5)	Conclusion	71

### CHAPITRE III : Le névé, fractionnements et processus de piégeage des gaz

1)	Introduction	73
2)	Présentation des sites étudiés	77
a.	En Antarctique	77
i.	Dôme C	77
ii.	Dronning Maud Land	78
iii.	Berkner Island	78
b.	Au Groenland : NorthGRIP	78
3)	Les profils isotopiques et élémentaires	79
a.	Dôme C	79
b.	Dronning Maud Land	80
c.	Berkner Island	81
d.	NorthGRIP	84
i.	Quantification du coefficient de fractionnement thermique pour la paire $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .	85
ii.	La zone non-diffusive	88
4)	Comparaison de différents névés	90
a.	La zone convective	91
b.	La zone non-diffusive	93
c.	La profondeur de fermeture des pores	95
d.	Le processus de fermeture des pores : fractionnement associé	97
5)	Conclusions sur le névé actuel	98
6)	Evolution du névé lors d'une déglaciation	99
a.	Rappel de la problématique	99
b.	Les mesures	100
c.	Contraintes sur l'évolution du névé	102
7)	Conclusions sur l'évolution du névé entre période glaciaire et interglaciaire	111

### CHAPITRE IV : Les événements de Dansgaard-Oeschger, températures et séquence.

1)	Introduction	113
2)	L'événement de Dansgaard-Oeschger 12 à GRIP (article en annexe du chapitre)	118
3)	La séquence d'événements rapides 18-19-20 à NorthGRIP (articles en annexe du chapitre)	121
a.	Les mesures dans les isotopes de l'air : $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{40}\text{Ar}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .	122
b.	La reconstruction de température à partir des isotopes de l'air.	124

i. L'amplitude des variations de température	124
ii. La forme du profil de température	126
c. Les mesures d'isotopes de l'eau et la reconstruction de température	132
d. Comparaison des différentes reconstructions de température	140
e. Les variations climatiques associées (lien avec les autres marqueurs de paléoenvironnement)	144
i. Le méthane	144
ii. Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ : signal de volume des glaces ou de végétation.	148
4) Conclusions	154

ANNEXE I: Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements. 157

ANNEXE II: Analyse isotopique de l'air piégé dans la glace pour quantifier les variations de température. 179

ANNEXE IV: A continuous record of temperature evolution over a whole sequence of Dansgaard-Oeschger during Marine Isotopic stage 4 (76 to 62 kyr BP). 189

## CHAPITRE V : L'enregistrement du dernier interglaciaire au Groenland

1) Introduction	203
2) Une définition du dernier interglaciaire	204
3) Le stade 5e enregistré dans les carottes de glace	205
4) Le dernier interglaciaire enregistré à GRIP	209
a. L'événement 5e1 : un argument de poids en faveur du mélange de glace (détails dans l'article à la fin du chapitre)	211
b. La reconstruction du fond de GRIP (détails dans l'article à la fin du chapitre)	213
c. Validation de la reconstruction du profil $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ à GRIP : GISP2	218
d. Evolution de la température Groenland/Antarctique lors du 5e	219
5) Conclusions	222

ANNEXE I: Evidence for stratigraphic distortion in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core during Event 5e1 (120 kyr BP) from gas isotopes 225

ANNEXE II: A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core 233

## CHAPITRE VI : L'entrée en glaciation en Atlantique Nord, variabilité climatique rapide.

1) Introduction	245
2) La partie profonde du forage de NorthGRIP	246
a. Le profil isotopique	246
b. L'intégrité de la stratigraphie à NorthGRIP	248
c. L'amplitude des changements de température	252
3) NorthGRIP : une nouvelle référence pour la variabilité climatique rapide au Groenland ?	255
a. La forme de l'entrée en glaciation	255
b. La variabilité en période glaciaire (MIS 4)	258

4) La variabilité climatique rapide au début de la période glaciaire : quelle séquence ?	265
a. Particularité des premiers événements de Dansgaard-Oeschger ?	266
b. La séquence des premiers événements de Dansgaard-Oeschger	269
5) Conclusions	273

<b>CONCLUSION</b>	277
-------------------	-----

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	283
------------------------------------	-----

<b>ANNEXES</b>	307
----------------	-----

Annexe 1 : Variabilité climatique rapide en période glaciaire : les événements de Dansgaard/Oeschger et de Heinrich et leur enregistrement dans les glaces.

Annexe 2 : Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température : méthode et limites.

Annexe 3 : Extending The Ice Core Record Beyond Half A Million Years

Annexe 4 : High resolution climate record of the northern hemisphere back to the last interglacial period

Annexe 5 : Rapid and slow reorganisation of the Northern Hemisphere hydrological cycle during the last glacial period as derived from the GRIP ice core deuterium-excess record.

Annexe 6 : Greenland Holocene deuterium excess records : different moisture origins at GRIP and NorthGRIP?

Annexe 7 : The Last Interglacial climate in Greenland inferred from the disturbed bottom section of the GISP2 and the GRIP ice cores.

Annexe 8 : A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350 m), Bolivia

# INTRODUCTION

## 1) Contexte

La connaissance de l'histoire du climat et de ses fluctuations a mis en évidence le caractère inhabituel du réchauffement et de l'augmentation des gaz à effet de serre. En particulier, depuis 1975, une augmentation de température de 0,6°C est enregistrée [Houghton, 2001]. A des échelles de temps plus importantes, les variations de teneurs atmosphériques en gaz à effet de serre et leurs relations avec l'évolution de la température moyenne ont mis en lumière leur influence sur la température globale. Enfin, grâce au développement des modèles numériques de prévision climatique, les processus physiques liant les forçages extérieurs (quantité d'ensoleillement, production de gaz à effet de serre anthropiques, volcanisme) et les effets perceptibles par l'homme (e.g. température, quantité de précipitations) peuvent être mieux contraints et quantifiés. De telles études sont largement reprises pour les prévisions de l'évolution du climat à partir de l'estimation des évolutions démographiques et socio-économiques à venir (IPCC : International Panel on Climate Change [Houghton, 2001]). En effet, les émissions croissantes de gaz à effet de serre via l'effet radiatif, les modifications des pratiques agricoles et la déforestation via les influences sur les sols (ruissellement, albedo, ...) sont des causes reconnues du changement climatique (augmentation de température perceptible depuis 1975). Cependant la compréhension des mécanismes régissant l'évolution des paramètres du système climatique (circulation atmosphérique, circulation océanique, volume des glaces ou niveau de la mer) en fonction des différents forçages évoqués plus haut nécessite encore de nombreuses études. Le rôle des différents types de nuages comme rétroaction sur le climat reste en particulier mal compris. La connaissance des mécanismes non linéaires liés à des effets de seuil, comme des modifications brutales de la circulation océanique pouvant provoquer des accidents climatiques majeurs, doit être aussi approfondie. De tels événements abrupts ont existé dans le passé. La connaissance de la variabilité naturelle du climat dans le passé, de ses causes et de ses mécanismes est par conséquent essentielle. Cette thèse se place dans l'étude de variations climatiques rapides au cours de la dernière période glaciaire qui a vu l'installation des hommes modernes en Europe.

Les sédiments à la surface de la planète contiennent des archives uniques de la variabilité du climat et de l'environnement, en particulier pour le Quaternaire récent (dernier



## Introduction

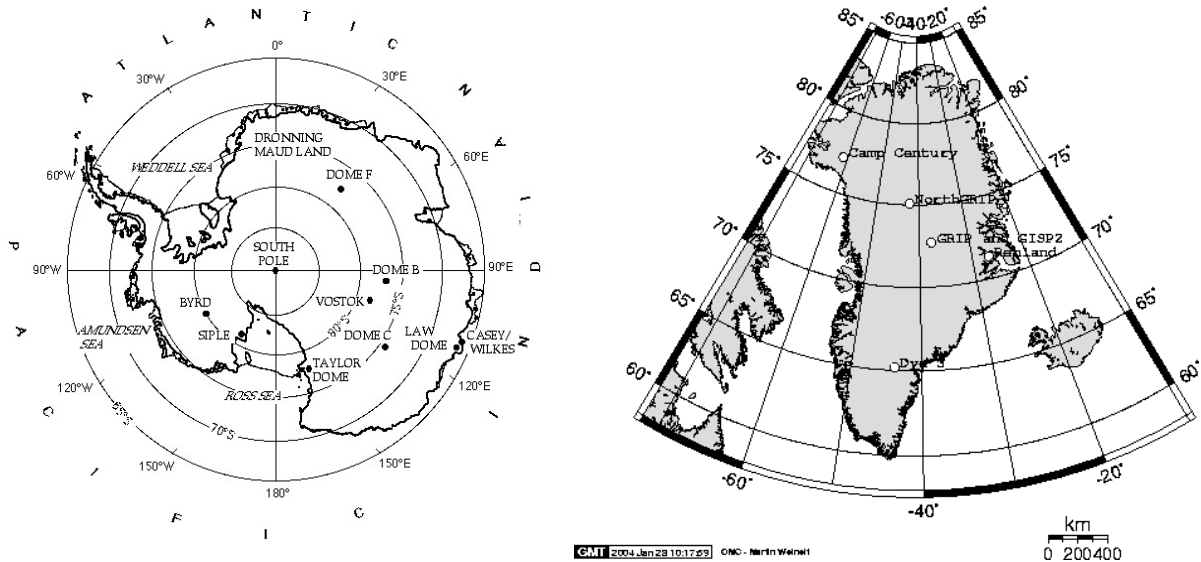
million d'années). Les enregistrements continentaux (pollens, carottes lacustres, spéléothèmes, paléosols...) apportent des informations à caractère généralement local sur l'évolution de la température, du cycle hydrologique, de la végétation... Les enregistrements marins (carottes marines) fournissent une description de l'évolution des températures océaniques de surface et en profondeur, de la salinité, de la circulation océanique et du volume des glaces continentales. Les glaces polaires enregistrent, entre autres, les variations locales de température, de taux de précipitations et de teneur en poussières; de plus l'air piégé dans la glace donne accès à la composition atmosphérique globale du passé. Enfin, la modélisation des paléoclimats permet de tester quantitativement la réponse aux forçages, de comprendre les mécanismes amplificateurs et d'évaluer les performances des modèles pour des conditions climatiques différentes de l'actuel.

La thèse présentée ici est essentiellement centrée sur l'acquisition et l'interprétation de données paléoclimatiques issues de carottes de glace au Groenland et en Antarctique. Cette somme d'informations obtenue depuis plus de 40 ans a confirmé l'alternance, initiée par les variations orbitales, entre périodes chaudes (interglaciaires) et froides (glaciaires) de plusieurs milliers et dizaines de milliers d'années depuis le dernier million d'années. Plus récemment, une variabilité climatique rapide avec des variations brutales (en moins de cent ans) de température de l'hémisphère nord a été mise en évidence. La dynamique du climat se révèle importante sur une échelle de cent ans. La compréhension des mécanismes (rôle de la circulation thermohaline) et des causes associés à ce type d'événements est nécessaire pour appréhender l'évolution du climat futur. Le forçage peut-il être externe (variation de l'intensité de l'activité solaire) ou est-il uniquement interne via les variations d'intensité de la circulation océanique initié par des flux d'eau douce importants en Atlantique Nord ? La réponse à une telle problématique passe par une meilleure compréhension des conditions de déclenchement de ces événements (en climat chaud ou en climat froid ? avec quelle configuration pour la circulation océanique et le volume des glaces ?), de leur intensité (quelle variation de température ? quelle vitesse ?) et de leurs liens avec les autres acteurs du système climatique (l'évolution des gaz à effet de serre, la végétation, le volume de glaces ou la circulation océanique ?).

Parmi les nombreuses informations que fournissent les carottes de glace, nous avons exploité la composition isotopique et élémentaire de l'air piégé dans la glace lors de la transformation de la neige en glace. Les enregistrements obtenus permettent, entre autres, de déterminer les variations quantitatives de température, le déphasage entre variations de

température et de teneurs en gaz à effet de serre (ici, le méthane) dans l'atmosphère passée et les évolutions de volume des glaces et de productivité de la biosphère.

## 2) Reconstruire les climats du passé : les glaces polaires



*Figure 0.1.a : Sites de forages profonds en Antarctique.*

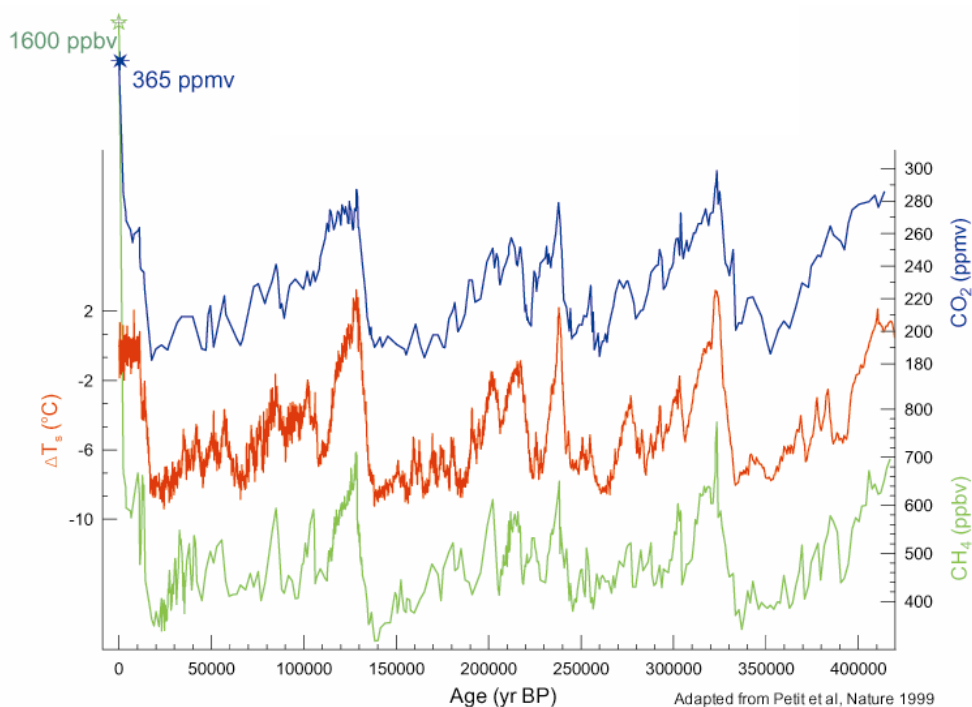
*Figure 0.1.b : Sites de forages profonds au Groenland.*

Les carottages profonds dans les inlandsis du Groenland et de l'Antarctique permettent d'obtenir des indicateurs relativement fiables des climats du passé de façon continue. Les premiers forages profonds de glace ont été effectués dans les années 1950-1970 en Antarctique (Vostok, Byrd, Figure 0.1.a) et au Groenland (Camp Century, Figure 0.1.b). Le forage russe de Vostok a donné des résultats uniques sur les quatre derniers cycles climatiques (420 000 ans) quant aux évolutions de la température et surtout de la composition atmosphérique (Figure 0.2, [Petit et al., 1999]). A la suite du succès de ce forage et du développement des techniques d'analyse, des équipes européennes, japonaises et américaines ont lancé des programmes de forages en Antarctique et au Groenland (Figure 0.1). Les plus récents sont encore en cours ; il s'agit du forage de NorthGRIP (North GReenland Ice core Project) et du projet EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica: forages européens de Dôme C et Dronning Maud Land). C'est dans cette dynamique que cette thèse a pu bénéficier d'échantillons uniques sur des nouveaux forages (en particulier NorthGRIP et Dronning Maud Land).

Les enregistrements climatiques et environnementaux obtenus à partir d'une carotte de glace de 10 cm de diamètre sont multiples d'où l'intérêt de collaborations entre laboratoires

## Introduction

spécialisés. L'analyse des isotopes stables de la glace (deutérium et oxygène 18) permet de remonter aux variations de la température locale. Le contenu en certains isotopes cosmogéniques ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ) permet d'avoir accès au taux de précipitation du passé ainsi qu'à l'activité solaire et aux variations du champ magnétique terrestre et par conséquent de mieux contraindre les datations des carottes de glace. Les aérosols (comptage, mesures chimiques de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ...) nous renseignent sur l'intensité de la circulation atmosphérique, le calendrier des éruptions volcaniques, l'origine des masses d'air et l'état des régions sources (feux de forêts, aridité continentale). Enfin, le contenu des bulles d'air piégées dans la glace a révélé sur le forage de Vostok une forte corrélation entre l'augmentation des gaz à effet de serre et celle de la température (Figure 0.2, [Petit et al., 1999]). Si cette thèse utilise essentiellement l'outil d'analyse isotopique de l'air piégé dans la glace, des interactions sont nécessaires au sein de la communauté de glaciologie pour exploiter au mieux l'information climatique contenue dans les carottes de glace. En particulier, une forte collaboration a été développée avec le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement de Grenoble (LGGE) pour l'étude des teneurs en gaz à effet de serre dans l'air piégé dans la glace et pour la modélisation de la densification de la neige.



*Figure 0.2 : Variations de température et de concentrations atmosphériques des deux principaux gaz à effet de serre (méthane, dioxyde de carbone) sur les 420 000 dernières années à partir des mesures isotopiques effectuées sur la glace (pour la température) et d'analyses d'air piégé dans la glace ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ). Les teneurs actuelles de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  sont indiquées pour comparaison.*

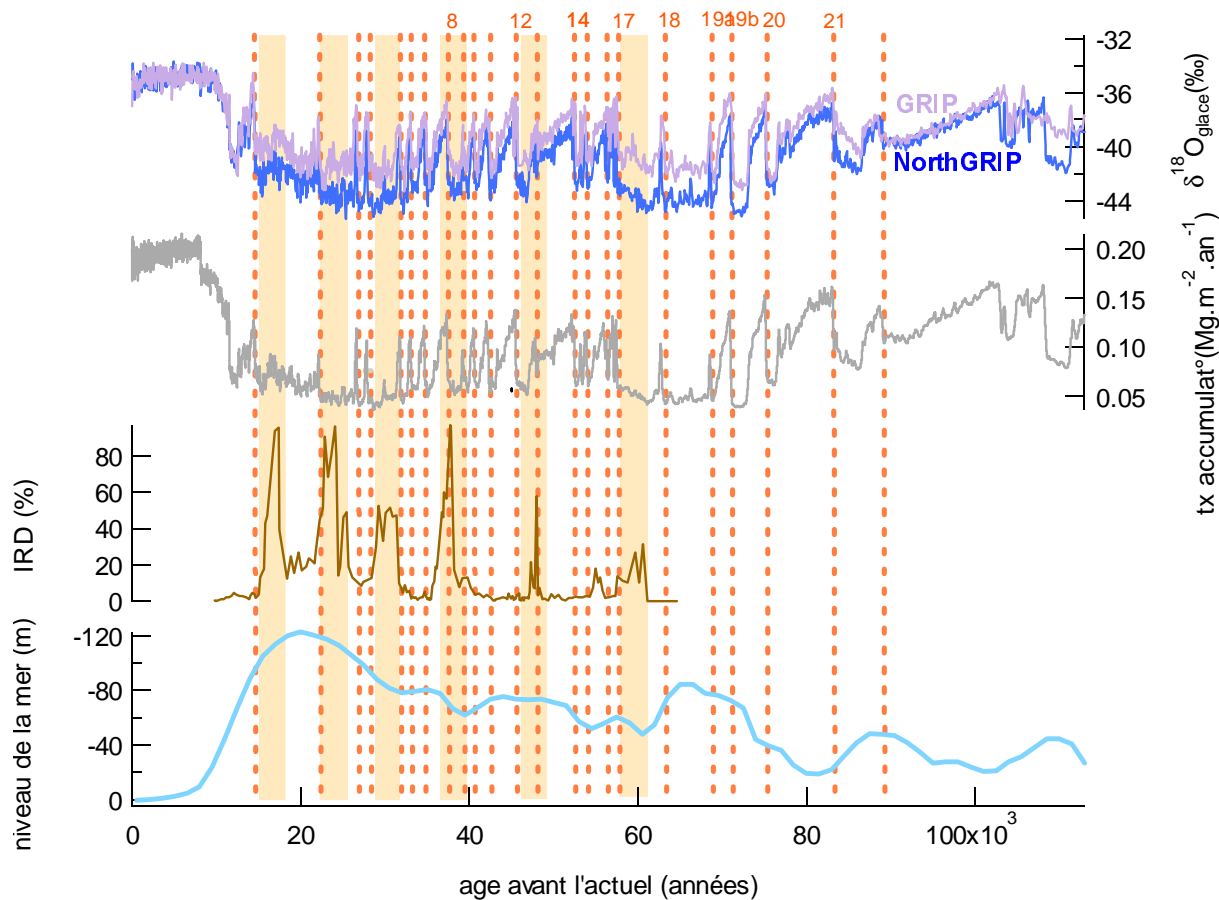
## Introduction

Grâce à l'enregistrement continu de nombreux paramètres climatiques, les carottes de glace, permettent de renseigner les mécanismes de la variabilité climatique. Sur les 800 000 dernières années, le forage de Dôme C [EPICA community members, 2004] complète celui de Vostok confirmant l'alternance des cycles glaciaires et interglaciaires initialement mis en évidence par les carottes sédimentaires marines [Imbrie et Imbrie, 1980]. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, Milutin Milankovitch [Milankovitch, 1941] avait émis l'hypothèse que les variations d'ensoleillement aux hautes latitudes dans l'hémisphère nord gouvernent la succession des périodes glaciaires et interglaciaires. L'idée est simple: moins la quantité d'énergie reçue en été aux hautes latitudes dans l'hémisphère nord est importante, plus la neige tombée l'hiver précédent est susceptible de s'accumuler (absence de fonte estivale); il s'ensuit une augmentation de l'albédo (réflectivité de surface en ondes courtes) par l'augmentation des surfaces enneigées. Par conséquent, un effet de rétroaction positive permet de relier efficacement une température qui diminue et une surface enneigée qui augmente. C'est l'entrée en glaciation.

Ces variations de rayonnement solaire incident aux hautes latitudes sont gouvernées par les paramètres de l'orbite terrestre: l'excentricité, l'obliquité et la précession des équinoxes. L'excentricité est liée au fait que l'orbite de la Terre n'est pas circulaire mais ellipsoïdale. Elle varie relativement peu (entre 0 et 6%) avec deux périodicités de 100 000 et 400 000 ans. Il peut être tentant de relier ces périodicités à la périodicité d'environ 100 000 ans qui est observée sur les quatre derniers cycles climatiques mais les effets des variations de l'excentricité sur l'ensoleillement sont faibles et d'énormes effets non linéaires de rétroaction au sein du système climatique doivent être envisagés (influence de la concentration en gaz à effet de serre, dynamique des calottes de glace). L'obliquité traduit l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport au plan de l'écliptique ; elle a deux pseudo-périodicités proches de 41 000 ans. Elle impose la valeur de l'ensoleillement annuel aux différentes latitudes, en lien avec l'excentricité, et a un rôle non négligeable sur le cycle saisonnier. Elle influence aussi l'intensité du cycle atmosphérique : pour une faible obliquité, les pôles reçoivent particulièrement peu de rayonnement solaire direct alors que les tropiques ont un excès de chaleur à redistribuer. Enfin, la précession des équinoxes modifie le moment de l'année où la Terre est à l'aphélie ou à la périhélie et influe essentiellement sur le cycle saisonnier d'ensoleillement aux différentes latitudes. Les périodicités associées sont de 19 000 et 23 000 ans. A partir de ces paramètres orbitaux, les variations d'insolation en été aux hautes latitudes, combinées aux variations de teneurs atmosphériques de CO<sub>2</sub>, comme entrées

## Introduction

de modèles climatiques permettent d'expliquer une partie des grandes variations climatiques observées dans le passé [Berger, 1978].



*Figure 0.3 :*

- a- Enregistrements des variations de températures (proportionnelles aux variations de  $\delta^{18}O_{glace}$ ) dans les forages de GRIP et de NorthGRIP sur une échelle de temps commune (ss05, S. Johnsen communication personnelle)
- b- Variations du taux d'accumulation à NGRIP déduit du  $\delta^{18}O_{glace}$  et de la datation de la carotte de glace par un modèle glaciologique à une dimension (ss05)
- c- Débâcles détritiques mesurées par les Ice Rafted Debris (fragments détritiques de plus  $63 \mu m$ )
- d- Niveau de la mer déduit des teneurs isotopiques des coquilles de foraminifères marins ( $\delta^{18}O$  de la calcite) vivant au fond des océans (benthiques) [Waelbroeck et al., 2002].

En guise d'exemple sur le dernier cycle climatique qui constituera le cadre de cette thèse, l'entrée en glaciation il y a 120 000 à 115 000 ans semble effectivement gouvernée par les variations d'ensoleillement aux hautes latitudes. Elle est due à une combinaison de la diminution de l'obliquité et d'un état de la précession tel que le minimum d'ensoleillement se situe en été. La diminution de l'obliquité réduit la quantité d'énergie incidente sur les hautes

latitudes et augmente l'ensoleillement aux basses latitudes. La réponse est un transport accru d'humidité atmosphérique des basses vers les hautes latitudes conduisant à une augmentation des chutes de neige [Vimeux et al., 1999]. Enfin, des mécanismes de rétroactions par la circulation océanique et la végétation [Khodri et al., 2001; de Noblet et al., 1996a; Crucifix et Loutre, 2002] amplifient encore la diminution des températures aux hautes latitudes et l'augmentation de taille des calottes de glace constituant les principales caractéristiques de la période glaciaire.

### **3) La variabilité climatique rapide**

Les enregistrements de la composition isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau) obtenus à partir des forages de glace du Groenland (Camp Century, Dye 3, Renland, puis GRIP, GISP2 et maintenant NorthGRIP) ont permis aux chercheurs danois et suisse, W. Dansgaard et H. Oeschger, de montrer que la dernière période glaciaire, d'environ  $-100\,000$  à  $-15\,000$  ans, était ponctuée par des fluctuations très importantes des températures atmosphériques de l'ordre de  $10^\circ\text{C}$  au Groenland sur des échelles de temps très courtes, de l'ordre de la centaine d'années (événements de Dansgaard-Oeschger, [Dansgaard et al., 1984 ; Johnsen et al., 1992 ; Dansgaard et al., 1993 ; NorthGRIP community members, 2004], Figure 0.3). Ces événements se succèdent tous les 1500 à 5000 ans et sont également identifiés par des variations de teneur en méthane et oxyde nitreux de plus de la moitié d'un changement glaciaire-interglaciaire [Blunier et al., 1998 ; Flückiger et al., 1999]. Le gaz à effet de serre le plus important, le dioxyde de carbone, varie dans des proportions moins importantes lors de ces événements rapides (moins d'un quart d'un changement glaciaire interglaciaire, [Stauffer et al., 1998]). Les enregistrements continentaux (spéléothèmes, carottes polliniques, sédiments lacustres) dans les latitudes tempérées ou même tropicales confirment que l'étendue de ces événements est au moins hémisphérique [Sanchez-Goñi et al., 1999 ; Genty et al., 2003]. De plus, les augmentations importantes de teneurs en poussière pendant les périodes froides des événements de Dansgaard-Oeschger (jusqu'à un facteur 10 pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$  au Groenland, [Grootes et al., 1993]) montrent des changements significatifs de circulation atmosphérique et d'aridité des régions source entre périodes froides et sèches d'une part et chaudes et humides d'autre part des événements de Dansgaard-Oeschger. A l'échelle globale, les enregistrements isotopiques sur les carottes polaires de l'Antarctique permettent de détecter, avec une amplitude réduite, ces événements rapides. Une datation commune de ces carottes via le méthane (traceur global à temps de résidence 5 à 10 fois supérieur au temps de mélange atmosphérique) suggère que ces événements sont déphasés

## Introduction

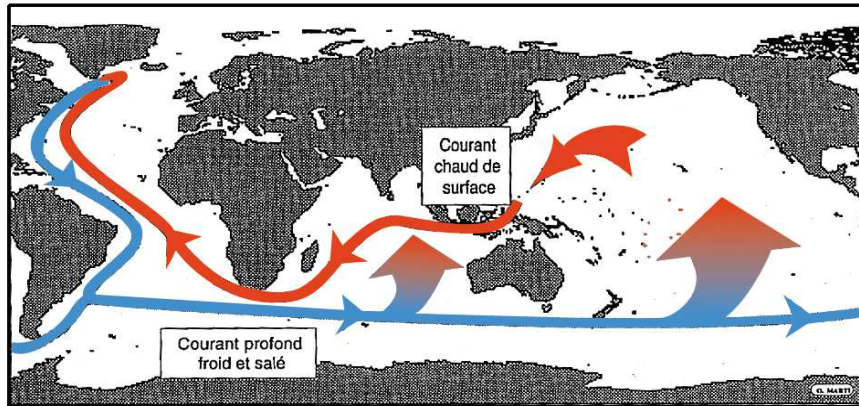
entre le nord et le sud [Blunier et al., 1998, 2001]. Le réchauffement, lent, aurait lieu d'abord dans le sud avant qu'il ne soit déclenché de façon abrupte dans l'hémisphère nord par mécanisme de bascule interhémisphérique [Stocker et Johnsen, 2003]. Un tel déphasage pose la question du rôle de l'océan austral dans ces séquences d'événements. L'Antarctique se contente-t-il de répondre, de façon atténuée, aux variations climatiques initiées dans le Nord ? Est-il au contraire un élément amplificateur permettant de déclencher la variabilité climatique abrupte au Nord ?

Cette variabilité climatique rapide ne peut pas être expliquée par la théorie de Milankovitch présentée plus haut. Dès 1985, il a été suggéré que la succession de ces événements pouvait être liée à des variations de la circulation thermohaline [Broecker et al., 1985]. La circulation thermohaline se traduit en Atlantique par un transport d'eau de surface chaude du Golfe du Mexique à la mer de Norvège (Figure 0.4). Le moteur actuel en est la plongée d'eau en mer de Norvège à cause de sa densité importante due (i) à un refroidissement des eaux de surface et (ii) à la teneur en sel (évaporation et formation de glace de mer qui rejette du sel dans l'eau environnante). Au cours de la dernière période glaciaire, les sédiments marins de l'Atlantique nord (de 45 à 55°N) sont caractérisés par plusieurs événements détritiques, décrits pour la première fois par le géologue allemand Heinrich [1988]. Au cours de ces événements, les sédiments de l'Atlantique Nord deviennent brutalement pauvres en micro-organismes indiquant une baisse de température et contiennent des cailloux résultant de débâcles d'icebergs depuis la Laurentide. Ces débâcles d'icebergs (Figure 0.3) semblent être reliées aux événements de Dansgaard-Oeschger les plus longs et de plus grande amplitude [Bond et al., 1992]. Il semble que les événements de Heinrich précèdent les réchauffements associés à ces événements de Dansgaard-Oeschger même si aucune trace des événements de Heinrich ne peut être détectée clairement dans les glaces polaires.

Pour les autres événements de Dansgaard Oeschger, Bond et al. [1993] ont montré que des débâcles de glace de moins grande amplitude (de la Fennoscandie ou de la calotte islandaise) se produisaient de façon fréquente pendant la période glaciaire (plus fréquemment que les événements de Heinrich). Ces débâcles sont associées à des ralentissements de la circulation océanique et semblent correspondre aux événements de Dansgaard-Oeschger décrits par les glaces du Groenland [Elliot et al., 2002]. Les modèles d'océan de complexité intermédiaire [Ganopolski et al., 2001] suggèrent qu'en période glaciaire la circulation thermohaline oscille entre deux modes, un mode glaciaire avec une circulation ralentie et un

## Introduction

mode « d'interstade » avec une circulation active mais sans doute instable. Une telle oscillation, avec un phénomène d'hystérésis pour justifier la durée des événements, permet d'expliquer la succession des événements de Dansgaard-Oeschger avec un forçage périodique par apport d'eau douce en Atlantique Nord. Ce flux d'eau douce peut être relié aux débâcles de glace depuis les calottes laurentienne et fennoscandienne.



*Figure 0.4 :* Schéma de la circulation océanique actuelle décrit par W. Broecker. Les courants chauds de surface sont indiqués en rouge et les courants froids en profondeur sont indiqués en bleu. Il est à noter que ce schéma est une simplification extrême de la circulation océanique globale et ne décrit pas les différentes masses d'eau (formées en Atlantique nord ou autour de l'Antarctique) ni leurs mélanges. De même, la remontée des eaux en surface (en dégradé bleu-rouge sur les océans Indien et Pacifique) doit plutôt être perçue comme un phénomène de diffusion.

En résumé, l'implication de la circulation océanique dans ces événements rapides est reconnue: le schéma actuel est un ralentissement de la circulation océanique sous l'effet d'un flux d'eau douce induit par la débâcle d'icebergs en Atlantique Nord qui provoque une diminution de l'apport de chaleur par l'océan des tropiques vers l'Atlantique Nord [Ganopolski et al., 2001]. Quand la circulation thermohaline redémarre, l'apport de chaleur en Atlantique Nord provoque les réchauffements associés aux événements de Dansgaard-Oeschger. Cependant, l'origine de ces débâcles d'icebergs et la cause du redémarrage de la circulation thermohaline restent mal connues. Des phénomènes chaotiques d'instabilités sont certainement en cause (instabilité des énormes calottes de glace laurentienne et fennoscandienne en Atlantique Nord [Bond et al., 1992]; instabilité de la circulation thermohaline en période glaciaire [Ganopolski et al., 2001]; instabilités au niveau des tropiques [Cane et al., 1998]). La compréhension de ce mécanisme climatique doit donc



## Introduction

passer par une approche globale incluant les tropiques qui fournissent l'humidité pour la croissance des calottes de glace et l'hémisphère sud (océan austral, Antarctique).

Pour la compréhension de ces événements rapides, les archives glaciaires peuvent nous apporter des informations primordiales. Nous avons mené notre étude sur les glaces du Groenland. En effet, le climat sur cette calotte réagit aux événements de Dansgaard-Oeschger par de grandes variations de la température de surface (probablement à cause de changements importants de circulation atmosphérique associés aux variations de l'état de l'océan et des calottes [Renssen et Boggart, 2003]). La composition isotopique de la glace permet de détecter les événements de Dansgaard-Oeschger comme des réchauffements rapides. Cet indicateur n'est hélas pas quantitatif. Quelle est alors l'amplitude en température des événements de Dansgaard-Oeschger par rapport au changement associé à la transition glaciaire interglaciaire (23°C au centre du Groenland [Cuffey et al., 1995 ; Dahl-Jensen et al., 1998]) ? De plus, le déphasage entre l'augmentation de température mesurée dans le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et l'augmentation de méthane mesuré dans l'air piégé dans la glace est mal contraint (chapitre I). Il est pourtant indispensable pour connaître la séquence des événements : les émissions de méthane, principalement depuis les régions tropicales en période glaciaire, ont-elles lieu avant ou après l'augmentation de température aux hautes latitudes ? En outre, une échelle d'âge commune manque pour relier les variations de volume des glaces enregistrées de façon complexe dans les sédiments marins (signaux de détritiques et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$  reflétant volume des glaces, salinité, température de l'océan) et la température atmosphérique enregistrée dans les carottes de glace du Groenland. La méthode de mesure isotopique de l'air piégé dans la glace, développée dans cette thèse, et associée à différentes autres archives climatiques, permet de progresser sur ces différents problèmes, de mieux comprendre la séquence des événements et par là, les mécanismes de la variabilité climatique rapide en période glaciaire.

Enfin, la plupart des mécanismes proposés quant à la variabilité climatique rapide en période glaciaire ne font pas intervenir la végétation qui a certainement un rôle majeur à jouer comme le suggèrent les variations simultanées de méthane et d'oxyde nitreux. En effet, d'après des mesures de gradients interhémisphériques de méthane au cours de l'Holocène et de la dernière période glaciaire [Chappellaz et al., 1997a; Dällenbach et al., 2000], les émissions de méthane sont dues à l'activité des régions inondées, majoritairement dans l'hémisphère nord et en région tropicale pendant la période glaciaire. L'émission de méthane par les clathrates par déstabilisation de colonnes d'eau dans l'océan [Kennett et al., 2000] ne peut pas expliquer les durées de certains événements de Dansgaard-Oeschger [Raynaud et al.,

1998]. De même, l'oxyde nitreux a une source importante liée à l'activité du sol dans les régions tropicales et tempérées [Bollmann and Conrad, 1998]; les mêmes processus de nitrification et de dénitrification dans l'océan jouent aussi un rôle [Nevison et al., 1995]. A partir des analyses isotopiques d'oxygène dans l'air atmosphérique piégé dans la glace, nous proposons des éléments d'information sur les variations de productivité biosphérique globale sur les séquences d'événements de Dansgaard-Oeschger en complément des mesures de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O dans les glaces et des mesures locales de couvert végétal obtenues par les comptages de pollens.

### **4) Les carottes de glace : archives climatiques parfaites ?**

Les carottes de glace ont permis d'obtenir des enregistrements continus anciens en Antarctique et à haute résolution au Groenland mettant en lumière l'étonnante variabilité climatique rapide pendant la dernière période glaciaire qui contraste avec la stabilité de notre interglaciaire actuel. Cependant, la difficulté d'accès, l'exploit technique du forage et les aspects financiers font de chaque carotte de glace une archive unique. Il est par conséquent primordial qu'elle soit un indicateur fiable du climat. En particulier, il est nécessaire de s'assurer de sa bonne conservation et que les paramètres enregistrés dans la glace ne soient pas biaisés par des phénomènes post-dépôt ou post-forage.

La découverte sur le forage groenlandais de GRIP et de GISP2 [Dansgaard et al., 1993 ; Grootes et al., 1993] d'une grande variabilité isotopique dans la glace, correspondant a priori à la dernière période interglaciaire (-130 000 à -115 000 ans), a posé la question d'une variabilité climatique rapide en période interglaciaire, comparable à ce qui est observé dans la dernière période glaciaire et contrastant avec notre actuel interglaciaire climatiquement stable (à l'exception de l'événement rapide il y a 8200 ans [Alley et al., 1997a]). Par la suite, le forage groenlandais de NorthGRIP, achevé au cours de cette thèse, suggère aussi une variabilité climatique lors de la dernière entrée en glaciation. Le manque d'enregistrements climatiques à haute résolution sur cette période rend l'information fournie par les carottes de glace encore plus précieuse. Encore une fois, l'analyse des gaz piégés dans la glace, et notamment des isotopes de l'air, est un outil permettant de conclure sur l'origine de cette variabilité: climatique ou résultat d'un mélange de glace près du socle rocheux?

En outre, en ce qui concerne la variabilité climatique glaciaire autour de l'Atlantique Nord, les isotopes de l'eau utilisés pour reconstruire les variations de température au Groenland sont suspectés d'introduire un biais d'un facteur 2 sur la quantification de la

température [Cuffey et al., 1995 ; Dahl-Jensen et al., 1998 ; Fawcett et al., 1997 ; Krinner et al., 1997] et donc de ne pas refléter de manière fiable l'amplitude des variations climatiques passées. Les isotopes de l'air sont des outils performants pour quantifier d'une manière indépendante ces variations climatiques et finalement, l'association entre isotopes de l'air et isotopes de l'eau permet d'extraire de la glace un maximum d'informations fiables et quantitatives sur l'amplitude et la forme des variations passées de température.

### **5) La mesure isotopique de l'air piégé dans la glace.**

En 1998, Severinghaus et al. montrent que la répartition isotopique de l'azote et de l'argon piégés dans la glace est contrôlée par des processus de diffusions thermique et gravitationnelle ayant lieu dans la partie supérieure de la calotte de glace (le névé) avant que l'air ne soit isolé de l'atmosphère. De telles propriétés permettent de mesurer directement le déphasage entre gaz à effet de serre et augmentation de température pour des événements climatiques rapides. La méthode a été appliquée à la dernière augmentation rapide de température au Groenland avant l'Holocène (fin du Younger Dryas, -11 800 ans) [Severinghaus et al., 1998]. De plus, cette méthode s'est révélée prometteuse pour quantifier précisément les variations de température associées à ces événements rapides [Severinghaus et Brooks, 1999 ; Lang et al., 1999 ; Leuenberger et al., 1999] même si la dynamique du névé reste imparfaitement comprise et la précision analytique nécessaire importante.

En parallèle, l'analyse isotopique de l'oxygène piégé dans la glace [Sowers et al., 1991] est un outil performant intégrant la variation globale du volume des glaces (tel le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite des foraminifères benthiques, Figure 0.3) et la productivité de la biosphère globale d'une manière complexe [Bender et al., 1994a]. Son long temps de résidence par rapport au temps de mélange interhémisphérique en fait un traceur global de l'atmosphère et un outil de corrélation performant entre les différentes carottes de glace au même titre que le méthane [Bender et al., 1999].

Au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Bruno Malaizé (thèse soutenue en 1998) en collaboration avec Mike Bender (Université de Rhode Island) a effectué une longue série de mesures sur la carotte de Vostok sur les deux derniers cycles climatiques démontrant la dépendance des variations de productivité de la biosphère totale à l'ensoleillement dans les régions tropicales. Peu de temps après, Nicolas Caillon (thèse soutenue en 2001) en collaboration avec Jeff Severinghaus (SCRIPPS Institute) a exploré la variation temporelle de la répartition isotopique de l'azote et de l'argon dans la carotte

antarctique de Vostok pour l'événement le plus rapide du dernier cycle climatique (transition 5d/5c) et une déglaciation complète (Terminaison III) mettant en évidence les déphasages entre teneur globale en gaz à effet de serre et température en Antarctique. Cette thèse s'appuie sur les développements expérimentaux de Bruno Malaizé et Nicolas Caillon et la mise au point d'un modèle de névé [Goujon et al., 2003] pour apporter un nouvel éclairage sur la variabilité climatique rapide au début et au milieu du dernier cycle climatique.

## **6) Organisation du manuscrit.**

Le premier chapitre de ce manuscrit présente la méthode de mesure isotopique de l'air piégé dans la glace pour reconstruire les variations de températures ainsi que les déphasages entre augmentations de gaz à effet de serre et température dans le passé. Nous évoquons aussi l'utilisation des isotopes de l'oxygène pour mieux contraindre les variations de la taille des calottes de glace et de la biosphère dans le passé. Les différentes méthodes de paléothermométrie sont comparées en détaillant les avantages de celle que nous avons adoptée.

Le deuxième chapitre détaillera la méthode analytique depuis le forage jusqu'à l'analyse par spectrométrie de masse de l'air contenu dans la glace. Les conditions nécessaires pour la bonne préservation de la carotte en vue d'étudier l'air piégé dans la glace ainsi que les précisions analytiques nécessaires pour l'application à la paléothermométrie sont discutées.

Le troisième chapitre traite de la calibration de la méthode en présentant un large éventail d'études menées dans l'air du névé. Ces analyses sur divers sites en Antarctique et au Groenland permettent de mieux comprendre les différents processus de fractionnement avant le piégeage et d'améliorer la modélisation du névé. Nous présentons aussi une étude de la déglaciation (-20 000 à -12 000 ans) à partir des isotopes de l'air d'une carotte de glace de l'Antarctique (Kohnen Station, Dronning Maud Land) pour mieux contraindre la dynamique du névé dans cette zone géographique à faible taux d'accumulation. En effet, les modèles actuels sont inaptes à reproduire la répartition des isotopes dans l'air piégé dans la glace pour les sites froids et à faible taux d'accumulation en période glaciaire.

Le quatrième chapitre quitte l'étude de processus pour traiter de la variabilité rapide au Groenland pendant la dernière période glaciaire. Il présente d'abord la méthodologie pour quantifier les variations rapides de température. Une première étude de l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 (-45 000 ans) sur le forage de GRIP est menée à partir de données obtenues par Nicolas Caillon dans sa thèse de doctorat. Elle détaille les informations

## Introduction

quantifiables que nous pouvons obtenir par la combinaison des mesures des isotopes de l'air, du méthane dans l'air piégé dans la glace et d'un modèle de névé associant la diffusion de la chaleur. Nous obtenons une estimation précise des variations de température et du déphasage entre l'augmentation de la teneur en gaz à effet de serre et celle de la température. Ensuite, nous présentons une reconstruction de l'évolution de la température au-dessus du Groenland en corrigeant des biais dus au cycle hydrologique (saisonnalité des précipitations et températures des régions source) le long d'une série de trois événements de Dansgaard-Oeschger (18-19-20, -76 000 à -59 000 ans) choisis dans une période environnementale particulière de fort refroidissement global et d'augmentation rapide des calottes de glace en hémisphère nord (la moitié d'un changement interglaciaire glaciaire).

Le cinquième chapitre résout la question de la fiabilité de l'enregistrement du dernier interglaciaire dans la carotte de GRIP en montrant qu'à des échelles du centimètre au mètre, la glace est mélangée dans les 300 mètres du fond de ce forage. Un travail de corrélation avec les traceurs globaux de l'atmosphère, CH<sub>4</sub> et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , permet de reconstruire les variations lentes du climat sur le dernier interglaciaire au Groenland.

Le sixième chapitre présente les derniers résultats obtenus à partir du forage de NorthGRIP jusqu'au niveau du socle rocheux. Les mesures isotopiques de la glace semblent enregistrer la fin du dernier interglaciaire et le début de la variabilité climatique de la dernière période glaciaire. Nous confirmons ici, par les mesures isotopiques de l'air piégé dans la glace, que la stratigraphie n'est pas affectée et nous pouvons décrire la variabilité climatique pendant l'entrée en glaciation. Une telle étude permet finalement de proposer un mécanisme climatique pour le déclenchement de la variabilité rapide en Atlantique Nord.

Les annexes présenteront les articles écrits pendant cette thèse qui ne sont pas repris dans le manuscrit principal. Il s'agit pour la plupart de travaux en collaboration dans la communauté de glaciologie.

## **CHAPITRE I :**

### **Analyse des isotopes de l'air piégé dans les glaces polaires.**

#### **1) Introduction**

Dans les glaces polaires, la succession des périodes interglaciaires et glaciaires se traduit, durant le dernier million d'années, par des alternances de températures froides et chaudes. Les isotopes de l'eau sont reliés à la température via une relation linéaire bien contrainte pour la période actuelle : le thermomètre isotopique [Jouzel et al., 1997]. Cependant, l'inversion des profils de température dans le trou de forage a montré que cette relation n'était pas valide au Groenland pour la dernière période glaciaire [Johnsen et al., 1995 ; Cuffey et al., 1995 ; Dahl-Jensen et al., 1998]. Les modèles climatiques suggèrent que cet effet est principalement dû à la saisonnalité des précipitations différente en période interglaciaire (neige surtout au printemps et à l'automne) et en période glaciaire (neige surtout en été) [Fawcett et al., 1997 ; Krinner et al., 1997 ; Werner et al., 2000]. Cette situation est sensible pour le Groenland où la circulation atmosphérique est largement influencée par la présence proche des continents et des calottes de glaces en période glaciaire. L'utilisation du thermomètre isotopique au Groenland pour la dernière période glaciaire peut donc conduire à une sous-estimation d'un facteur 2 des variations passées de température. Néanmoins, l'inversion du profil de température dans le trou de forage ne peut pas être appliquée pour des variations rapides de température ni pour des variations de température trop anciennes (avant -40 000 ans) à cause de l'atténuation du signal de diffusion de la chaleur. Une méthode alternative a été développée par Severinghaus et al. [1998 ; 1999] permettant l'étude quantitative des variations rapides de température de surface (e.g. plus de 5°C en cent ans). Elle est basée sur l'analyse isotopique de l'azote et de l'argon de l'air piégé dans les glaces du Groenland. Cette méthode a été reprise sur des événements rapides au Groenland [Lang et al., 1999 ; Leuenberger et al., 1999] et appliquée à des changements lents de la température de surface en Antarctique (moins de 0,4°C en 100 ans) par Nicolas Caillon [2001 ; 2003a].

Les variations passées de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, méthane, oxyde nitreux, ...) sont enregistrées dans l'air piégé dans la glace. Cependant, la partie supérieure de la calotte de glace, le névé, est poreuse et l'air est piégé dans la glace à une centaine de mètres de profondeur. Par conséquent, à chaque niveau de profondeur, l'air est plus jeune que la glace de quelques centaines ou milliers d'années. Le déphasage entre augmentations de

température reconstruite à partir de la teneur isotopique de la glace et de gaz à effet de serre ne peut pas être déterminé directement et est entaché d'une marge d'erreur de cent ans (GRIP, période glaciaire) à mille ans (Vostok, période glaciaire). Mesurer les isotopes de l'azote piégé dans la glace permet d'avoir l'information de température sur la même échelle d'âge que le gaz à effet de serre, celle de l'air et non de la glace [Severinghaus et al., 1998 ; Flückiger et al., 2004].

Enfin, les isotopes de l'oxygène de l'air donnent une information riche mais complexe sur l'évolution des calottes de glace dans le passé [Sowers et al., 1991] et sur la production biosphérique passée à travers l'effet Dole, défini comme la différence entre la composition isotopique de l'oxygène de l'air et de celle de l'océan [Bender et al., 1994a]. Ces informations, obtenues en parallèle aux variations de température et de gaz à effet de serre sont primordiales pour la compréhension des mécanismes climatiques. En effet, le volume de glace est traditionnellement déduit d'analyses effectuées sur les sédiments marins sans échelle d'âge commune avec les carottes de glace. Les isotopes de l'oxygène dans l'air permettent d'avoir l'information de volume des glaces (compliquée cependant par les processus associés aux flux d'oxygène dans la biosphère) sur l'échelle d'âge des carottes de glace. En outre, la plupart des enregistrements permettant de contraindre la végétation passée sont locaux et, même si certaines synthèses ont permis de donner une vision globale de la biosphère pour plusieurs périodes (-6000 ans [Jolly et al., 1998]; -21 000 ans), aucune étude ne permet d'avoir une vision globale pour une période transitoire de l'évolution de la biosphère. L'effet Dole est le seul paramètre rendant possible l'intégration de la végétation qui est un des acteurs majeurs du système climatique.

Dans ce premier chapitre, nous allons décrire les trois méthodes de paléothermométrie, insistant plus particulièrement sur la mesure des isotopes de l'air dans la glace. Nous donnons aussi un état de l'art sur les informations contenues dans les isotopes de l'oxygène atmosphérique.

## **2) Le thermomètre isotopique.**

### **a) Les isotopes stables de l'eau.**

La molécule d'eau est constituée de deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. Ces deux éléments possèdent à l'état naturel des isotopes stables qui diffèrent par leur nombre de neutrons et donc leur masse (Tableau 1.1). La molécule d'eau existe sous plusieurs formes dont les plus abondantes sont  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$  et  $HD^{18}O$ . Ces molécules présentent des

## Chapitre I : Analyse des isotopes de l'air piégé dans les glaces polaires

différences de masse et de symétrie qui vont induire des fractionnements isotopiques lors des changements d'états au cours du cycle atmosphérique de l'eau (évaporation, condensation).

Les rapports isotopiques ( $R=^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ou D/H) sont exprimés par rapport au V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) :

$$\delta = \left( \frac{R_{ech}}{R_{SMOW}} - 1 \right) 1000$$

Les valeurs du SMOW [Craig, 1961] sont les teneurs isotopiques moyennes actuelles de l'océan mondial :

$$\text{D}/\text{H}_{\text{SMOW}} = 155,76 \text{ ppm [Hageman et al., 1970]}$$

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}} = 2005,20 \text{ ppm [Baerstchi, 1976]}$$

Une des conséquences des fractionnements isotopiques au cours du cycle de l'eau atmosphérique (Figure 1.1) est la décroissance des teneurs isotopiques des précipitations depuis les basses vers les hautes latitudes sous l'effet d'un refroidissement progressif (effet de distillation). En effet, les masses de vapeur d'eau s'appauvrissent en isotopes lourds lors des condensations successives le long de la trajectoire (les isotopes lourds se retrouvent préférentiellement dans la phase condensée à cause des différences de pression de vapeur saturante entre molécules lourdes et légères). Il résulte des fractionnements à l'équilibre au cours de la trajectoire une forte corrélation entre les compositions isotopiques en oxygène et en hydrogène des précipitations. Le fractionnement à l'équilibre est environ huit fois plus important pour le deutérium que pour l'oxygène. Des processus hors équilibre [Jouzel et Merlivat, 1984] influent aussi sur la relation entre  $\delta\text{D}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  qui suit, en moyenne globale, la droite des eaux météoriques [Craig, 1961] :

$$\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$$



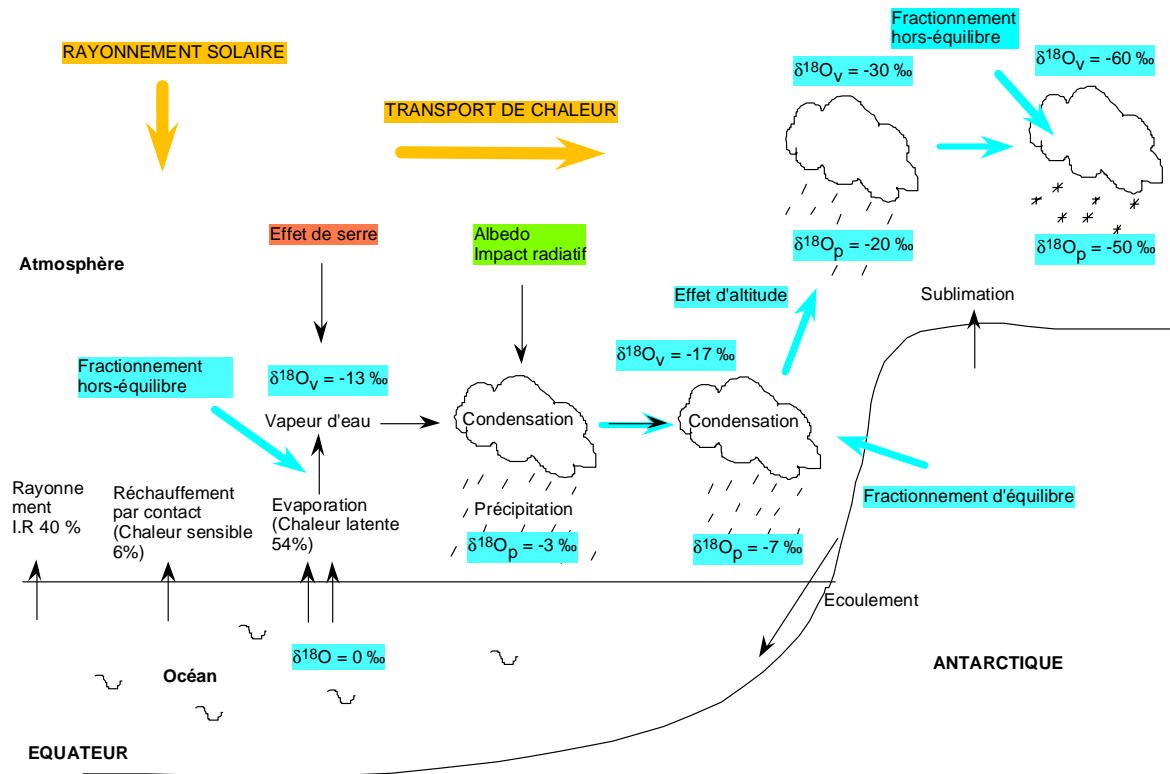


Figure 1.1 : Fractionnements associés dans le cycle de l'eau lors des multiples évaporations-condensations [Vimeux, 1999].

Pour le fractionnement à l'équilibre régi par la thermodynamique des changements de phase, Dansgaard [1964] montre que les coefficients de fractionnement,  $\alpha(\text{HD}^{16}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O})$  et  $\alpha(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O})$ , sont égaux au rapport des pressions de vapeur saturante des molécules correspondantes et qu'ils dépendent uniquement de la température et du changement de phase considéré. Ces coefficients de fractionnement sont reportés dans le tableau 1.2 pour des températures et des changements de phase différents. Plus la température est basse et plus les coefficients de fractionnement sont élevés.

température (°C)	équilibre vapeur-liquide		équilibre vapeur-solide	
	$\alpha^2\text{H}$	$\alpha^{18}\text{O}$	$\alpha^2\text{H}$	$\alpha^{18}\text{O}$
20	1.085	1.0098		
0	1.1123	1.0117	1.1330	1.0152
-20	1.1492	1.0141	1.1744	1.0187

Tableau 1.2 : les différentes valeurs des coefficients de fractionnement en fonction de la température [Jouzel, 1986]

En ce qui concerne la composition isotopique des précipitations au niveau des régions polaires, elle s'acquiert en partie dans les zones d'évaporation. En effet, le nuage de gouttelettes subit un premier appauvrissement par rapport à l'eau de mer lors de sa formation par évaporation, majoritairement dans les basses latitudes (fractionnement à l'équilibre auquel

vient s'ajouter un fractionnement hors équilibre). Les nuages de gouttelettes ainsi formés sont ensuite transportés vers les plus hautes latitudes par diffusion et par advection par les vents. Ils parviennent au cours de leur trajet sur des régions plus froides où ils se condensent en pluie ou en neige, restituant alors à l'atmosphère la chaleur latente accumulée lors de l'évaporation. La masse d'air est progressivement appauvrie en isotopes lourds lors des condensations successives (Figure 1.1). Par conséquent, les précipitations formées vers les hautes latitudes auront une composition isotopique de plus en plus négative. Plus la masse d'air se refroidit, plus elle se condense et plus l'eau des précipitations est appauvrie en isotopes lourds (processus de Rayleigh, [Jouzel, 1986]).

	Atome	Réservoir
Hydrogène	<sup>1</sup> H	99.9844%
	<sup>2</sup> H=D	0.0156%
Oxygène	<sup>16</sup> O	99.76%
	<sup>17</sup> O	0.04%
	<sup>18</sup> O	0.20%

*Tableau 1.1 : les isotopes stables de l'eau et leurs proportions relatives*

L'effet cinétique, ou hors équilibre, se superpose à l'effet d'équilibre décrit dans le paragraphe précédent. En particulier, l'évaporation et la sublimation inverse (formation de cristaux de glace) ne sont pas des processus à l'équilibre à cause des différences de diffusivité. Des coefficients de fractionnement cinétique (liés à la diffusivité moléculaire) doivent être pris en compte. L'effet cinétique s'exprime comme le résidu dans la relation linéaire reliant les compositions isotopiques  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  (droite des eaux météoriques). Il résulte en un excès en deutérium ( $d = \delta D - 8 \cdot \delta^{18}O$  [Dansgaard et al., 1964]) et sa valeur est proche de 10 dans les précipitations globales. L'excès en deutérium de la vapeur au niveau de la source d'évaporation augmente avec la température et la force du vent et diminue avec l'humidité relative. L'utilisation de ce paramètre dans les glaces polaires comme marqueur des conditions météorologiques à la source nécessite que l'information contenue dans l'excès en deutérium soit préservée tout au long de la trajectoire de la masse d'air en dépit des différents fractionnements cinétiques additionnels qui modifient la valeur initiale (formation de cristaux de glace, évaporation des gouttes). Les modèles isotopiques simples et modèles de circulation atmosphérique générale ont permis de rendre compte de la dépendance de l'excès en deutérium des précipitations polaires avec les paramètres de source [Jouzel et Merlivat, 1984 ; Ciais et Jouzel, 1994 ; Armengaud et al., 1998 ; Jouzel et al., 1996].

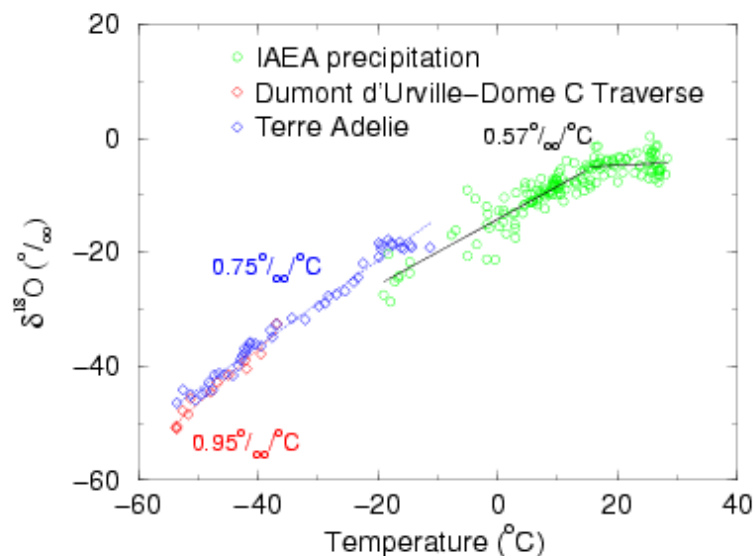
## **b) Le thermomètre isotopique.**

Les études de Dansgaard [1964] et Lorius et al. [1969, 1977] ont montré que les variations de rapport isotopique des précipitations en Antarctique et au Groenland sont liées par une relation linéaire à la température de surface locale (T) :

$$\delta = \alpha T + \beta$$

Cette relation a été mise en évidence par des traverses dans les régions polaires reliant composition isotopique de la neige de surface à la température de l'air et reflète le phénomène de distillation décrit dans la partie précédente. La température représentée ici n'est donc pas la température de condensation lors de la précipitation (à la limite de la couche d'inversion du profil de température atmosphérique) mais une température en moyenne annuelle (mesurée en moyenne annuelle à 2 m du sol ou mesurée dans le névé à 10 m de profondeur et résultant d'une moyenne sur plusieurs dizaines d'années). La pente isotopique,  $\alpha$ , est donnée pour la relation actuelle, dite relation spatiale qui est spécifique à chaque région polaire (Figure 1.2). Les trajectoires de distillation et les régions source sont en effet différentes entre chaque site et la relation entre température de condensation et température au niveau du sol est susceptible de varier en fonction de chaque région. Au Groenland, la relation s'écrit :

$$\delta^{18}\text{O} = 0,67 \cdot T - 13,7 \text{ [Johnsen et al., 1989].}$$



*Figure 1.2 : Relation isotopes de l'eau/température en moyenne annuelle pour différentes régions en Antarctique. La relation est dépendante de chaque région géographique à cause des trajectoires de distillation (pas le même historique pour les températures de condensation) et des régions sources différentes.*

Jouzel et al. [1987] ont fait l'hypothèse que cette relation spatiale isotope-température était restée constante au cours du temps et l'ont utilisée pour reconstruire les températures du

passé à partir de l'analyse isotopique des carottes de glace de Vostok. Ceci suppose, qu'en un point donné, la relation isotope-température avec ces deux paramètres variant dans le temps (relation temporelle) est la même que la relation isotope-température avec ces deux paramètres variant dans l'espace (relation spatiale). Cependant, cette hypothèse est remise en question par une série d'arguments :

- Un changement de saisonnalité des précipitations entre période glaciaire et interglaciaire tel qu'il a été suggéré par Fawcett et al. [1997], Krinner et al. [1997] et Werner et al. [2000] au Groenland influe sur la relation temporelle entre isotopes de l'eau et température. En effet, si les précipitations ont lieu régulièrement tout au long de l'année en période interglaciaire, les précipitations ont lieu essentiellement en été au plus fort de la période glaciaire à cause d'un changement de trajectoires des passages dépressionnaires. Par conséquent, la température reconstruite à partir de la relation spatiale pour le dernier maximum glaciaire sera une température biaisée vers l'été et non pas une température moyenne annuelle comme elle a été interprétée. On sous-estime les variations de température du passé avec cette relation.
- Un changement de température ou de compositions isotopiques de l'eau des régions sources (ou un changement de régions sources tout simplement) des masses d'air précipitant dans les régions polaires modifie la composition isotopique finale de la neige en décalant la relation spatiale (modification du paramètre  $\beta$ ). En effet, le phénomène de distillation lors du transport de la masse d'air des basses vers les hautes latitudes est surtout sensible au gradient de température entre ces deux latitudes. C'est pourquoi, la composition isotopique finale n'est pas uniquement dépendante de la température de la dernière condensation au-dessus du site de forage mais aussi de l'histoire en température de la masse d'eau [Boyle, 1997].

Jouzel et al. [2003] ont montré que la prise en compte de tous ces paramètres dans le cadre de modèles isotopiques (du plus simple au modèle de circulation générale de l'atmosphère, AGCM) ne modifiait pas significativement l'équivalence entre les relations spatiale et temporelle pour la reconstruction de la température sur le site de Vostok en Antarctique. En revanche, pour le Groenland, d'importantes modifications de la pente temporelle au cours du temps doivent être envisagées.

### **c) Modélisation**

L'utilisation de modèles isotopiques simples basés sur la description du phénomène de distillation (modèle de Rayleigh, [Dansgaard, 1964]) en prenant en compte une microphysique du nuage relativement complexe [Jouzel et Merlivat, 1984 ; Ciais et Jouzel, 1994] permet de reproduire sur des échantillons actuels les teneurs isotopiques mesurées dans la neige ainsi que la relation linéaire entre température de surface et composition isotopique sur des gradients spatiaux allant de la côte au centre du Groenland ou de l'Antarctique. Ces modèles considèrent une masse d'air isolée pour laquelle les conditions initiales (pression, température, humidité relative, vent) de la zone d'évaporation, les conditions finales ainsi que des conditions intermédiaires, en terme de températures et de pressions si la trajectoire de la masse d'air est connue, sont prescrites. Un ajustement des paramètres décrivant la microphysique du nuage est nécessaire. Des modèles plus complexes [Kavanaugh et Cuffey, 2003] permettent d'intégrer la recharge de la masse d'air le long d'une rétrotrajectoire. Le défaut de ces modèles est de ne considérer qu'une source pour les précipitations.

Pour aller plus loin, les isotopes de l'eau ont été intégrés à des modèles de circulation générale de l'atmosphère (AGCM) qui décrivent le cycle hydrologique de façon complète et globale (LMD [Joussaume et Jouzel, 1993], GISS [Jouzel et al., 1994], ECHAM [Hoffmann et al., 1998]). C'est l'utilisation de tels modèles qui a montré que la variabilité de la saisonnalité des précipitations et le déplacement des régions sources conduisent à une large sous-estimation (facteur 2) des variations de température du passé si la relation spatiale entre isotopes de l'eau et température est appliquée comme relation temporelle au Groenland. En revanche, pour l'Antarctique, Krinner et al. [1997] et Delaygue et al. [2000] ont conclu que les effets de changements de température de source des précipitations, de saisonnalité des précipitations entraînaient une relation isotopes/température entre le dernier maximum glaciaire et l'actuel analogue à la pente spatiale.

### **3) Inversion du profil de température dans les puits de forage.**

Une méthode alternative d'estimation des variations de température dans le passé a été développée à partir des mesures extrêmement précises de température (milliKelvin) dans le trou de forage [Clow et al., 1996]. Cette méthode est basée sur l'inversion de l'équation de diffusion de la chaleur pour retrouver les variations passées de température de la neige de surface à partir du profil de température en profondeur. L'équation de base couplant la

diffusion de la chaleur et le flux de glace utilisée dans différents modèles [Dahl-Jensen et al., 1998 ; Goujon et al., 2003] est :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \cdot \nabla T) - \rho c v \cdot \nabla T + f \quad \text{où } T \text{ est la température, } t \text{ le temps, } z \text{ la profondeur, } \rho \text{ la}$$

densité de la glace,  $K$  la conductivité thermique,  $c$  la capacité spécifique,  $f$  le flux de chaleur et  $v$  la vitesse d'écoulement de la glace.

Cette méthode permet de reconstruire la température du dernier interglaciaire avec une erreur cumulée de 2°C ( $K$  et  $c$  sont des paramètres déterminés de façon empirique et  $f$  est une inconnue au même titre que la température). Le scénario complet de température est obtenu par méthode de Monte Carlo [Dahl-Jensen et al., 1998] ou en supposant que ce scénario est relié au profil de  $\delta^{18}\text{O}$  [Johnsen et al., 1995] ou aux paramètres orbitaux [Salamatin et al., 1998]. À cause des temps de plus en plus longs de diffusion à considérer vers les grandes profondeurs, les variations rapides de température (quelques degrés en une centaine d'années) ne sont pas accessibles pour des périodes de temps antérieures à -10 000 ans. En toute rigueur, la température reconstruite par cette méthode qui ne prend pas en compte la variation saisonnière est celle correspondant à 15 m de profondeur (le cycle saisonnier n'est pas visible en dessous de 15 m). Une telle détermination est en accord avec la mesure de la température moyenne annuelle sur les sites polaires à 10-15 m de profondeur.

Pour le Groenland, Cuffey et al. [1995], Johnsen et al. [1995] et Dahl-Jensen et al. [1998] ont estimé la variation de température entre le dernier maximum glaciaire et l'actuel à partir des profils de température à Summit (GRIP et GISP2). Ils obtiennent une variation de 23°C pour la température de la neige entre ces deux périodes, le double de ce qui est obtenu pour la variation de la température de l'air à partir l'application de la relation spatiale entre isotopes de l'eau et température. Ce résultat est donc en bon accord avec les estimations des GCM : le profil de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace ne peut pas être simplement converti en température avec la pente spatiale au Groenland. Dahl-Jensen et al. [1998] et Cuffey et al. [1995] ont donc défini une relation temporelle pour GRIP, au Groenland avec une pente isotopique,  $\alpha_T$ , de 0,33 (au lieu de  $\alpha_S=0,67$  pour la pente spatiale) valable pour la différence entre le dernier maximum glaciaire et l'actuel.

En Antarctique, Salamatin et al. [1998] obtiennent une température 15°C plus froide à Vostok pendant le dernier maximum glaciaire par rapport à l'actuel alors que la relation spatiale [Lorius et Merlivat, 1977] donne une variation de 10°C. Ce résultat est en désaccord

avec les études de Jouzel et al. [2003], Delaygue et al. [2000] et Krinner et al. [1997]. Cependant, l'hypothèse d'une relation directe entre la température de surface en Antarctique et les paramètres orbitaux de Salamatin et al. est discutable. De plus, Rommeleare [1997] a mis en évidence que la diffusion modélisée par Salamatin et al. est trop rapide. Une étude alternative de reconstruction de cette variation de température glaciaire-interglaciaire a été entreprise par Blunier et al. [2004] en contraignant la différence d'âge entre l'air et la glace à une même profondeur en Antarctique (forage de Byrd), cette différence d'âge dépendant du scénario de température de la température au sol. Le résultat de cette étude est en désaccord avec la conclusion de Salamatin et al. [1998] et confirme que la relation spatiale de Lorius et Merlivat [1977] reste valide à 10% près en Antarctique.

### **4) Composition isotopique de l'air comme outil de paléothermométrie.**

Récemment, Severinghaus et al. [1998, 1999] ont montré que les variations de la composition isotopique de l'air piégé dans la glace permettait de quantifier les variations rapides de température dans le passé, ce que la méthode basée sur l'inversion du profil de température dans le trou de forage ne permettait pas. Cette méthode est basée sur des processus physiques de diffusion de l'air dans la neige. En effet, avant d'être isolé dans la glace sous forme de bulles puis, plus en profondeur, de clathrates (complexes chimiques piégeant une ou deux molécules d'air dans une cage d'une dizaine de molécules d'eau), l'air diffuse dans la neige sur une centaine de mètres de profondeur avant que la neige ne devienne glace.

#### **a) Les isotopes considérés.**

Cette méthode de paléothermométrie est basée sur l'analyse conjointe des isotopes stables de l'azote ( $^{15}\text{N}$  et  $^{14}\text{N}$ ) et de l'argon ( $^{40}\text{Ar}$  et  $^{36}\text{Ar}$ ). Comme pour les isotopes de l'eau, la teneur isotopique de ces isotopes s'exprime au travers de la notation  $\delta$ .

$$\delta^{15}\text{N} = \left( \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{ech}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{st}} - 1 \right) 1000$$

$$\delta^{40}\text{Ar} = \left( \frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{ech}}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{st}} - 1 \right) 1000$$

Le standard utilisé est l'air atmosphérique sec actuel (abondance naturelle du  $^{15}\text{N}$  par rapport à l'azote total : 0,368% ; abondance naturelle du  $^{36}\text{Ar}$  par rapport à l'argon total : 0,3365%).

En ce qui concerne ces isotopes, l'azote et l'argon ont des teneurs stables dans l'air du dernier million d'années. L'argon, comme les autres gaz rares, n'intervient pas dans les cycles biogéochimiques et la valeur  $\delta^{40}\text{Ar}$  reste constante sur les périodes de temps considérées dans cette thèse [Staudacher et Allègre, 1982 ; Sowers et al., 1989]. Pour l'azote, la seule influence envisageable pour faire varier la teneur isotopique est sa participation au cycle biologique par le biais de l'ajout d'engrais azotés [Mariotti, 1983]. Cette influence est négligeable à cause du long temps de résidence de l'azote dans l'atmosphère ( $10^7$  ans). Un calcul simple montre qu'une prise en compte de l'utilisation importante d'engrais depuis le XX<sup>ème</sup> siècle est susceptible d'entraîner une augmentation de 0,03‰ du  $\delta^{15}\text{N}$  en 38 000 ans [Sowers et al., 1989]. Nos précisions étant de l'ordre de 0,005‰ pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ , nous pouvons conclure que, pour le temps de cette thèse, la valeur de notre standard, l'air atmosphérique sec a une valeur isotopique constante. De plus, les périodes que nous avons étudiées dans cette thèse (-60 000 à -140 000 ans) ne sont pas concernées par l'utilisation des engrais azotés.

Dans les considérations précédentes, nous n'avons pas pris en compte l'océan. Une proportion de l'air est cependant dissoute dans l'océan. Le fractionnement de l'air dissous dans l'océan est de +1‰ pour le  $\delta^{40}\text{Ar}$  par rapport à notre standard atmosphérique (mesures effectuées en collaboration avec Steve Emerson et Nicolas Caillon sur de l'air dissous dans l'océan Pacifique à plusieurs niveaux de profondeur). En période glaciaire, la solubilité de l'océan et le niveau des mers diminuent. Avec un calcul simple de coefficients de solubilité et en supposant que l'océan est 5°C plus froid que l'actuel en période glaciaire, il y a 3% d'argon dissous en moins dans l'océan en période glaciaire par rapport à l'actuel, ce qui revient à augmenter la teneur d'argon atmosphérique de 0,07%. Le  $\delta^{40}\text{Ar}$  doit alors être supérieur de 0,003‰ en glaciaire si nous supposons que l'argon dissous dans l'océan se transmet dans l'air en conservant son fractionnement associé ( $\delta^{40}\text{Ar}=1\%$ ). Dans ce calcul, nous négligeons les processus de fractionnement lors de la dissolution de l'argon dans l'océan qui sont, certainement, pour une part, responsables de la valeur de 1‰ du  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'océan. Malgré tout, l'effet maximum calculé de 0,003‰ est inférieur à notre précision analytique.

### **b) Où a lieu le fractionnement ?**

L'azote et l'argon ayant des compositions isotopiques constantes au cours du dernier cycle climatique, le fractionnement va uniquement être le résultat de processus physiques avant ou pendant le piégeage de l'air par la glace à une centaine de mètres de profondeur. La partie supérieure de la calotte de glace, le névé, est poreuse et les processus de diffusion moléculaire



y imposent la répartition isotopique. La figure 1.3 présente une vue schématique du névé ainsi que le profil  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'air en fonction de la profondeur sur le site de Dôme C en Antarctique [Landais, 2001 ; Caillon, 2001]. Le névé est classiquement divisé en trois parties avant la profondeur de fermeture des pores:

- Dans la **zone convective**, l'air est mélangé à l'air atmosphérique par convection (pas de diffusion dans cette zone proche de la surface). La convection peut être induite par les vents de surface ou par convection thermique (Rayleigh-Bénard). Un calcul simple du nombre de Rayleigh pour l'air dans le névé en hiver montre que la convection thermique pourrait se déclencher sur une profondeur maximale de 5 mètres [Schwander et al., 2002]. Colbeck [1989] montre que le vent sur le relief de surface (e.g. dunes) peut créer des zones de dépression et donc une zone convective de 10 m. Sur l'épaisseur de cette zone convective, la composition isotopique de l'air est la même que celle de l'air atmosphérique (c'est à dire que les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  sont nulles). Sur le site de Dôme C, en été (Figure 1.3), la zone convective est inférieure à 5m : à cette profondeur, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  sont différentes de 0.
- Dans la **zone diffusive**, l'air diffuse entre les pores et canaux connectés entre eux sous l'effet de la gravité et des gradients de température verticaux. C'est dans cette zone, d'une épaisseur de 50 à 120 mètres suivant les sites polaires (température moyenne inférieure à 18°C en moyenne annuelle), que le fractionnement a lieu.
- La **zone non-diffusive** est constituée d'une bonne partie de pores déjà fermés et la diffusion tend vers 0. Nous affinerons la description de cette zone dans le chapitre III.

La description simpliste du névé faite ci-dessus n'est valable que pour un site polaire suffisamment froid pour qu'il n'y ait pas de couches de regel influençant la densification de la neige en profondeur. Dans ces sites, le névé se densifie progressivement d'une densité de surface de l'ordre de 0,35 à une densité de fermeture des pores de l'ordre de 0,84. La densification s'effectue d'abord par un compactage maximal des grains de neige pour atteindre la structure cubique faces centrées d'une densité de 0,55. Ensuite, sous l'effet de la pression, la structure subit une déformation plastique. La densification est contrôlée par la densité de la neige en surface, la température moyenne et le taux d'accumulation

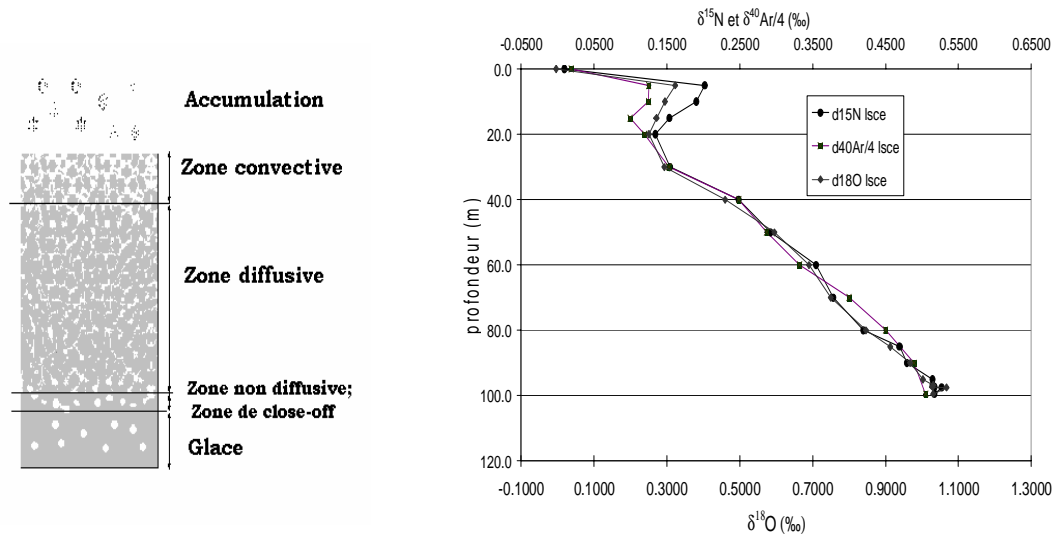


Figure 1.3 : Schéma du névé en surface de la calotte de glace (gauche) et fractionnements isotopiques associés (droite) décrits par la répartition en profondeur de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air du névé de Dôme C (Antarctique) [Landais, 2001 ; Caillon, 2001].

### c) L'origine des fractionnements.

D'après la description du névé, les fractionnements auront lieu essentiellement dans la zone diffusive. La figure 1.3 illustre les deux fractionnements associés. La droite de 30 à 100 m de profondeur est le résultat du fractionnement gravitationnel et la bosse sur les 30 mètres supérieurs résulte d'un fractionnement thermique.

#### i) Le fractionnement gravitationnel.

Sous l'effet du champ gravitationnel terrestre, les isotopes lourds des gaz sont entraînés vers les profondeurs les plus importantes. La répartition isotopique en fonction de la profondeur s'exprime en écrivant l'équilibre entre la force de gravité et la diffusion moléculaire qui tend à homogénéiser les concentrations. En effet, le flux moléculaire,  $j$ , en fonction de la concentration  $c$  d'un élément de masse  $m$  dans la colonne d'air contenu dans le névé, de profondeur  $z$ , est :

$$j = j_{\text{diff}} + j_{\text{grav}} = -D \left( \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{mgc}{kT} \right)$$

A l'équilibre, le courant est nul. L'application de cette équation à  $j=0$  à un mélange de deux éléments qui ont une différence de masse  $\Delta m$ , le fractionnement gravitationnel  $\delta_g$  s'exprime simplement :

$$\delta_g(z) = \left[ e^{\frac{\Delta m g z}{RT}} - 1 \right] 1000 \cong \frac{g z}{RT} \Delta m \cdot 1000$$

Toutes choses étant égales par ailleurs, le fractionnement gravitationnel est proportionnel à la différence de masse entre les deux isotopes considérés. Il est donc quatre fois plus important pour l'argon ( $^{40}\text{Ar}$  et  $^{36}\text{Ar}$ ) que pour l'azote ( $^{15}\text{N}$  et  $^{14}\text{N}$ ).

## ii) Le fractionnement thermique.

Avec une différence de température le long de la colonne diffusive, les espèces les plus lourdes migrent vers l'extrémité froide dans la gamme de température considérée dans cette thèse. L'équation de diffusion complète est alors :

$$j = j_{\text{diff}} + j_{\text{therm}} + j_{\text{grav}} = -D \left( \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\alpha c}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{m g}{k T} \right)$$

Cette équation ne peut pas être résolue simplement. Cependant, en se limitant à l'équilibre entre la force induite par le gradient de température et la diffusion moléculaire, le fractionnement thermique à l'équilibre peut être écrit de la façon suivante :

$$\delta_{\text{therm}} = \left( \frac{R}{R_0} - 1 \right) 1000 = \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_T} - 1 \right] \cdot 1000 \cong \alpha_T \cdot \left( \frac{\Delta T}{T_0} \right) 1000$$

où  $R$  et  $R_0$  représentent les rapports isotopiques aux températures  $T$  et  $T_0$  et  $\alpha_T$  est le coefficient de diffusion thermique dépendant de façon complexe de la température. L'illustration de la figure 1.3 montre effectivement cet effet thermique dans les 30 mètres supérieurs du névé. Les prélèvements ont été faits en été. Par conséquent, la température de surface était plus élevée que la température à 15 m de profondeur correspondant à la moyenne annuelle et les isotopes les plus lourds sont concentrés vers cette température plus froide.

Cette description de la diffusion des gaz dans un gradient de température est effectuée ici de façon macroscopique mais repose sur une base de physique statistique très développée, la théorie cinétique des gaz, et a de nombreuses autres applications (séparation des gaz, compréhension de phénomènes naturels dans les nébuleuses,...). Une description phénoménologique simple est difficile. En effet, la viscosité, la conductivité thermique ou la diffusion ordinaire peuvent s'exprimer simplement car ils dépendent de la probabilité de collision entre molécules. En revanche, la diffusion thermique des gaz est un effet du second

ordre dépendant de la nature des collisions. Cependant, la détermination du facteur de diffusion thermique,  $\alpha_T$ , peut être envisagée par la théorie cinétique des gaz.

La théorie cinétique des gaz appliquée à la diffusion thermique des gaz de Chapman-Enskog [Enskog, 1917 ; Chapman et Dootson, 1917] part de l'équation de physique statistique de Boltzmann obtenue en 1872 décrivant l'évolution de la fonction de distribution des vitesses avec le temps et la position liée aux collisions moléculaires. Plus simplement, elle peut être appliquée à l'évolution des flux de gaz dans un mélange binaire (gaz 1 et gaz 2 correspondant à un mélange de deux isotopes) non uniforme avec gradient de température :

$$j_1 = -n \cdot D_{12} \cdot (\text{grad } X_1 + \alpha_T \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot \text{grad}(\ln T))$$

$$j_2 = -n \cdot D_{12} \cdot (\text{grad } X_2 + \alpha_T \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot \text{grad}(\ln T))$$

où  $j_1$  et  $j_2$  sont les flux de molécules (molécules.cm<sup>2</sup>.s) tels que  $j_1 + j_2 = 0$ ,  $n$  est la densité totale de molécules par cm<sup>3</sup>,  $X_1$  et  $X_2$  sont les fractions molaires des composants ( $X_1 + X_2 = 1$ ),  $D_{12}$  est le coefficient de diffusion ordinaire,  $T$  la température et  $\alpha_T$  le facteur de diffusion thermique présenté. La seule inconnue est  $\alpha_T$ .

La méthode de Chapman-Enskog pour trouver  $\alpha_T$  est d'ajouter une perturbation dépendant des gradients de température et de pression et de résoudre l'équation liée à la perturbation. Les coefficients liés à cette équation de perturbation sont finalement exprimés sous forme d'intégrales sur des variables décrivant les natures des collisions entre molécules. Ces intégrations sont impossibles à résoudre analytiquement même pour un système binaire. Mason et al. [1966] présentent les différentes méthodes d'approximation pour approcher le calcul des coefficients de fractionnement thermique pour les différents cas limites. Dans le cas d'un mélange isotopique, les masses des molécules ainsi que les types d'interactions moléculaires sont proches les uns des autres. Grew and Ibbs [1952] ont montré que pour de petites différences de masses relatives, le facteur de diffusion thermique,  $\alpha_T$ , est faiblement dépendant de la composition. Cependant, le calcul du coefficient de fractionnement thermique reste dépendant du modèle de force intermoléculaire utilisé, de la pression et de la température [Leuenberger et Lang, 1999].

Au vu des considérations ci-dessus, une approche empirique de la détermination du facteur de diffusion thermique est une solution acceptable. Les années 1950-1960 ont vu la publication de nombreuses valeurs expérimentales de facteurs de diffusion thermique pour différents mélanges (voir Mason et al., [1966]). Dans la suite de ces études, Grachev et Severinghaus [2003a , 2003b] ont mené une série d'expériences pour déterminer la sensibilité

## Chapitre I : Analyse des isotopes de l'air piégé dans les glaces polaires

du facteur de diffusion thermique des mélanges  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  et  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  dans l'air à la température pour les applications de paléoclimatologie. Reprenant les schémas des dispositifs expérimentaux des années 1960, ils ont construit un assemblage de deux ballons reliés par un tube et ont plongé cet assemblage dans un gradient de température variable (à température moyenne également variable). Avant l'expérience, le même air (composition atmosphérique) est introduit dans l'ensemble [ballons+tube] et Grachev et Severinghaus laissent diffuser le gaz 30 à 60 minutes dans des gradients de température et à des températures moyennes proches de ceux observés dans les sites polaires. L'analyse isotopique est ensuite effectuée pour chaque ballon. Au final, Grachev et Severinghaus ont déterminé les relations suivantes pour les facteurs de diffusion thermique de l'azote et de l'argon :

Azote ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) dans l'air à composition atmosphérique :  $\alpha_N \cdot 1000 = 8,656 - 1232/T_K$

Argon ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ) dans l'air à composition atmosphérique :  $\alpha_{Ar} \cdot 1000 = 26,08 - 3952/T_K$

$T_K$  est la température effective moyenne définie comme  $T_K = T_1 \cdot T_2 / (T_1 - T_2) \cdot \ln(T_1/T_2)$  où  $T_1$  est la température la plus élevée du gradient et  $T_2$  la plus froide. Cette dépendance de  $\alpha_T$  à la température a été effectuée sur la gamme de  $-60$  à  $-10^\circ\text{C}$ . La connaissance de  $\alpha_T$  est un prérequis nécessaire aux études de paléothermométrie à partir de l'air piégé dans la glace.

L'application du fractionnement thermique pour quantifier les variations rapides de température est directe. Lors d'un réchauffement rapide de température en surface de la calotte de glace, à cause du seul fractionnement thermique, les isotopes les plus lourds ( $^{15}\text{N}$  et  $^{40}\text{Ar}$ ) vont migrer vers l'extrémité froide, c'est-à-dire le bas du névé. La diffusion des gaz étant 10 fois plus rapide que la diffusion de la chaleur dans le névé, cet enrichissement en isotopes lourds dure quelques centaines d'années avant que la température ne s'homogénéise. L'augmentation rapide de température de surface s'accompagne donc d'une anomalie positive en  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'air piégé à la base du névé. La variation de température indiquée par les isotopes de l'air est par conséquent enregistrée au même niveau que les variations de teneurs en méthane (sur une échelle de temps des gaz) alors que la variation de température enregistrée par les isotopes de la glace se situe en surface.

Pour la quantification précise des variations de température en surface, l'équation décrivant le fractionnement thermique indique que l'accès au gradient transitoire de température dans le névé,  $\Delta T$  est direct à condition d'isoler le signal thermique du signal total. Dans ce but, il est intéressant de combiner les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$ . En effet, les

## Chapitre I : Analyse des isotopes de l'air piégé dans les glaces polaires

mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  s'expriment comme la somme d'un fractionnement gravitationnel et d'un fractionnement thermique :

$$\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}} + \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$$

$$\delta^{40}\text{Ar} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}} + \delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}}$$

Or, le fractionnement gravitationnel est dépendant de la différence de masse entre les deux isotopes. Toutes choses étant égales par ailleurs, le  $\delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}}$  est égal à 4 fois le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$ . La combinaison des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  permet d'isoler un signal purement thermique, appelé  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}} - 4 \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}} = \delta^{40}\text{Ar} - 4 \cdot \delta^{15}\text{N}$$

L'obtention du gradient de température dans le névé via les valeurs des coefficients de fractionnement thermique  $\alpha_{\text{N}}$  et  $\alpha_{\text{Ar}}$  est alors directe:

$$\Delta T = \delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} / (\alpha_{\text{Ar}} - 4 \cdot \alpha_{\text{N}})$$

Cependant  $\Delta T$  est seulement le gradient transitoire de température dans le névé et n'est pas identique à la variation de température en surface à cause de la diffusion de la chaleur :  $\Delta T$  est inférieur à la variation de température en surface. Pour remonter à la variation de température en surface, il faut inverser le gradient de température,  $\Delta T$ , en tenant compte de la structure du névé (épaisseur, coefficient de diffusion thermique). L'utilisation d'un modèle de névé est nécessaire.

### d) La modélisation du névé.

Avant d'être appliquée à la quantification des variations rapides de température, la modélisation du névé a permis de mettre sur une même échelle d'âge l'évolution des isotopes de l'eau comme marqueurs de la température locale et les teneurs en gaz à effet de serre dans l'air piégé dans la glace. En effet, la différence d'âge à chaque profondeur entre ces deux paramètres, le  $\Delta_{\text{age}}$ , dépend de la dynamique du névé (essentiellement l'épaisseur de la zone de diffusion).

Le premier modèle est développé par Herron et Langway [1980] qui relie de façon empirique le taux de densification à la densité de surface, à la température et à l'accumulation. Ce modèle statique permet d'étudier des périodes climatiques stables mais n'intègre pas les variations rapides de température et de taux d'accumulation.

Pimienta [1987] a développé un second modèle repris par Barnola et al. [1991] qui permet des simulations transitoires et donc d'intégrer la réponse aux modifications climatiques. Ce modèle reprend dans la partie haute du névé (densité < 0,55) les équations de Herron et Langway [1980] en accord avec les données expérimentales obtenues sur différents névés actuels. Pour la partie la plus basse du névé, Pimienta et Barnola et al. ont une approche plus physique de la déformation plastique et regroupent l'influence de la température et du taux d'accumulation sous forme d'une pression effective (différence entre la pression exercée par le poids au-dessus de la bulle et de la pression de l'air dans la bulle). Arnaud et al. [2000] ont repris le modèle en incluant les processus physiques décrits par les études des matériaux lors de la densification et de la déformation plastique (modèle géométrique de Arzt [1982] déjà utilisé par Alley [1987] sur le névé).

Plus récemment, Goujon et al. [2003] ont ajouté la diffusion de la chaleur dans le névé et la calotte de glace. La variation saisonnière n'est pas modélisée comme dans les études d'inversion du profil de température dans le trou de forage. Elle n'influe pas sur nos résultats car son influence est limitée aux 15 premiers mètres en haut du névé pour la répartition des isotopes (une modélisation de la répartition des isotopes avec ou sans variation saisonnière ne modifie pas la composition isotopique à la base du névé, quand l'air est isolé par fermeture des pores). En plus de déterminer la profondeur de fermeture des pores et le  $\Delta$ age, ce modèle, développé par étapes successives au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) de Grenoble, permet maintenant de reconstituer les gradients verticaux de température pour l'actuel et le passé. C'est ce modèle que nous allons utiliser par la suite. En effet, comme il permet de simuler les gradients transitoires dans le névé, nous l'utiliserons avec différents forçages en température de surface pour reproduire le gradient transitoire  $\Delta T$  déduit du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . Ces études de sensibilité pour obtenir le meilleur accord entre données et sorties du modèle constituent une étape préliminaire à une véritable inversion du modèle qui sera par la suite nécessaire.

Parallèlement à ces études, Schwander et al. [1997] à l'Université de Berne, ont repris le modèle de densification de Barnola et al. [1991] en y ajoutant la diffusion de la chaleur dans le but de réduire l'incertitude sur la détermination du  $\Delta$ age. La principale différence entre les modèles de Goujon et al. [2003] et Schwander et al. [1997] est que ce dernier est basé sur des lois empiriques pour la densification du névé alors que Goujon et al. [2003] ont intégré une modélisation plus physique [Arnaud et al., 2000]. Pour les applications au névé polaire, le modèle de Goujon et al. [2003] calcule des profondeurs de fermeture des pores moins

importantes en période glaciaire que le modèle de Schwander et al. [1997] ce qui est en meilleur accord avec les données au Groenland et en moins grand désaccord en Antarctique.

En ce qui concerne l'estimation du  $\Delta_{age}$ , à cause des incertitudes sur la détermination de la profondeur de fermeture des pores, l'erreur associée est de l'ordre de 10% (100 ans au Groenland en période glaciaire, 1000 ans en Antarctique) ce qui est trop important pour une étude précise de la relation entre gaz à effet de serre et température. La méthode de mesure isotopique de l'air piégé dans la glace permet d'avoir une estimation des déphasages à une résolution plus fine (celle de l'échantillonnage, de 10 à 50 ans selon les périodes étudiées au Groenland).

### 5) Revue des études déjà menées.

Les études pionnières ont été menées par Jeff Severinghaus et ses collègues [1998, 1999] sur la déglaciation au Groenland (forage de GISP2). Ils ont effectué des mesures précises de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et de méthane sur la séquence du Bølling-Allerød et Younger Dryas (-14 600 à -11 000 ans). La figure 1.4.a montre effectivement les anomalies positives pour le  $\delta^{15}\text{N}$  associées aux deux réchauffements (Bølling-Allerød et fin du Younger Dryas) indiqués sur le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  et de méthane sur une même échelle d'âge (Figure 1.4.b) donnent directement accès au déphasage entre l'augmentation de température ( $\delta^{15}\text{N}$ ) et l'augmentation de méthane : l'augmentation de température dans le nord précède l'augmentation de méthane de 20 ans. En outre, la combinaison des signaux  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  (Figure 1.4.b) a permis d'isoler le signal thermique du signal total et donc de déterminer le gradient de température dans le névé pendant le Bølling-Allerød. Lors de la publication de ces résultats, la détermination précise des facteurs de diffusion thermique  $\alpha_T$  n'avait pas encore été effectuée. C'est pourquoi, Severinghaus et al. [2003] ont repris ces mesures avec l'estimation précise des facteurs de diffusion thermique pour l'azote et pour l'argon. L'inversion de température est effectuée à l'aide d'un modèle simple de névé à profondeur constante [Alley, 1987] et forcé par une variation de température sous la forme d'une fonction échelon d'amplitude ajustable. L'estimation de l'amplitude du changement de température est de  $11 \pm 3^\circ\text{C}$  pour le Bølling-Allerød. La relation spatiale entre isotopes de l'eau et température sous-estime d'un facteur 1.6 les variations de température.



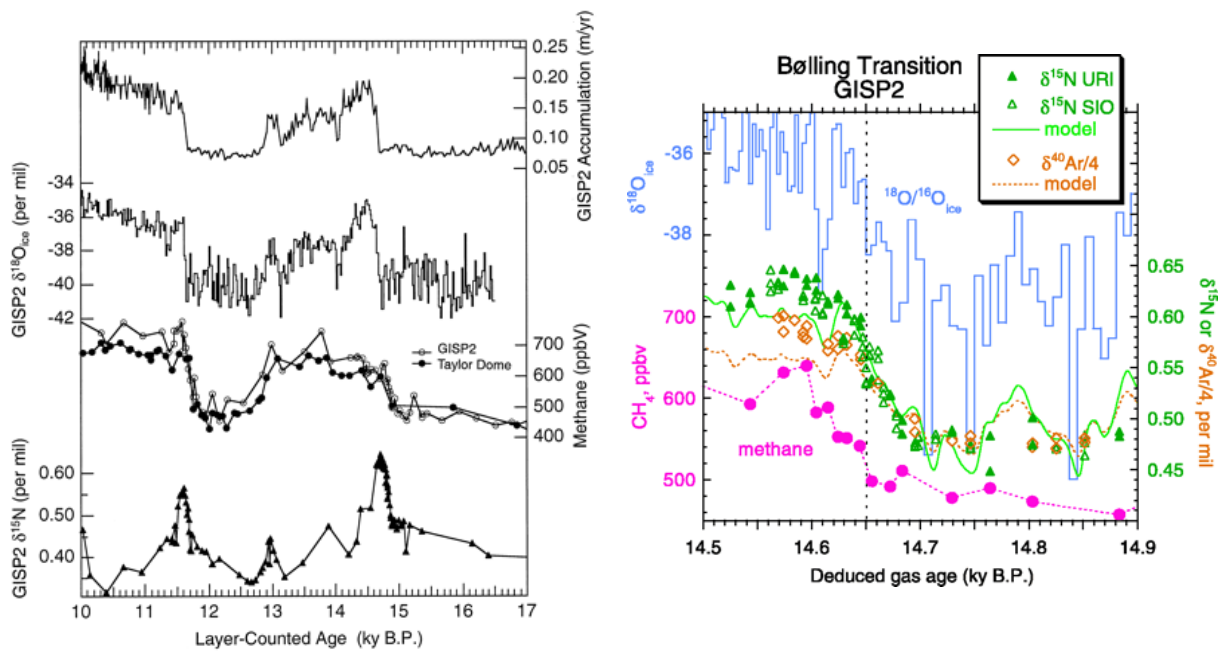


Figure 1.3.a (extraite de [Severinghaus et Brook, 1999]) : variation de  $\delta^{18}O_{ice}$  en haut et  $\delta^{15}N$  en bas sur une échelle d'âge commune.

Figure 1.3.b (extraite de [Severinghaus et Brook, 1999]) : évolution sur une même échelle de temps du  $\delta^{18}O_{ice}$  (haut),  $\delta^{15}N$  et  $\delta^{40}Ar$  (milieu) et méthane (bas).

Lang et al. [1999] et Leuenberger et al. [1999] ont utilisé la mesure du  $\delta^{15}N$  seul pour reconstruire les variations rapides de température sur l'événement de DO 19 (-70 000 ans) et le refroidissement rapide à -8200 ans. Pour déterminer les variations de température associées, ils utilisent le modèle de densification de Schwander et al. [1997] de deux façons. La première approche vise à reproduire avec le modèle, forcé par différents scénarios de température et de taux d'accumulation, le  $\Delta$ age entre augmentation de la température dans la glace (mesurée par le  $\delta^{18}O_{ice}$ ) et dans l'air piégé (mesurée par le  $\delta^{15}N$ ). La seconde approche consiste à modéliser correctement l'amplitude du signal  $\delta^{15}N$  en incluant les équations de fractionnements gravitationnel et thermique dans le modèle. Les deux approches doivent converger. Lang et al. [1999] trouvent ainsi une variation de température de +16°C pour l'événement 19 et Leuenberger et al. [1999] concluent à un refroidissement de 7,4°C pendant l'événement froid il y a 8200 ans. Encore une fois, ces résultats montrent que la relation spatiale isotopes de l'eau/température sous-estime largement les variations de température dans le passé (facteur 1,6).

Les deux méthodes détaillées ci-dessus présentent quelques imperfections. L'approche de Lang et al. [1999] et de Leuenberger et al. [1999] ne permet pas de séparer le signal thermique du signal gravitationnel. Par conséquent, il est nécessaire de faire des hypothèses sur l'évolution du taux d'accumulation pendant l'événement rapide. En effet, le taux d'accumulation varie lors d'un événement rapide et influe sur la profondeur du névé et donc sur le signal gravitationnel (variation de l'ordre de 20%). Or, la variation de taux d'accumulation est mal contrainte pour la dernière période glaciaire (incertitude d'un facteur deux, [Wagner et al., 2001]). L'incertitude associée à la variation de température déterminée par Lang et al. [1999] et Leuenberger et al. [1999] est donc significative comparée à ce qui peut être obtenu en isolant le seul signal thermique.

La méthode initiée par Severinghaus et Brook [1999] permet en revanche d'isoler le signal thermique du signal gravitationnel et à l'aide du modèle simple de névé, d'inverser le gradient de température transitoire mesuré dans le névé pour avoir accès à la variation de température en surface. Cependant, le modèle de névé utilisé est très simpliste avec une épaisseur constante alors que lors d'un événement de Dansgaard-Oeschger, le névé au centre du Groenland semble passer de 70 à 90 mètres d'épaisseur sous l'effet de l'augmentation du taux d'accumulation (d'après les modèles de névé dynamiques, [Schwander et al., 1997 ; Goujon et al., 2003]). De plus, le forçage en température utilisé par Severinghaus et Brook est une fonction échelon alors que l'augmentation de température peut se produire en une centaine d'années [Johnsen et al., 1997]. De nombreuses améliorations doivent être apportées à la méthode de paleothermométrie à partir de l'analyse isotopique de l'air piégé dans la glace. Ceci fera l'objet du chapitre IV de cette thèse.

A côté des études menées sur le Groenland, Nicolas Caillon, au cours de sa thèse de doctorat [Caillon, 2001], a utilisé pour la première fois la mesure isotopique de l'azote et de l'argon pour des transitions climatiques en Antarctique, sur le forage de Vostok. Les variations de température indiquées par la composition isotopique de la glace sont très lentes en Antarctique, plus lentes que le temps de diffusion de la température dans le névé. Par conséquent, la méthode exposée plus haut est mal adaptée car le fractionnement thermique transitoire dans le névé dû à une variation rapide de température en surface est inexistant. Cependant, le signal dû au fractionnement gravitationnel est significatif. En effet, à cause des différences de température entre périodes froide et chaude, les modèles de densification du névé [Schwander et al., 1997; Arnaud et al., 2000; Barnola et al., 1991] prédisent un névé plus épais en période froide qu'en période chaude (en accord avec les données actuelles de névés,

chapitre III). Le signal  $\delta^{15}\text{N}$  ou  $\delta^{40}\text{Ar}$  dû à l'effet gravitationnel est, en effet, plus grand en période froide au Groenland [Schwander et al., 1997].

Nicolas Caillon a mené une première étude lors de la transition 5d/5c à Vostok (-108 000 ans) montrant une diminution du signal  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  associé à ce réchauffement. Il a pu conclure à une estimation précise de la différence de profondeur,  $\Delta\text{prof}$ , de 63 m, associée, via un modèle de densification de la glace à la différence d'âge correspondante,  $\Delta\text{age}$  de 5350 ans, entre l'augmentation de température mesurée dans la glace ( $\delta\text{D}$ ) et dans le gaz ( $\delta^{15}\text{N}$  ou  $\delta^{40}\text{Ar}$ ). De plus, il a montré que cette estimation de  $\Delta\text{prof}$  était en accord avec les estimations du modèle de densification d'Arnaud et al. [2000] avec un forçage en température de surface relié au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  par la relation spatiale à 20% près. Enfin, les mesures de méthane effectuées sur cette même carotte montrent une augmentation 2000 ans après l'augmentation en température [Caillon et al., 2003b]. Le méthane reflète les variations de température de l'hémisphère nord [Chappellaz et al., 1993]. Cette étude conclut qu'à cette période, l'augmentation de température en Antarctique précède de 2000 ans l'augmentation de température en Atlantique Nord.

Une autre étude menée sur la transition III (-240 000 ans) présente un signal  $\delta^{40}\text{Ar}$  associé au réchauffement surprenant [Caillon et al., 2003a]: le signal augmente alors qu'on attend une diminution de l'effet gravitationnel. Gabrielle Dreyfus, dans le cadre de son stage de DEA [2003], a effectué des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  sur la dernière transition glaciaire interglaciaire à Dôme C. Elle montre aussi une évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  opposée à celle suggérée par les modèles de névé (augmentation au lieu d'une diminution).

Ces évolutions surprenantes des signaux  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  en Antarctique de l'Est par rapport au comportement au Groenland sont probablement à relier à des différences de taux d'accumulation et de températures entre les différents sites. En effet, il n'existe aucun équivalent actuel au site de Vostok ou de Dôme C en période glaciaire (température inférieure à  $-60^\circ\text{C}$  et taux d'accumulation de l'ordre de 1,7 cm d'équivalent en glace par an). Par conséquent, les relations empiriques décrivant la physique du névé (densification, profondeur de fermeture des pores) ne peuvent peut-être pas être extrapolées à ces périodes glaciaires. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à un site aux conditions de surface intermédiaires en Antarctique, Kohnen Station sur le plateau de Dronning Maud Land, pour une transition climatique lente, l'entrée en glaciation.

## 6) Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ : calotte de glace, biosphère.

La mesure des isotopes de l'azote et de l'argon dans l'air permet de déduire un signal de température. En parallèle, le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'oxygène atmosphérique ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) est un signal complexe qui traduit d'une part l'extension des calottes de glace et d'autre part la réponse globale de la biosphère marine et terrestre aux changements climatiques. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est un signal purement atmosphérique; il doit donc être corrigé des effets de fractionnement dans le névé (figure 1.3). Il est défini par :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{total}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{grav}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{therm}}.$$

L'amplitude des signaux gravitationnel et thermique pour le  $\delta^{18}\text{O}$  est déduit des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  menées en parallèle. La différence de masse entre les isotopes considérés est double pour l'oxygène ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) par rapport à l'azote ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) ce qui conduit à un signal gravitationnel :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{grav}} = 2 \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}.$$

Pour le signal thermique :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{therm}} = \alpha_T(\text{O}_2) / \alpha_T(\text{N}_2) \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}}.$$

Le facteur de diffusion thermique,  $\alpha_T$  de l'oxygène dans l'air n'a pas été déterminé empiriquement comme l'ont été ceux de l'azote et de l'argon. Il peut cependant être estimé par des mesures isotopiques de l'air dans le névé (chapitre III). Le signal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , corrigé des effets de diffusion dans le névé, est un signal global dans l'atmosphère. En effet, son temps de résidence est de 1000 à 2000 ans, i.e. largement supérieur au temps de mélange interhémisphérique (1 an). Par conséquent, les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont les mêmes à un moment donné tout autour du globe. Il est possible d'utiliser ce paramètre pour corrélérer les enregistrements climatiques de différentes carottes de glace au même titre que le méthane [Bender et al., 1999].

Le signal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  corrigé des effets de diffusion dans le névé reflète en réalité deux aspects de l'environnement. D'une part, les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan reliées au volume des glaces se répercutent sur le signal  $\delta^{18}\text{O}$  de l' $\text{O}_2$  atmosphérique par l'intermédiaire des processus de photosynthèse. En effet, le signal  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan mondial a évolué dans le passé avec l'extension des calottes de glace : pendant les périodes froides, l'eau était stockée de façon importante dans les calottes de glace (le niveau des mers était environ 120 mètres plus bas que l'actuel pendant le dernier maximum glaciaire [Chappell et al., 1996 et références incluses]). A cause du processus de distillation qui affecte la répartition isotopique des

précipitations des basses vers les hautes latitudes, les calottes de glace polaires stockent de l'eau appauvrie en isotopes lourds et le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan est plus important en période de forte extension des glaces. Ce signal est transmis au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et résulte en une valeur de 1,2‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en période glaciaire alors qu'il est actuellement de 0‰ (notre standard de mesure est l'air atmosphérique sec). D'autre part, une partie des variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  correspond à l'évolution de la biosphère d'une façon complexe (photosynthèse, respiration). Pour isoler cette partie, il suffit de soustraire le  $\delta^{18}\text{O}$  marin du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . L'enrichissement du  $^{18}\text{O}$  de l'oxygène atmosphérique par rapport à l'eau océanique est alors défini comme l'effet Dole [Dole, 1935 ; Dole et al., 1954]:

$$\text{Effet Dole} = \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$$

La valeur actuelle du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$  est celle de l'océan moderne, le SMOW par définition. Par conséquent, l'effet Dole actuel est de 23,5‰. Il provient essentiellement de la composition isotopique de l'oxygène produit par la photosynthèse marine et terrestre ainsi que des processus de respiration qui consomment préférentiellement les isotopes légers.

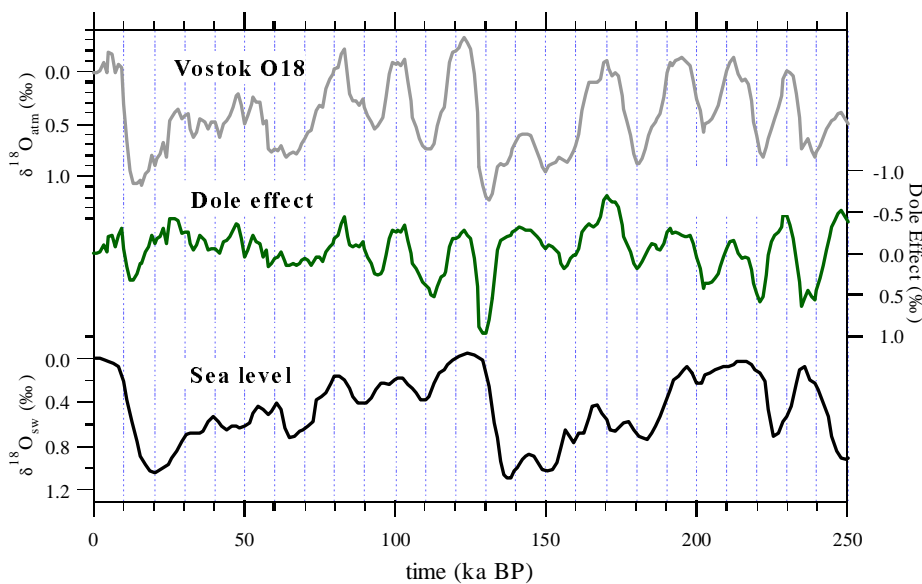


Figure 1.4 [Jouzel et al., 2002]:

- a- Variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur les 250 000 dernières années clairement modulées par l'insolation à 65°N en été
- b- Variations de l'effet Dole ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$ ). Le maximum abrupt à -130 000 ans est probablement lié à un décalage dans les datations de la carotte de glace et des sédiments marins.
- c- Variations du niveau de la mer indiquées par les variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$ .

Pour calculer les variations passées de l'effet Dole, il faut combiner un enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  obtenu à partir de l'analyse isotopique de l'air piégé dans une carotte de glace et un enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$  venant de l'analyse isotopique des foraminifères benthiques d'une carotte marine (Figure 1.4). Ces carottes sont datées indépendamment et le calcul correct de l'effet Dole nécessite de mettre en phase les deux enregistrements. Des incertitudes sur la datation entraînent des incertitudes sur les variations d'effet Dole [Bender et al., 1994a ; Malaizé et al., 1999 ; Jouzel et al., 2002].

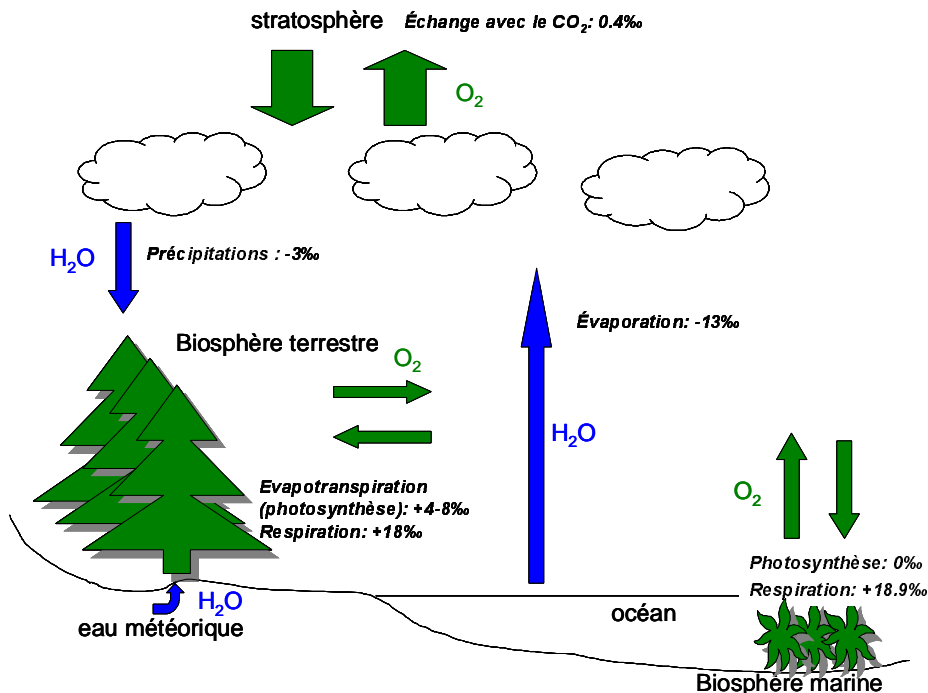


Figure 1.5: Schéma représentant les flux d'oxygène dans le cycle de l'eau et de la biosphère ainsi que les principaux fractionnements associés permettant d'illustrer l'effet Dole comme  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{O}_2$  atmosphérique)- $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  océanique).

L'effet Dole au cours des derniers cycles climatiques [Malaizé, 1998 ; Malaizé et al., 1999 ; Bender et al., 1994a, 1999, Jouzel et al., 2002] a varié de  $\pm 0.5\text{‰}$  autour de la valeur moyenne (Figure 1.4), ce qui est peu en regard des énormes variations de la biosphère terrestre indiquées par différents enregistrements continentaux entre les différentes périodes froides et sèches d'une part et chaudes et humides d'autre part [Sanchez-Goñi et al., 1999 ; Genty et al., 2003]. De plus, une analyse spectrale de l'effet Dole [Bender et al., 1994a ; Malaizé et al., 1999] a montré une fréquence privilégiée de 22 000 ans avec un minimum d'effet Dole au moment où l'insolation d'été est maximale dans les tropiques (20°N). Des études détaillées des processus biosphériques sont par conséquent nécessaires pour

comprendre les variations d'effet Dole et, en retour, pouvoir quantifier les variations globales de la biosphère à partir des mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

La figure 1.5 présente une vue schématique des processus de fractionnements pour l'oxygène dans le cycle de l'eau et de la biosphère. Pour passer de l'oxygène dans la molécule d'eau à l'oxygène dans la molécule de dioxygène atmosphérique, le seul processus est la photosynthèse. Différentes études [Guy et al., 1993 ; Yakir et al., 1994] ont montré que l'oxygène produit avait la même composition isotopique que l'eau consommée. Par conséquent, la photosynthèse en milieu marin ne se traduit par aucun enrichissement en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  par rapport au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$ . En revanche, pour la photosynthèse terrestre, l'eau consommée est l'eau des feuilles. La composition isotopique de l'eau qui arrive dans les feuilles comme dans le reste de la plante depuis le sol via les racines est égale à celle des précipitations [Bariac et al., 1994], qui est différente de la composition isotopique de l'océan à cause des processus d'évaporation et de condensation dans le cycle de l'eau. Avant la photosynthèse, à cause des processus d'évapotranspiration [Craig et Gordon, 1965 ; Dongmann, 1974 ; Gillon and Yakir, 2001 ; Yakir et al., 1994], l'eau des feuilles est enrichie en isotopes lourds (de 4 à 8‰) par rapport à l'eau du sol où elles poussent. Les processus d'évapotranspiration ont lieu aux alentours des stomates et dépendent de l'humidité ambiante pendant la photosynthèse (le fractionnement sera d'autant plus faible que l'air sera humide).

En plus de la photosynthèse, d'autres processus modifient la composition isotopique de l'oxygène atmosphérique. Lors de la respiration, les plantes absorbent préférentiellement les isotopes les plus légers [Guy et al., 1989 ; Lane and Dole, 1956 ; Robinson et al., 1992]. Classiquement, les études sur l'effet Dole [Bender et al., 1994a ; Malaizé et al., 1999] prennent une valeur de 18‰ pour le fractionnement associé à la respiration terrestre et 18,9‰ pour la respiration en milieu marin (combinant la respiration dans la zone euphotique et plus en profondeur). Cette valeur intègre les différents processus de respiration (photorespiration, « respiration sombre » ou respiration mitochondriale, réaction de Mehler, ...). Pour le milieu terrestre, des études menées sur la respiration et la diffusion de l'oxygène dans les sols [Angert et al., 2001 ; Angert et al., 2003] montrent cependant que la valeur de 18‰ peut être largement surestimée. Enfin, la réaction de Mehler associée au mécanisme global de photosynthèse consomme de l'oxygène comme accepteur d'électrons pour reformer de l'eau. Guy et al. [1992] donnent une valeur de 15,1‰ pour cette réaction.

D'autres processus sont impliqués dans l'enrichissement du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  par rapport au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$ . Il s'agit d'abord de l'échange entre  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  activé par les processus

photochimiques dans la stratosphère. Bender et al. [1994a] indique que cet effet est responsable d'une diminution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  de 0,4‰ avec une grande incertitude associée. De plus, le mélange dans la zone aphotique de l'océan et l'équilibre isotopique entre l' $\text{O}_2$  dans l'air et l' $\text{O}_2$  dissous dans l'océan influent le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  [Bender et al. 1994a].

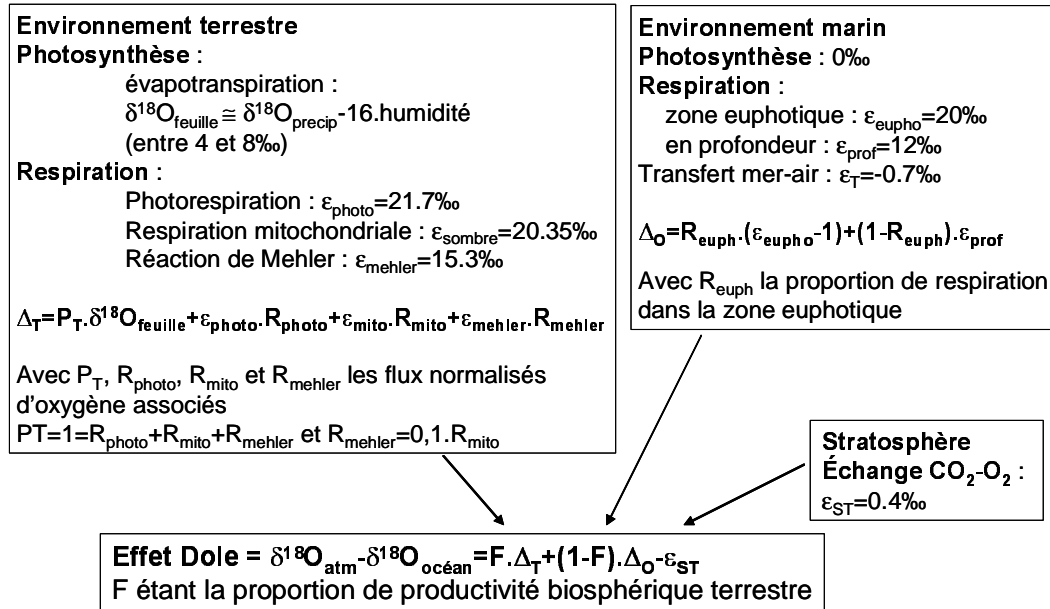


Figure 1.6 : Schéma simplifié inspiré de Bender et al. [1994a] et Hoffmann et al. [2003] présentant les différentes contributions à l'effet Dole.

Le schéma 1.6 résume tous ces processus et exprime l'effet Dole en une équation globale. Il permet de comprendre pourquoi les grandes variations de productivité globale n'ont pas de grande influence sur l'effet Dole. En effet, si nous prenons l'exemple de la productivité terrestre, son augmentation est généralement due à des précipitations plus abondantes, i.e. une humidité accrue, ce qui diminue aussi le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{feuille}}$ . Par conséquent, l'effet Dole associé varie peu à cause de ces deux effets qui se compensent.

Il résulte de tous ces processus et des énormes incertitudes associées que l'effet Dole est un signal difficile à exploiter. Les incertitudes sont telles que des calculs d'effet Dole actuel prenant en compte les différents flux d'oxygène ainsi que les fractionnements associés ne permettent pas de reproduire sa valeur. Bender et al. [1994a] l'estiment à 20.8‰ au lieu des 23.5‰ mesurés. Hoffmann et al. [2003] ont réévalué l'effet Dole actuel en utilisant des modèles atmosphériques de circulation générale incluant les isotopes de l'eau (GISS et ECHAM), des modèles de végétation terrestre globale (SLAVE, SILVAN) et un modèle d'océan (HAMOCC3.1). Ils combinent le cycle de l'eau décrivant les isotopes dans les



précipitations utilisées par la biosphère (modèles atmosphériques) avec le cycle de l'oxygène terrestre et marin (modèles de végétation et d'océan) et associent les coefficients de fractionnement détaillés ci-dessus à chaque étape. Ils réussissent ainsi à obtenir une estimation de l'effet Dole actuel de 22,4 à 23,3‰ ce qui est proche de celle mesurée. La différence majeure avec l'estimation de Bender et al. [1994a] vient de la productivité océanique moins importante en proportion pour Hoffmann et al. [2003] que pour Bender et al. [1994a]. L'étude d'Hoffmann et al. [2003] peut ensuite être étendue au calcul de l'effet Dole passé et à la comparaison avec les mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  effectuées dans les bulles d'air piégé dans la glace. L'estimation pour le dernier maximum glaciaire est en accord avec les données [Hoffmann et al., 2003]. Pour les périodes transitoires, la végétation ne peut pas encore être modélisée rendant impossible l'application d'une telle méthode.

Une solution complémentaire pour contraindre les flux passés d'oxygène et la productivité de la biosphère est d'ajouter un autre marqueur pour l'oxygène, le  $\delta^{17}\text{O}$ . En effet, le fractionnement de l'oxygène dans la stratosphère ne dépend pas de la masse; par conséquent, le rapport de  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  sur  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  est de 1,7 pour les processus stratosphériques alors qu'il est proche de 0,52 pour les processus biosphériques. La mesure de  $\delta^{17}\text{O}$  dans l'air permet par conséquent de contraindre la productivité biosphérique [Luz et al., 1999 ; Blunier et al., 2002] et de reconsidérer les calculs d'effet Dole.

Dans le cadre de cette thèse, nous ne disposons pas de mesures de  $\delta^{17}\text{O}$  dans l'air piégé dans la glace pour tenter de séparer le signal stratosphérique du signal biosphérique. Nous ferons l'hypothèse d'un fractionnement stratosphérique constant. Ne disposant pas non plus du temps nécessaire pour effectuer des simulations avec des modèles de végétation, nous nous contenterons d'hypothèses sur les variations de la biosphère en accord avec les ordres de grandeur des variations obtenues. En revanche, les séries de mesures présentées dans cette thèse sur les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont certainement les plus fines obtenues (50 ans de résolution temporelle) avec une précision analytique améliorée d'un facteur 2 par rapport aux séries publiées précédemment [Bender et al., 1999 ; Malaizé et al., 1999]. De telles informations sont donc primordiales pour répondre à des questions simples sur l'évolution du niveau de la mer et de la biosphère globale : les changements climatiques rapides lors de la dernière période glaciaire sont-ils associés à une variation de niveau de la mer ou de la biosphère ? Certaines séries marines [Chapman et Shackleton, 1999 ; Chappell, 2002 ; Siddall et al., 2003] suggèrent en effet que des variations de 10 à 40 m de niveau marin pourraient être associées à ces événements rapides. Si des variations de 2 à 10 m semblent raisonnables

du point de vue des mécanismes climatiques avec une déstabilisation d'une partie des calottes groenlandaise (équivalent à 6 m de niveau marin), fennoscandienne (équivalent à 8 m de niveau marin), islandaise et laurentienne (équivalent à 90 m de niveau marin au dernier maximum glaciaire), il est beaucoup plus difficile d'expliquer des variations de 40 m de niveau marin.

Malgré les incertitudes sur les rôles respectifs du niveau de la mer et de la biosphère dans les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , ce paramètre reste un outil performant, complémentaire du méthane (temps de résidence de 7 à 10 ans) pour la corrélation et la datation des carottes de glaces. De plus, les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  enregistrées dans les carottes de glace de Vostok et de GISP2 [Sowers et al., 1993 ; Jouzel et al., 1996 ; Malaizé et al., 1999] peuvent être reliées en partie à l'enregistrement marin du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$  (la part du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  liée au volume des glaces). Une telle composante explique que les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  semblent modulées par l'insolation d'été aux hautes latitudes [Petit et al., 1999] et ce paramètre peut être utilisé comme outil de datation.



## CHAPITRE II

### Du site de forage aux analyses en laboratoire

#### 1) Introduction

Le chapitre précédent a détaillé l'état de l'art pour l'analyse isotopique de l'air piégé dans la glace. Cette méthode, basée sur l'utilisation conjointe des isotopes de l'azote et de l'argon est relativement récente et les développements analytiques sont encore en cours pour permettre d'améliorer la précision sur la détermination des températures passées et pour mieux contraindre les processus de piégeage de l'air dans la glace au fond du névé. Lors de son doctorat, Nicolas Caillon avait importé la méthode utilisée par Jeff Severinghaus au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement permettant de mesurer avec une grande précision les isotopes de l'azote et de l'argon et ainsi contraindre l'amplitude des variations passées de température: pour atteindre une précision de  $\pm 2,5^\circ\text{C}$ , les précisions doivent être de l'ordre de 0.005‰ et 0.020‰ respectivement pour  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Nous avons repris ici la méthode d'extraction de l'air de la glace et de mesure par spectrométrie de masse pour  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Cette méthode a été ensuite adaptée pour permettre l'analyse isotopique à haute précision de l'oxygène de l'air.

En outre, les études menées sur le névé et présentées dans le chapitre III suggèrent que des processus de fractionnement lors de la fermeture des pores affectent les mesures isotopiques de l'oxygène. Le dioxygène, de taille moléculaire plus faible que le diazote, serait préférentiellement expulsé des bulles d'air en formation à la base du névé lors de la fermeture des pores (processus d'effusion). De même, dans de mauvaises conditions de stockage, l'oxygène quitterait le premier l'air piégé dans la glace par des « micro-fractures » [Bender et al., 1995]. Pour quantifier ces effets, nous avons exploité la mesure élémentaire du rapport oxygène sur azote ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) et développé une méthode de spectrométrie de masse permettant de mesurer les rapports élémentaires des gaz rares.

Cependant, le travail analytique au laboratoire est la dernière étape de la longue histoire de la carotte de glace. En amont, le choix du site et le travail de logistique et de forage en région polaire sont de véritables exploits techniques et nécessitent une présence sur le terrain. C'est pourquoi, 3 mois de cette thèse ont été consacrés à une mission en Antarctique ([The EPICA Dome C 2001-02 science and drilling teams, 2002] en annexe). Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques forages étudiés lors de cette thèse avant de passer à la description des objectifs analytiques à atteindre, de la méthode utilisée et des limites à

l'utilisation de l'air piégé dans la glace. En effet, pour cette méthode, la qualité des carottes de glace, le respect de la chaîne du froid et l'analyse le plus tôt possible après le forage sont déterminants pour la précision du résultat.

## 2) Le forage

### a) La base franco-italienne de Dôme C : déroulement d'une saison d'été en Antarctique (2002-2003).

La participation à une mission de trois mois en hiver (et donc été austral) 2002-2003 au début de cette thèse sur le site de Dôme C en Antarctique de l'Est (Figure 2.1) a été l'occasion de découvrir les importants moyens mis en œuvre et l'organisation nécessaire pour mener à bien un forage et les autres activités scientifiques polaires associées.



*Figure 2.1 : Camp d'été au Dôme C (Antarctique).*

### i) La base de Dôme C et la future station Concordia.

L'accès à la base de Dôme C est le premier exploit technique. Partant de l'Australie en bateau (6 jours) ou de la Nouvelle-Zélande en avion quand le temps permet le survol de l'océan austral (6 heures), les équipes de soutien logistique et de scientifiques accèdent d'abord à une station côtière française (Dumont d'Urville) ou italienne (Terra Nova Bay). Ensuite, un Twin-Otter, un petit avion ne permettant de transporter qu'une tonne, achemine les passagers vers la base de Dôme C les jours ensoleillés alors que le matériel lourd (carburant, matériel de construction et scientifique et une bonne partie de la nourriture) est

acheminé en 10 jours par des tracteurs à chenilles depuis Dumont d'Urville lors de trois raids par saison.

C'est à cet endroit que l'Italie, la France suivies par l'Union Européenne ont choisi d'ériger la troisième base permanente à l'intérieur de l'Antarctique après Vostok et Amundsen-Scott, les bases russe et américaine. Pour le moment, l'heure est encore à la construction de la station permanente: chaque année une équipe de 10 ouvriers du bâtiment supportent des températures de  $-50^{\circ}\text{C}$  pour que la structure soit terminée et que les premiers hivernants puissent s'installer fin 2004. La base permanente est destinée à 16 personnes alors que le camp d'été, installé à 500 mètres dans des tentes peut accueillir 50 personnes. En plus des ouvriers, une équipe technique assure la vie dans le camp : chauffagiste, plombier, mécaniciens, menuisiers et cuisiniers. Enfin, des équipes scientifiques concrétisent les projets préparés en Europe. La plus importante des équipes est celle dédiée au forage, au conditionnement et à l'analyse de la glace (20 personnes). Viennent ensuite des petites équipes pour la collecte de micro-météorites, l'étude du bilan radiatif, l'observation météorologique, la mesure de champ magnétique, le projet de télescope d'observation à installer lors de la longue nuit polaire quand la station permanente sera achevée...

### **ii) Historique du forage de Dôme C**

Le forage de Dôme C est situé à  $75^{\circ}06'06''\text{S}$ ,  $123^{\circ}23'42''\text{E}$ , à une altitude de 3233 m sur une épaisseur de glace estimée à 3309 m. La température moyenne annuelle y est de  $-54,5^{\circ}\text{C}$  et le taux d'accumulation de 2,7 cm de glace par an. Il se situe à une trentaine de kilomètres d'un ancien site de forage (l'« ancien » Dôme C) sur lequel une profondeur de 900 m avait été atteinte par une équipe française dirigée par Claude Lorius en 1976-1977. Ce forage avait permis de décrire la transition entre la dernière période glaciaire et l'interglaciaire actuel. Le camp d'été du « nouveau » Dôme C a été installé pendant l'été 1996-1997 et le forage a commencé l'année suivante pour atteindre 363,5 m. Durant la saison 1998-1999, le carottier se bloque à 786,53 m sans possibilité de le récupérer. Un nouveau forage débute alors à quelques mètres de l'ancien avec 1458,19 m atteints pendant la saison 1999-2000.

### **iii) La saison 2001-2002**



*Figure 2.2 : Carotte de glace provenant de 2000m de profondeur ; mesure du diamètre*

Le forage est effectué à partir d'une tente d'une dizaine de mètres de hauteur installée en surface du camp. La température y est de  $-20^{\circ}\text{C}$  mais le contrôle du forage à partir du système de communication électronique est effectué à partir d'une cabine chauffée à  $10-15^{\circ}\text{C}$ . Le forage a été très efficace pendant cette saison avec une moyenne de 191 m de carotte produits par semaine grâce à trois équipes de foreurs se relayant 24 heures sur 24. La glace étant d'excellente qualité, les carottes sorties avaient une longueur moyenne de 2 à 3 mètres, c'est à dire le maximum qui puisse être obtenu avec le carottier utilisé. Au début de la saison, la profondeur du trou de forage était de 1450 m et elle a atteint 2871 m en profondeur ce qui a permis de passer le seuil des 2000 m lors des fêtes de fin d'année. Le principal souci technique a été le changement du câble du carottier à cause de problèmes de communication électronique.

Une fois les carottes de 3 mètres extraites, elles sont mesurées dans les deux dimensions (diamètre et longueur, Figure 2.2) puis entreposées dans la tranchée scientifique à une dizaine de mètres de la tente de forage où une zone à  $-30^{\circ}\text{C}$  permet de stocker la glace avant une nouvelle mesure de dimension et une première découpe pour obtenir des carottes calibrées à 2,20 m. Pour la partie de découpe, emballage et des premières analyses de glace, nous avons couvert la partie de 770 à 2200 m de la carotte de Dôme C. Le rythme était imposé par les analyses chimiques en flux continu (CFA) [Röthlisberger et al., 2000] et les analyses par chromatographie [Udisti et al., 2000] effectuées 24 heures sur 24. Pour ces analyses, la glace doit provenir du centre de la carotte pour éviter la contamination. Cette glace est fondue en continu et l'eau est analysée pour la conductivité électrique, la teneur en poussières, le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), le formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) et les ions inorganiques (sodium,  $\text{Na}^+$ , calcium,  $\text{Ca}^{2+}$ , ammonium,  $\text{NH}_4^+$ , chlore,  $\text{Cl}^-$ , sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). En amont, des analyses de conductivité et de propriétés diélectriques sont effectuées sur la glace. Ces mesures permettent de repérer grossièrement l'alternance des périodes glaciaires et

interglaciaires et donc d'estimer l'âge de la carotte. Les autres membres de l'équipe sont affectés à la découpe des échantillons et à l'emballage pour expédition aux différents laboratoires européens pour les analyses d'isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  de l'eau et  $^{10}\text{Be}$ ), propriétés physiques (taille des cristaux), gaz, chimie, poussières... Exceptée la part allouée aux isotopes de l'eau (échantillons de 11 cm), chaque échantillon mesure 55 cm de long et est désigné par un numéro de bag (n°1 pour les 55 cm du haut de la carotte). Tout ce travail de découpe est effectué à  $-20^\circ\text{C}$  avec des scies à bande. Le travail est extrêmement routinier mais la longue manipulation de ces carottes permet de repérer les couches de cendres correspondant aux éruptions volcaniques passées, situées probablement en Indonésie (Figure 2.3). Une partie de la carotte, désignée par la « réserve », est conservée et conditionnée en bag de 55 cm, dans des caisses stockées à quelques mètres sous la surface garantissant une température constante de  $-55^\circ\text{C}$ .



*Figure 2.3 : Couche de cendres sur une carotte de glace à Dôme C.*

### **b) Les forages du Groenland.**

Dans cette thèse, nous avons principalement utilisé les carottes de glace situées au Groenland pour en déduire des informations sur le dernier interglaciaire et les événements de Dansgaard-Oeschger.

De 1989 à 1993, deux carottes distantes de 28 km ont été forées par des équipes américaines (GISP 2 : Greenland Ice Sheet Project 2) et européennes (GRIP : Greenland Ice core Project) au centre du Groenland sur un dôme (Figure 0.1). GRIP est exactement au sommet du dôme et GISP2 un peu plus à l'ouest. Les deux forages ont donné un excellent enregistrement de la dernière période glaciaire de  $-11\ 000$  à  $-110\ 000$  ans (Grootes and Stuiver [1997]; Johnsen et al. [1997], Figure 0.3). Pour des périodes plus anciennes, les deux carottes montrent des enregistrements différents sur ce que doit être le dernier interglaciaire. Ces enregistrements sont-ils climatiques ou sont-ils le résultat d'un mélange de glace à cause



de perturbation du flux de la glace à la proximité du socle rocheux ? Ce problème sera étudié dans le chapitre V de cette thèse. Pour répondre de façon non ambiguë à cette question, un nouveau forage a été initié au Groenland en 1995 par le Danemark et en collaboration avec l'Allemagne, le Japon, la Belgique, la Suède, l'Islande, les Etats-Unis d'Amérique, la France et la Suisse [Dahl Jensen et al., 2002].

Le site de NorthGRIP (75,10°N, 42,32°W ; 2921 m) a été sélectionné pour obtenir un enregistrement non perturbé de la dernière période interglaciaire. A partir d'échos radar, le site a été choisi sur une ligne de crête au-dessus d'un socle rocheux plat et à un endroit où le taux d'accumulation annuel est relativement bas pour que dans les 3080 m d'épaisseur de glace, il soit possible d'avoir un enregistrement de la dernière période glaciaire (19 cm d'équivalent en glace par an au lieu de 23 cm à GRIP). Le camp est constitué d'un dôme en bois comprenant le générateur et toutes les parties communes. Des tentes abritent les dortoirs à l'extérieur. Contrairement au site de Dôme C, les avions C130 peuvent aller jusqu'à la base de NorthGRIP à partir de la ville côtière de Kangerlussuaq (desservie par des lignes régulières) et donc acheminer hommes et matériel en 4 heures. La température moyenne annuelle est de  $-32^{\circ}\text{C}$  soit plus de  $20^{\circ}\text{C}$  plus élevée qu'à Dôme C.

Le forage a commencé en été 1996. Contrairement au site de Dôme C, le site de forage et la tranchée scientifique sont en profondeur pour avoir une température suffisamment froide. De plus, à cause du taux d'accumulation relativement important à NorthGRIP par rapport à Dôme C, les structures sont fragilisées chaque année à cause de la couche de neige de plus en plus importante qui les recouvre. Le système de carottier est le même qu'à Dôme C [Gundestrup et al., 1996] et les carottes extraites ont le même diamètre (98 mm) et le même système d'échantillons de 55 cm est adopté. A 1310 m, pendant l'été 1997, le carottier a été bloqué et ces 1310 m de carotte sont désignés sous le nom de NGRIP1. Tout a été recommencé en 1998 et en 2000, la profondeur de 2930 m a été atteinte avant que le carottier ne se bloque à nouveau dans une glace relativement chaude ( $-7,2^{\circ}\text{C}$ ). Grâce à des injections de glycol dans le trou de forage, le carottier a finalement été récupéré pour forer 70 mètres de carotte supplémentaires la saison suivante malgré de nombreux blocages. Finalement, après un an d'interruption, une équipe réduite a réussi à forer les 80 mètres restants en été 2003 en découvrant au fond du trou de forage de la glace beige correspondant à de l'eau du fleuve sous-glaciaire regelée. Pour la partie scientifique, les mêmes découpes et analyses qu'à Dôme C sont effectuées sur site avant l'envoi des échantillons dans les laboratoires participants associés.

Une des surprises du forage de NorthGRIP est la haute température en profondeur et la présence du fleuve sous glaciaire. La présence du point de fusion à la base de la carotte de NGRIP entraîne un enregistrement isotopique différent de celui attendu. En effet, l'amincissement des couches en profondeur sous l'effet du flux lent de la glace est beaucoup moins important en profondeur que ce qui était attendu. Seule la fin du dernier interglaciaire a pu être enregistrée (chapitre VI). Cependant, ce résultat est à lui seul une grande réussite en comparaison des forages de GRIP et GISP2 si cette glace s'avère exploitable pour la majorité des analyses glaciologiques. En outre, cet amincissement réduit permet d'avoir une résolution temporelle accrue (annuelle) sur la fin du dernier interglaciaire et l'entrée en période glaciaire.

Enfin, ce nouveau forage permet d'avoir de la glace supplémentaire pour les développements analytiques effectués en glaciologie ces dernières années. D'une part, la technique d'analyse en flux continu des espèces chimiques développée par l'université de Berne a été amenée pour la première fois sur le terrain à NorthGRIP. D'autre part, Joseph Kipfstuhl a mis au point une méthode optique permettant d'identifier chaque couche annuelle [Kipfstuhl et al., 2003]. Enfin, la technique de mesures isotopiques de l'air piégé dans la glace utilisée dans le cadre de cette thèse s'est nettement améliorée depuis les forages de Vostok, GRIP et GISP2 en gagnant plusieurs facteurs de précision sur les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  permettant de les utiliser à la reconstruction des variations de température et des conditions environnementales passées.

### **3) Mesures isotopiques de l'air : méthode.**

L'air que nous analysons est piégé dans la glace sous forme de bulles puis, plus en profondeur (vers 1000 m), sous forme de clathrates. Les clathrates sont des hydrates d'air : une dizaine de molécules d'eau forment une cage emprisonnant une molécule d'air ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,...). Les échantillons destinés à la mesure isotopique de l'air piégé dans la glace sont stockés entre  $-25$  et  $-20^\circ\text{C}$  après forage et transport.

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les fractionnements thermiques et gravitationnels affectant la répartition isotopique dans le névé et créant les anomalies correspondant aux variations de température en surface de la calotte de glace. Pour un gradient de température dans le névé de  $10^\circ\text{C}$  (ordre de grandeur des variations de température rapides au Groenland pendant la dernière période glaciaire, chapitres IV et VI) autour d'une température moyenne de 235 K, les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  attendues sont de 0,15‰ et 0,4‰ ce qui impose une précision analytique 10 fois inférieure pour obtenir une

information quantitative. Il faut noter que des spectromètres de masse fonctionnant en statique ont une précision de l'ordre de 1% pour le  $\delta^{40}\text{Ar}$ . L'utilisation d'un spectromètre de masse en dynamique en multipliant les injections sur le même échantillon (i.e. 24 injections pour  $\delta^{15}\text{N}$ ) nous permet d'atteindre la précision attendue.

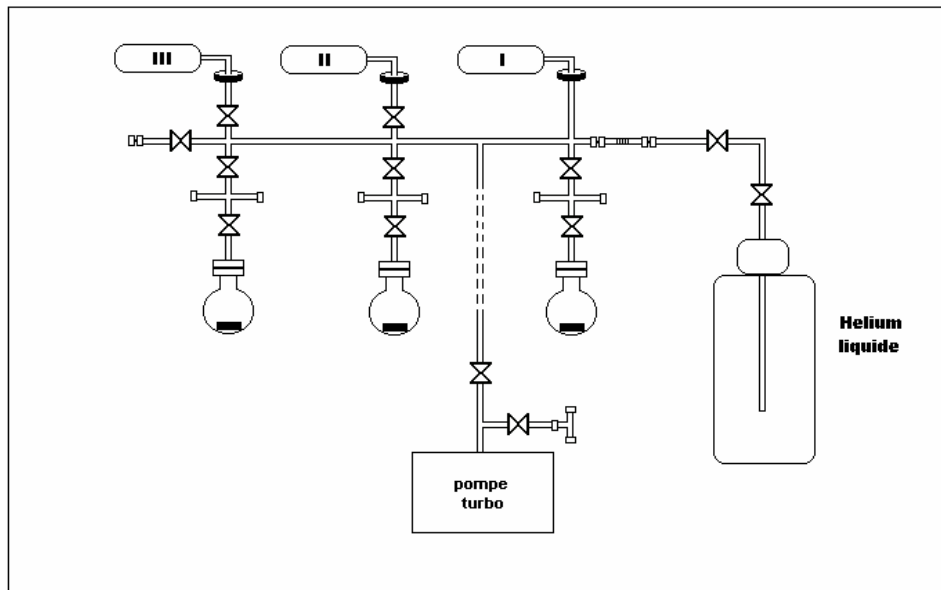
En plus des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ , nous avons développé récemment la mesure de  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar} = ((M_{84}/M_{36})_{\text{SA}} / (M_{84}/M_{36})_{\text{ST}} - 1) \times 1000$ . Outre qu'elle fournit une information supplémentaire intéressante sur le fractionnement gravitationnel (la différence de masse  $\Delta m$  pour le rapport krypton/argon est énorme donc le signal gravitationnel sera important), cette mesure est susceptible de permettre la compréhension des phénomènes de fermeture des pores à la base du névé [Severinghaus et al., 2003].

Nous décrivons ici la méthode expérimentale développée au laboratoire et inspirée du travail pionnier de Jeff Severinghaus au SCRIPPS Institute [Severinghaus et al., 2001, 2003] permettant d'extraire et de mesurer avec une grande précision les isotopes de l'air extrait de la glace pour les applications de paléoclimatologie avec un spectromètre de masse dynamique MAT 252. Cette méthode est aussi décrite dans une note de l'IPSL (Novembre 2003) donnée en annexe.

### **a) Extraction des gaz**

#### **i) Extraction des gaz pour l'analyse isotopique de l'azote et de l'oxygène.**

Le protocole a été optimisé pour réduire les temps de manipulation en conservant la meilleure reproductibilité. La première étape consiste à découper le barreau de glace au maximum 24 heures avant la mesure en ayant soin de retirer 2 à 3 mm d'épaisseur de glace sur chaque face pour éviter les effets de perte de gaz dans de la glace mal conservée. Ces effets de perte de gaz ont été mis en évidence par la mesure du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  dans la glace et peuvent influencer la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ . La glace est ensuite placée dans un ballon en verre soudé à une bride métallique et préalablement refroidi à  $-20^\circ\text{C}$ . Le ballon est lui-même placé dans un Dewar rempli d'alcool froid ( $-20^\circ\text{C}$ ). Des joints en cuivre dorés sont alors utilisés pour la jonction entre la bride métallique et la ligne d'extraction (Figure 2.4). Chaque joint est utilisé 8 fois.



*Figure 2.4 : Ligne d'extraction utilisée pour l'extraction des gaz de la glace (ici pour l'analyse de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ). 3 ballons contenant la glace peuvent être branchés en parallèle permettant d'effectuer en même temps les opérations de pompage, de libération de gaz et de regel.*

L'air entourant la glace dans le ballon est alors pompé pendant 40 minutes. La pression de vapeur au-dessus de la glace à  $-20^{\circ}\text{C}$  est telle que le flux de vapeur sublimée permet de mieux évacuer l'air et de nettoyer la surface de la glace de l'air adsorbé. La ligne est équipée d'une pompe à palette (pompe primaire) et d'une pompe turbomoléculaire (pompe secondaire). La bonne étanchéité de la ligne peut être testée en permanence en dynamique et en statique grâce à deux jauges baratron et convectron. Pendant cette étape, la température de la glace doit rester comprise entre  $-25$  et  $-18^{\circ}\text{C}$  pour éviter une sublimation trop lente ou une perte de gaz trop importante. Cette température est facilement contrôlable en statique par l'intermédiaire de la jauge baratron indiquant la pression de vapeur, au dessus de la glace, qui dépend de la température.

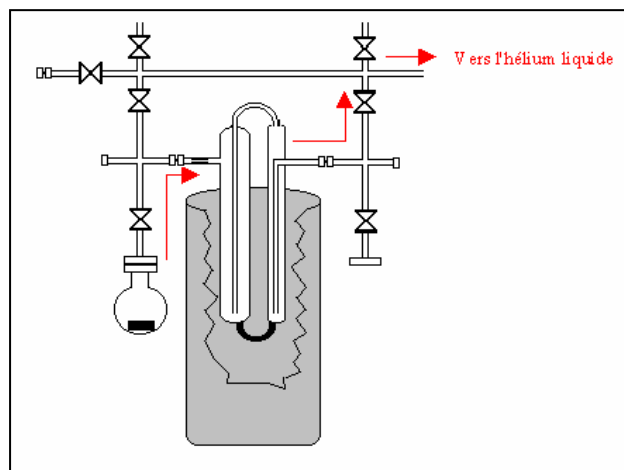
Au bout de 40 minutes, le ballon est isolé du pompage et la glace est mise à dégeler lentement à température ambiante. Elle libère l'air piégé dans ses bulles. L'eau est ensuite regelée lentement par l'intermédiaire d'un pied en cuivre plongeant dans 3 cm d'azote liquide. Après regel de l'eau, le pied en cuivre est totalement immergé (15 cm) dans l'azote liquide pendant 13 minutes pour piéger toute la vapeur résiduelle. Les trois premières minutes sont consacrées à chauffer les parois du ballon avec un sèche-cheveux pour extraire l'eau adsorbée.

Finalement, l'air est piégé dans un tube en inox plongé dans un réservoir d'hélium

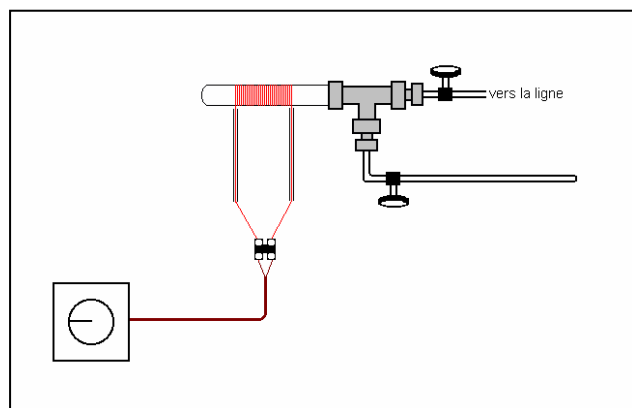
liquide (10 minutes). Le rendement de l'extraction est de 97% (les 3% restants sont piégés dans la glace lors du regel). Nous avons pu montrer que ce rendement est suffisant et n'est pas associé à un fractionnement isotopique en testant différentes méthodes d'extraction (plusieurs cycles de gel-regel, extraction liquide).

**ii) Extraction des gaz pour l'analyse isotopique de l'argon et du rapport de masse krypton<sup>84</sup>/argon<sup>36</sup>.**

Comme pour l'analyse isotopique de l'azote et de l'oxygène, les barreaux de glace sont découpés, placés dans des ballons en verre avec un barreau aimanté en verre. Les ballons sont ensuite pompés à froid pendant 40 minutes et la glace est mise à dégeler lentement. Après dégel, l'air est extrait par agitation magnétique et piégeage dans l'hélium liquide à travers un piège à eau (-100°C) pendant 15 minutes (Figure 2.5). L'eau doit être agitée vigoureusement avec le barreau aimanté à cause de la forte solubilité de l'argon et des autres gaz rares dans l'eau. Une étape supplémentaire consiste à capter grâce à des plaquettes de zirconium-aluminium (getter) les gaz interférents dans un four de quartz (Figure 2.6). Le getter est préparé en pompant 10 minutes le four à quartz (5 min à 100°C et 5 min à 900°C). Lorsque le gaz est introduit, le getter est chauffé pendant 10 minutes à 900°C pour adsorber à la surface de l'alliage l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (formation d'oxydes, nitrures,...) et 2 minutes à 200°C pour adsorber le dihydrogène (formation d'hydrures). Les gaz rares ne sont pas adsorbés. Le gaz est ensuite piégé pendant 3 minutes dans un tube en Inox plongé dans l'hélium liquide. Cependant, la quantité de gaz est trop faible pour l'analyse au spectromètre de masse : il est nécessaire d'ajouter de l'azote aux gaz rares dans un rapport 10/1. Le piégeage de l'azote dans le même tube d'Inox, plongé dans l'hélium liquide et contenant déjà les gaz rares, dure 3 minutes.



*Figure 2.5 : Description du mode opératoire pour l'extraction du gaz en phase liquide utilisant la vapeur d'eau comme gaz porteur.*



*Figure 2.6 : Description du mode opératoire pour adsorber les gaz interférents par utilisation du getter (chauffage modulé par un rhéostat).*

## **b) Analyse au spectromètre de masse**

### **i) $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ .**

Nous utilisons un spectromètre de masse Finnigan MAT 252 sous le système d'exploitation ISODAT. La configuration des collecteurs permet de recueillir au maximum trois signaux de masse différents à la fois. Pour l'analyse de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ , nous utilisons la même méthode d'extraction et donc le même air sec sur lequel seront mesurés les rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène. Un centimètre cube d'air (dans les conditions standard de température et de pression, STP) est nécessaire ce qui correspond à 10 g de glace. A cause de la précision très importante nécessaire pour le  $\delta^{15}\text{N}$ , nous commençons par la mesure isotopique de l'azote. Les mesures au spectromètre de masse sont effectuées par rapport à un standard (air atmosphérique sec). Dans la pratique, nous disposons de deux standards d'air

## Chapitre II : Du site de forage aux analyses en laboratoire

atmosphérique sec prélevés en 1998 à l'extérieur du laboratoire. La mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  dure 40 minutes et est constituée de 4 séquences. La configuration de mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  est la suivante :  $M_{28}$ ,  $R=3.10^8$  Ohms ;  $M_{29}$ ,  $R=3.10^{10}$  Ohms.

Le gaz est introduit simultanément côté standard (ST : un échantillon de 1cc STP) et côté échantillon (SA : tout l'échantillon d'air extrait) dans les soufflets par détente; les vannes sont maintenues ouvertes deux minutes pour une bonne homogénéisation après la détente. Après fermeture des vannes d'introduction, les gaz sont introduits dans la source par l'intermédiaire des capillaires. Un centrage du pic sur la masse 28 est effectué (commande PEAKCENTER). Les soufflets sont alors comprimés grâce aux moteurs pas à pas puis à la main pour obtenir des deux côtés la différence de potentiel pour la masse 28 correspondant au meilleur compromis linéarité/sensibilité (voir plus loin). Une valeur typique est de 2V pour 38 mbar de gaz dans les soufflets (40% de compression dans notre cas).

La mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  se fait comme suit :

*N2 SHORT: centrage du pic; 4×(mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration)*  
*N2 TEST : centrage du pic; 8×(mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration)*  
*N2 TEST : centrage du pic ; 8×(mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration)*  
*N2 TEST IM : centrage du pic ; 8×(mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration); mesures des masses d'interférence 28, 32, 44 et 18 pour ST et SA (centrage du pic ; 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration).*

Les temps d'intégration et d'attente ont été choisis pour optimiser au mieux temps de mesure et précision nécessaires. A cause d'un léger effet mémoire (sans doute inhérent au spectromètre de masse) lors du changement d'échantillon, la première séquence de mesures (N2 SHORT) n'est pas conservée. **Avant le traitement de données, la composition  $\delta^{15}\text{N}$  que nous utiliserons est la moyenne des résultats des trois dernières séquences. L'erreur de reproductibilité est de 0,02‰ pour  $\delta^{15}\text{N}$ .**

Sur le même échantillon, nous effectuons ensuite un changement de configuration pour mesurer  $\delta^{18}\text{O}$  ( $M_{32}$   $R=3.10^8$  Ohms,  $M_{34}$   $R=1.10^{11}$  Ohms). La différence de potentiel correspondant à la masse 32 est réglée sur le meilleur compromis linéarité-sensibilité comme pour la mesure  $\delta^{15}\text{N}$ , typiquement 1V pour une pression de 50 mbar dans les soufflets. Aucun effet mémoire n'est visible après la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$ . La mesure du  $\delta^{18}\text{O}$  est constituée de 2 séquences identiques :

*O2 TEST:centrage du pic(× 2);8×(mesure ST/SA :16s entre chaque mesure, 8s d'intégration)*  
*O2 TEST:centrage du pic(× 2);8×(mesure ST/SA : 16s entre chaque mesure, 8s d'intégration)*

**La composition  $\delta^{18}\text{O}$  que nous utiliserons comme résultat de la mesure est la**

**moyenne des résultats des deux séquences. Avant le traitement de données, l'erreur de reproductibilité est de 0,03‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ .**

**ii)  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ .**

Le standard est un mélange commercial d'argon, krypton, xénon et néon dans les proportions atmosphériques auquel nous avons ajouté 10/1 d'azote par rapport à l'argon. Quatre centimètres cubes d'air STP sont nécessaires ce qui correspond à 40 g de glace. A cause de la précision plus importante nécessaire sur les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , nous commençons l'analyse par l'argon et la composition  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  sera mesurée avec le même gaz dans les soufflets du spectromètre de masse. La mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$  dure 50 minutes et est constituée de 4 séquences. La mesure de  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  dure de 15 minutes à une heure selon le niveau de précision requis (1 à 4 séquences).

Pour la mesure du  $\delta^{40}\text{Ar}$  et du  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ , le spectromètre de masse est d'abord réglé sur la configuration de l'argon ( $M_{40}$ ,  $R=1.10^9$  Ohms,  $M_{36}$ ,  $R=3.10^{11}$  Ohms) et les soufflets réglés pour avoir la différence de potentiel correspondant à la masse 36 sur le meilleur compromis linéarité-sensibilité (typiquement 1.1V à 36 mbar). Un léger effet mémoire est visible entre chaque échantillon et la première séquence de mesures sera donc éliminée par la suite.

La séquence de mesures est la suivante :

*AR SHORT : centrage du pic ; 4× (mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration)*  
*AR TEST : centrage du pic ; 16× (mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration)*  
*AR TEST : centrage du pic ; 16× (mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration)*  
*AR TEST IM : centrage du pic ; 16× (mesure ST/SA : 8 s entre chaque mesure, 8 s d'intégration) ; mesures des masses d'interférence 40, 29, 18 pour ST et SA (centrage du pic ; 8 s entre chaque mesure et 8 s d'intégration).*

**La composition  $\delta^{40}\text{Ar}$  que nous utiliserons comme résultat de la mesure est la moyenne des résultats des trois dernières séquences. Avant le traitement de données, l'erreur sur la reproductibilité est de 0,025‰ pour  $\delta^{40}\text{Ar}$ .**

Pour la mesure du rapport Kr/Ar, les séquences de mesures ISODAT ne peuvent pas être utilisées car aucune configuration du spectromètre ne permet de recueillir la masse 84 ( $R=1.10^{12}$  Ohms) et la masse 36 ( $R=3.10^{11}$  Ohms) à la fois. Nous utilisons le programme d'interférences de masse fonctionnant par peak jumping après avoir réglé la pression dans les soufflets pour avoir un signal de 2V sur la masse 36 (70 mbar). La méthode de mesures est directement inspirée de l'article de Severinghaus et al. [2003] et **la précision obtenue à ce**



**jour est de 1‰.**

La séquence de mesures est la suivante :

*M<sub>84</sub> SA : recherche du pic et centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=0)*

*M<sub>84</sub> ST : centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=68s)*

*M<sub>36</sub> SA : recherche du pic et centrage du pic ; 8 secondes d'intégration (t=152s)*

*M<sub>36</sub> ST : centrage du pic ; 8 secondes d'intégration (t=211s)*

*M<sub>84</sub> SA : recherche du pic et centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=294s)*

*M<sub>84</sub> ST : centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=362s)*

*M<sub>36</sub> SA : recherche du pic et centrage de pic ; 8 secondes d'intégration (t=447s)*

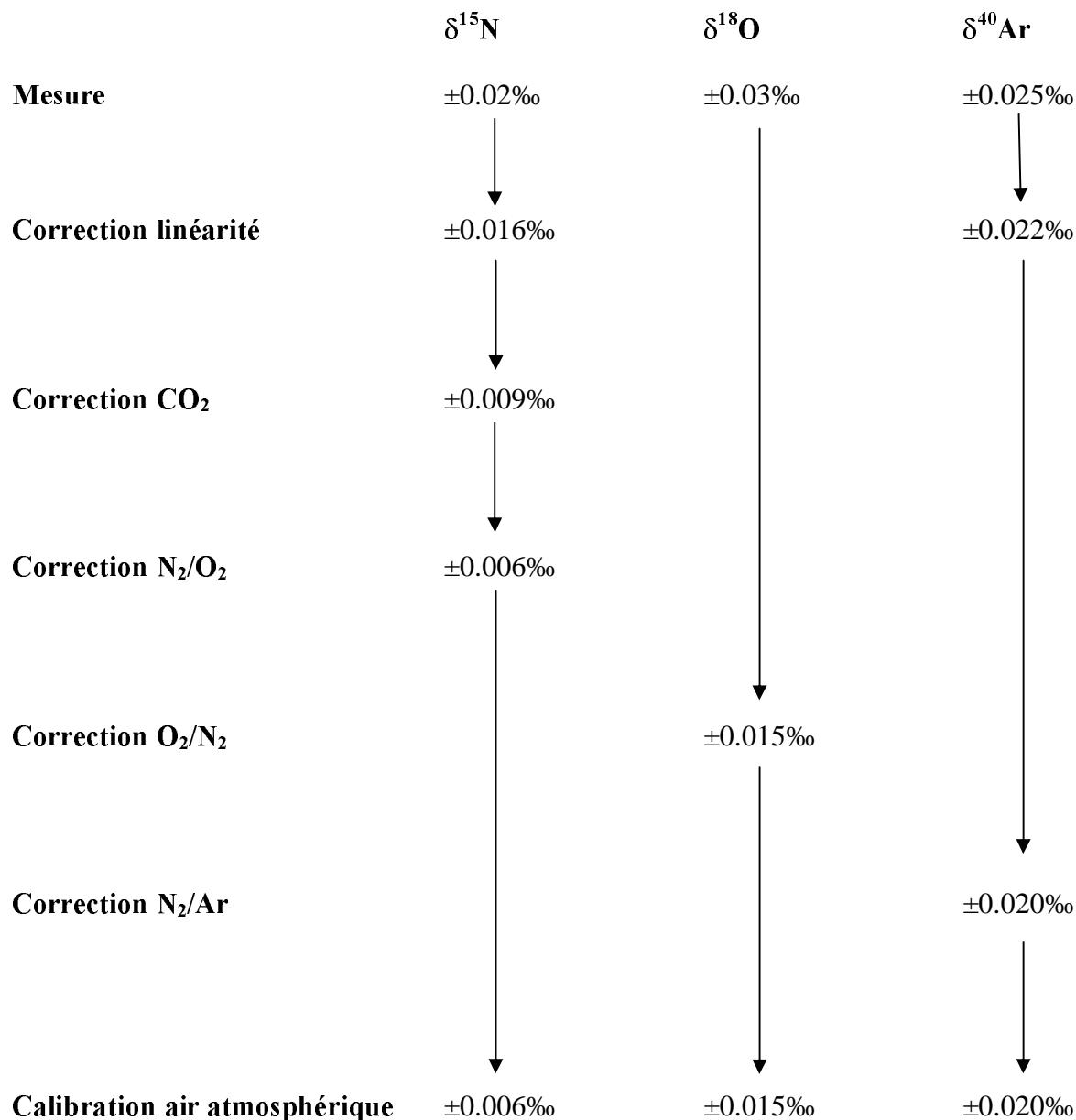
*M<sub>36</sub> ST : centrage du pic ; 8 secondes d'intégration (t=506s)*

*M<sub>84</sub> SA : recherche du pic et centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=590s)*

*M<sub>84</sub> ST : centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=656s)*

Un traitement de données approprié est ensuite appliqué pour la composition  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  : les différences de potentiel obtenues au cours de la séquence sont interpolées linéairement par rapport au temps pour pouvoir calculer la valeur de  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  correspondant au temps de la troisième et de la septième mesure ; la moyenne des deux valeurs est ensuite calculée. Il est nécessaire de déterminer avec précision la durée de chaque étape de la séquence (les temps de référence sont donnés sur la séquence de mesures ci-dessus).

**c) Le traitement de données.**



*Figure 2.7 : Schéma suivi pour effectuer les diverses corrections à partir des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  et précisions analytiques associées.*

Pour améliorer les précisions données plus haut et diminuer les erreurs sur la détermination du changement de température, un traitement de données est indispensable pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Le schéma, figure 2.7, donne les principales étapes ainsi que les améliorations apportées à chaque étape. Les précisions obtenues en routine au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement sont de 0,006‰, 0,015‰, 0,02‰ et 1‰ pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,

$\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  [Caillon et al., 2001, 2003a, 2003b, Landais et al., 2003b] ce qui est directement comparable aux précisions obtenues au SCRIPPS [Severinghaus, 1998, 1999, 2001, 2003].

Les corrections sont très semblables pour l'analyse de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Nous allons détailler les corrections et calibrations appliquées à la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  et passerons ensuite rapidement sur les corrections appliquées aux mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . A titre d'exemple, la précision analytique sur le  $\delta^{15}\text{N}$  peut être ramenée de 0,02‰ à 0,006‰ grâce aux corrections.

### i) Correction pour la mesure de $\delta^{15}\text{N}$ .

#### (1) Correction de linéarité :

Au début de chaque série de mesures, un réglage des paramètres de la source du spectromètre de masse permet de trouver un compromis entre la linéarité et la sensibilité. Nous sommes amenés à diminuer sensiblement la sensibilité, c'est-à-dire le rapport de la différence de potentiel sur la pression du gaz dans la source, pour obtenir une linéarité satisfaisante. Nous estimons que la linéarité est satisfaisante quand la pente est inférieure à  $0,3\% \cdot \text{V}^{-1}$ : le même gaz introduit dans les soufflets des deux côtés du spectromètre de masse avec une différence de potentiel de 100 mV doit avoir une valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  inférieure à 0,03‰. La difficulté est d'obtenir un réglage avec une linéarité satisfaisante pour la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}$ . Dans la pratique, en faisant varier le facteur d'extraction ionique et en maintenant les autres réglages de source sur un niveau moyen, nous obtenons deux maxima d'intensité. La meilleure linéarité pour une sensibilité suffisante est obtenue sur le maximum secondaire. La sensibilité est ensuite améliorée en jouant sur les autres facteurs de source.

La pente  $\delta^{15}\text{N}/\Delta V$  n'est jamais nulle et peut créer un léger biais au cours de la mesure. Une légère différence de potentiel entre les deux soufflets entraîne une erreur due à la pente  $\delta^{15}\text{N}/\Delta V$  qui doit être parfaitement connue pour effectuer une correction. Cette correction est recalculée au moins une fois chaque semaine en créant un déséquilibre d'environ 100 mV ( $\Delta V1$ ) entre les deux soufflets contenant le même gaz. Une séquence de 8 mesures est alors effectuée ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{moyen}} = \delta_{\text{déséquilibre}1}$ ). De la même façon, le  $\delta^{15}\text{N}$  est mesuré pour une tension identique des deux côtés ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{moyen}} = \delta_{\text{équilibre}}$ ) et pour un déséquilibre opposé de l'ordre de -100mV ( $\Delta V2$ ) :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{moyen}} = \delta_{\text{déséquilibre}2}$ . La pente de linéarité est donnée par :

$$P = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\delta_{\text{déséquilibre}1} - \delta_{\text{équilibre}}}{\Delta V1} + \frac{\delta_{\text{déséquilibre}2} - \delta_{\text{équilibre}}}{\Delta V2} \right)$$

Pendant la séquence de mesures d'un échantillon, la différence de potentiel est donnée

au début de chaque bloc de 8 mesures. Une interpolation linéaire par rapport au temps permet de connaître le déséquilibre  $\Delta V$  au milieu de la séquence. La correction suivante est appliquée :

$$\delta^{15}N_{\text{cor.lin}} = \delta^{15}N_{\text{mes}} - P \times \Delta V \quad \text{où } \delta^{15}N_{\text{mes}} \text{ est la moyenne des trois blocs de mesures.}$$

Pour minimiser cette correction (de l'ordre de 0,005‰ au maximum),  $\Delta V$  doit être le plus petit possible. Le gaz qui a la plus faible pression quand le soufflet est ouvert à son maximum est celui qui sera utilisé le plus vite lors des mesures successives. Au début de la séquence, le soufflet correspondant à ce dernier gaz est réglé à une tension légèrement supérieure à l'autre afin qu'au milieu de la séquence, les tensions des deux côtés soient identiques. Il arrive cependant assez fréquemment que le spectromètre de masse soit suffisamment bien réglé pour que cette correction ne soit pas nécessaire.

## (2) Interférences de masse:

Comme nous n'analysons pas des gaz purs, de nombreux effets d'interférence de masse ont lieu dans la source du spectromètre de masse. Nous allons détailler tous ces effets et donner leurs ordres de grandeur. Ces effets sont susceptibles d'être modifiés d'un filament à l'autre ou même d'un réglage à l'autre. Il faut noter que nos corrections sont restées très proches en ordre de grandeur au cours des trois dernières années avec des réglages et des filaments de source différents.

### - $\text{CO}_2$ :

À cause d'une ionisation dans la source du spectromètre de masse, le  $\text{CO}_2$  se transforme en  $\text{CO}^+$  de masse 28 ou 29 gênantes pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ . Pour corriger de cet effet, une calibration est effectuée avant chaque série de mesures et vérifiée deux fois par mois. Pour plusieurs échantillons de standard (au moins 3) enrichis de façons différentes en  $\text{CO}_2$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  est mesuré en fonction de l'enrichissement en  $\text{CO}_2$ , exprimé par :

$$\delta_{44/28} = ((M_{44}/M_{28})_{SA} / (M_{44}/M_{28})_{ST} - 1) \times 1000.$$

Il a été vérifié une première fois que la relation  $\delta^{15}\text{N} = f(\delta_{44/28})$  était linéaire sur 15 points; nous nous contentons depuis de 4 points pour une correction linéaire. Les résultats de cette correction sont présentés tableau 2.1 et résultent en une relation :

$$\delta^{15}N_{\text{corrCO}_2} = \delta^{15}N_{\text{corr.lin}} - 0.00016 \times \delta_{44/28} \quad (R^2 = 0.9998).$$

L'ordre de grandeur de la correction est de +0,03‰ pour nos échantillons de glace. Cette correction a toujours été stable jusqu'à présent pour une série de mesures (deux mois en moyenne).

$\delta_{44/28}$	$\delta^{15}\text{N}$
12	0.005
2261	0.343
4596	0.703
8889	1.3875

*Tableau 2.1 : Evolution du  $\delta^{15}\text{N}$  du gaz standard en fonction de la quantité de masse 44 additionnelle (majoritairement du  $\text{CO}_2^+$ ) mesurée dans la source du spectromètre de masse par interférences de masse.*

-  $\text{O}_2/\text{N}_2$  :

Le rapport des masses des espèces prédominantes a une influence sur l'efficacité d'ionisation de la source du spectromètre. La mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  du diazote dans l'air dépend ainsi du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . Comme le  $\delta^{15}\text{N}$  est corrigé de l'influence du  $\text{CO}_2$  par une calibration préalable, nous corrigeons  $\delta^{15}\text{N}$  du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  exprimé par :

$$\delta_{32/28} = ((M_{32}/M_{28})_{SA} / (M_{32}/M_{28})_{ST} - 1) \times 1000$$

Nous enrichissons trois échantillons de standard avec de l'oxygène commercial et nous mesurons  $\delta^{15}\text{N} = f(\delta_{32/28})$ . La relation est linéaire dans la gamme de mesures qui nous intéresse. Les mesures du tableau 2.2 donnent la relation  $\delta^{15}\text{N} = f(\delta_{32/28})$ . La correction est :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{corrO}_2} = \delta^{15}\text{N}_{\text{corr.lin}} + 0.00019 \times \delta_{32/28} \quad (R^2 = 0.9998)$$

Dans les échantillons de glace, la correction est de l'ordre de -0,015‰.

$\delta_{32/28}$	$\delta^{15}\text{N}$
-1.2	0.003
480	-0.091
1155	-0.214
1370	-0.254

*Tableau 2.2 : Evolution du  $\delta^{15}\text{N}$  du gaz standard en fonction de la quantité de masse 32 additionnelle (majoritairement du  $\text{O}_2^+$ ) mesurée dans la source du spectromètre de masse par interférences de masse.*

### (3) Calibration par rapport à l'air atmosphérique.

Nos mesures s'expriment par rapport à un standard qui est l'air atmosphérique. Les mesures sont effectuées en routine en introduisant simultanément dans le spectromètre de masse un échantillon et un échantillon de standard (air atmosphérique sec prélevé en 1998 et conservé dans un bidon en inox pour azote et oxygène ; mélange commercial pour l'argon et le krypton). Pour parer à toute évolution possible de notre standard (micro-fuite, détentes successives), il est régulièrement calibré (au moins deux fois par semaine) par rapport à l'air atmosphérique actuel. L'air atmosphérique a une composition  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  constante à l'échelle de la dizaine d'années. Pour le  $\delta^{18}\text{O}$ , une légère variation saisonnière de l'ordre de 0.02‰ est attendue entre l'hiver et l'été (J. Savarino, comm. pers.). Nos mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  seront donc exprimées finalement par rapport à l'air atmosphérique et non pas par rapport au standard conservé dans un bidon en inox (même si pour  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , les valeurs du standard en bidon et de l'air atmosphérique sont très

voisines).

Dans la pratique, pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ , 1 centimètre cube d'air atmosphérique STP est prélevé deux fois par semaine dans une ampoule en verre préalablement vidée. L'air est ensuite piégé dans un tube en inox par l'hélium liquide au travers d'un piège à eau (-100°C). La mesure de  $\delta^{15}\text{N} = ((M_{29}/M_{28})_{\text{air}}/(M_{29}/M_{28})_{\text{ST}}-1)\times 1000$  est ensuite effectuée au spectromètre de masse et les diverses corrections citées plus haut appliquées. Au bout d'une série de mesures (1 à 2 mois), nous disposons de nombreuses valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'air atmosphérique par rapport à notre standard. En traçant ce  $\delta^{15}\text{N}$  en fonction du temps, il est possible de savoir si notre standard de mesure a évolué. Au cours des trois dernières années, aucune dérive n'a été notée au cours d'une série de mesures. Dans ce cas, nous prenons comme valeur du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{air/ST}}$  la moyenne de ces mesures, e.g.  $\delta^{15}\text{N} = 0,019\pm 0,005\%$  (Tableau 2.3). Finalement, pour nos différents échantillons, la valeur  $\delta^{15}\text{N}$  sera exprimée :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{échantillon}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{corr}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{air/ST}}$$

où  $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$  prend en compte les corrections liées à la pente de linéarité, à la teneur en  $\text{CO}_2$  et au rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de l'échantillon.

date	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$
21-mai	-0.022	-0.047
21-mai	-0.017	-0.040
24-mai	-0.023	-0.048
30-mai	-0.014	-0.068
03-juin	-0.010	-0.054
11-juin	-0.010	-0.052
14-juin	-0.024	-0.055
18-juin	-0.013	-0.043
21-juin	-0.026	-0.032
25-juin	-0.029	-0.055
27-juin	-0.017	-0.033
01-juil	-0.025	-0.041
01-juil	-0.024	-0.057
04-juil	-0.014	-0.044
09-juil	-0.016	-0.040
moyenne	-0.019±0.005	-0.047±0.0097

*Tableau 2.3 : Valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  pour de l'air atmosphérique sec pendant une série de mesures (2002).*

## ii) Correction pour la mesure de $\delta^{18}\text{O}$ .

### (1) Correction de linéarité.

Une correction similaire à celle effectuée pour  $\delta^{15}\text{N}$  peut-être réalisée. Cependant, au cours des trois dernières années, les réglages ont permis d'obtenir une excellente linéarité

pour la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$  ce qui nous permet de nous affranchir de cette correction.

## (2) Interférences de masse

La présence de  $\text{CO}_2$  dans la source du spectromètre de masse n'influe pas sur la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ . En revanche, le rapport des gaz  $\text{N}_2/\text{O}_2$  a une influence très notable. Avant chaque série de mesures et chaque semaine pendant les mesures, nous mesurons l'influence du rapport  $\text{N}_2/\text{O}_2$  ( $\delta_{28/32} = ((M_{28}/M_{32})_{\text{SA}} / (M_{28}/M_{32})_{\text{ST}} - 1) \times 1000$ ) sur le  $\delta^{18}\text{O}$  en enrichissant le standard de mesure avec 5, 10 et 15% de diazote commercial (Tableau 2.4). La correction est alors :  $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{mes}} - 0.01069 \times \delta_{28/32}$  ( $R^2 = 0.9996$ ). Cette correction est toujours restée constante pendant une série de mesures.

La perte de gaz pour l'air piégé dans la glace entraîne un rapport  $\delta_{28/32}$  assez élevé pour nos échantillons (15 à 50‰). La correction associée est donc très importante et c'est la raison majeure qui limite notre précision analytique sur la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ .

enrichissement $\text{N}_2$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}$
0%	1.765	0.012
5%	63.1	0.632
10%	124.6	1.298
15%	188.5	2.004

*Tableau 2.4 : Evolution du  $\delta^{18}\text{O}$  du gaz standard en fonction de la quantité de masse 28 additionnelle (majoritairement du  $\text{N}_2^+$ ) mesurée dans la source du spectromètre de masse par interférences de masse.*

## (3) Calibration par rapport à l'air atmosphérique.

La calibration par rapport à l'air atmosphérique est effectuée à la suite de celle pour le  $\delta^{15}\text{N}$  sur le même échantillon d'air atmosphérique. Au final, les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  de nos échantillons sont exprimées par :

$$\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{air/ST}}$$

où  $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$  représente la valeur mesurée corrigée du rapport  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . Comme la valeur  $\delta^{18}\text{O}_{\text{air/ST}}$  est susceptible de varier suivant les saisons, nous avons systématiquement vérifié la valeur de l'air atmosphérique par rapport à une mesure du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  d'un échantillon de glace de Vostok (même échantillon sur la carotte 5G au début du stade 6). Nous n'avons pas trouvé de variation notable du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'air atmosphérique ni de notre standard en fonction du moment où nous avons effectué nos mesures. Cependant, pour la suite, il serait nécessaire de définir un standard international pour le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'oxygène atmosphérique.

### iii) Correction pour la mesure de $\delta^{40}\text{Ar}$

(1) Correction de linéarité.

Une correction similaire à celle effectuée pour  $\delta^{15}\text{N}$  est effectuée. Le temps de mesure étant long pour la mesure précise de  $\delta^{40}\text{Ar}$  (40 minutes), cette correction se révèle très importante et doit être vérifiée chaque semaine. Pour notre dernière série de mesures, la correction était :

$$\delta^{40}\text{Ar}_{\text{corr.lin}} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{mesuré}} - 2 \times \Delta V$$

avec  $\Delta V$  toujours inférieur à 0,01 V.

(2) Interférences de masse.

Lors de la préparation de l'échantillon, le getter adsorbe tous les gaz interférents ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,...). Cependant, pour avoir une pression suffisante dans les soufflets, du diazote commercial est ajouté dans un rapport 10/1 lors de la phase d'extraction. Ce rapport est contrôlé par la jauge baratron mais à cause d'erreurs d'arrondi, il ne peut pas être parfaitement précis ; il subsiste donc une petite incertitude sur la teneur en  $\text{N}_2$  qui influe sur la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$ . L'influence de  $\text{N}_2$  sur  $\delta^{40}\text{Ar}$  est prise en compte en calculant une correction tous les mois pendant la période de mesures : un échantillon de standard est enrichi en diazote et cet échantillon enrichi est mesuré par rapport au standard. Typiquement la correction est de l'ordre de:

$$\delta^{40}\text{Ar}_{\text{corr.N}_2} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{corr.lin}} + 0,0009 \times \delta_{28/40} \quad (R^2 = 0,9995)$$

Avec une teneur typique  $\delta_{28/40} = ((M_{28}/M_{40})_{\text{SA}} / (M_{28}/M_{40})_{\text{ST}} - 1) \times 1000$  de  $\pm 3\%$  dans les échantillons d'air analysés.

(3) Calibration par rapport à l'air atmosphérique.

La calibration par rapport à l'air atmosphérique est effectuée deux fois par semaine. 4 centimètres cubes d'air atmosphérique STP sont prélevés dans une ampoule en verre préalablement vidée. L'air est piégé dans l'hélium liquide à travers un piège à eau et ensuite exposé au getter pour éliminer les gaz interférents. Finalement, nous ajoutons du diazote dans un rapport 10/1 et le  $\delta^{40}\text{Ar}$  de l'air atmosphérique est mesuré par rapport au standard de mesure (Tableau 2.5). La calibration pour la mesure du  $\delta_{\text{Kr/Ar}}$  est effectuée de la même façon (Tableau 2.6).



dates	$\delta^{40}\text{Ar}_{\text{mes}}$	$\delta_{29/40}$	$\delta^{40}\text{Ar}_{\text{corr}}$
4-janv.	-2.698	2.340	-2.696
5-janv.	-2.679	-2.325	-2.681
6-janv.	-2.705	3.397	-2.702
11-janv.	-2.720	5.580	-2.715
13-janv.	-2.715	5.936	-2.710
18-janv.	-2.699	-3.447	-2.702
21-janv.	-2.713	1.854	-2.711
moyenne	-2.704±0.014		-2.702±0.011

*Tableau 2.5 : Mesures en  $\delta^{40}\text{Ar}$  d'air atmosphérique sec après destruction des gaz interférents et ajout d'azote par rapport au standard de mesure (mélange commercial). La correction du rapport azote/argon permet de réduire l'écart type sur les résultats (2003).*

dates	$\delta\text{Kr}/\text{Ar}$
3-févr.	3.36
4-févr.	2.35
5-févr.	3.33
6-févr.	3.26
7-févr.	3.26
10-févr.	3.38
11-févr.	2.85
12-févr.	2.20
13-févr.	2.24
14-févr.	2.60
17-févr.	2.20
moyenne	2.82±0.51

*Tableau 2.6 : Mesures en  $\delta\text{Kr}/\text{Ar}$  (2003) d'air atmosphérique sec après destruction des gaz interférents et ajout d'azote par rapport au standard de mesure (mélange commercial).*

#### 4) Limites pour la conservation des échantillons.

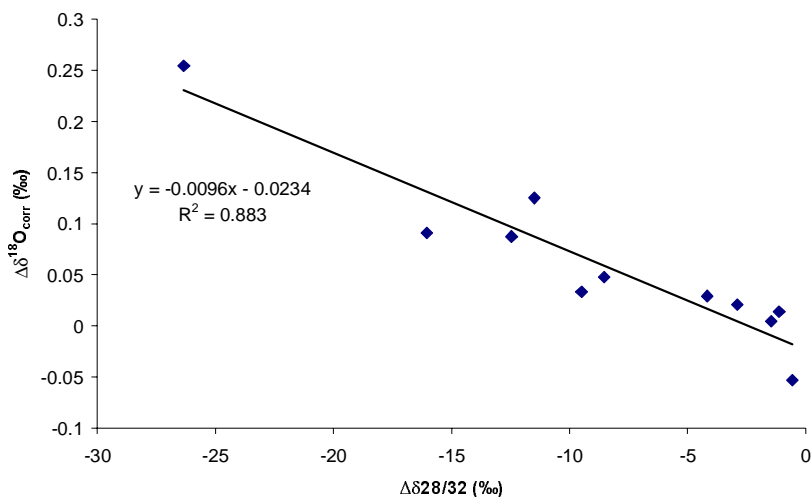
Pour les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$ , nous obtenons une précision de 0,015‰ pour des échantillons de bonne qualité [Landais et al., 2003b] et 0,025‰ avec de la glace plus ancienne [Landais et al., 2003a] ce qui est une nette amélioration par rapport aux 0,05‰ obtenus au laboratoire quelques années auparavant [Chappellaz et al., 1997b; Malaizé, 1998]. Cependant, des résultats originaux concernant les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  illustrent les limites de notre technique pour des échantillons de glace mal conservés.

numéro bag	profondeur	rep	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corrN}_2}$
5098	2803.9	a	0.276	0.3106	1.526	29.63	1.212
5098	2803.9	b	0.271	0.3104	1.578	32.53	1.233
5100	2805	a	0.310	0.3131	2.768	86.23	1.853
5100	2805	b	0.266	0.3083	2.234	59.90	1.599
5109	2809.95	a	0.266	0.3097	1.194	41.37	0.755
5109	2809.95	b	0.268	0.3031	1.120	37.20	0.726
5140	2827	a	0.284	0.3084	1.871	41.76	1.428
5140	2827	b	0.302	0.3137	2.090	54.21	1.515
5160	2838	a	0.254	0.2778	0.984	30.77	0.658
5160	2838	b	0.252	0.2763	1.231	42.26	0.783
5161	2838.55	a	0.243	0.2794	1.063	41.87	0.619
5161	2838.55	b	0.255	0.2798	1.110	41.30	0.672
5164	2840.2	a	0.270	0.3034	1.501	67.72	0.783
5164	2840.2	b	0.276	0.3053	1.240	51.67	0.692
5165	2840.75	a	0.290	0.2769	1.226	54.12	0.652
5165	2840.75	b	0.258	0.2825	1.088	45.58	0.605
5174	2845.7	a	0.257	0.2878	1.223	44.94	0.747
5174	2845.7	b	0.285	0.2844	1.089	35.45	0.713
5241	2882.55	a	0.400	0.4512	1.679	4.72	1.629
5241	2882.55	b	0.393	0.4542	1.659	3.26	1.624
5423	2982.65	a	0.362	0.3689	1.786	31.55	1.452
5423	2982.65	b	0.344	0.3731	1.760	30.43	1.437

*Tableau 2.7 : Quelques mesures effectuées sur la partie profonde du forage de GRIP*

- colonne 1 : numéro d'échantillon (bag sur 55 cm)
- colonne 2 : profondeur moyenne de l'échantillon
- colonne 3 : numéro de l'échantillon (a et b sont à la même profondeur de la carotte)
- colonne 4 :  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé de la linéarité ( $\delta^{15}\text{N}$ )
- colonne 5 :  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé de la linéarité puis de la teneur en masse 44 ( $\text{CO}_2$  surtout), de la teneur en masse 32 ( $\text{O}_2$  surtout) et de la calibration par rapport à l'air atmosphérique ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ )
- colonne 6 :  $\delta^{18}\text{O}$
- colonne 7 :  $\delta_{28/32}$  mesuré par interférences de masse
- colonne 8 :  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32 et de la calibration sur l'air atmosphérique ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ )

La première série de données constitue une partie des mesures en  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta_{28/32}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{corrN}_2}$  (Tableau 2.7) utilisées dans [Landais et al., 2003a]. Les échantillons de glace proviennent des 300 mètres du fond de la carotte de GRIP dont le forage a été achevé en 1992. Depuis 1992, la glace a été conservée à  $-20^\circ\text{C}$ . Le tableau 2.7 montre pour chaque niveau de profondeur deux échantillons de glace sur lesquels ont été mesurés les isotopes de l'oxygène et de l'azote. Les deux échantillons ont sensiblement la même taille et ont été découpés à la même profondeur. Nous avons pris soin d'enlever 3 à 5 mm de glace sur la partie extérieure de la carotte pour se prémunir des problèmes de perte de gaz. Cependant l'observation des résultats choisis parmi les plus représentatifs montre que des problèmes subsistent sur la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ .



*Figure 2.8 : Evolution de la différence  $\Delta\delta^{18}O$  en fonction de la différence  $\Delta\delta_{28/32}$  sur des échantillons prélevés au fond de la carotte groenlandaise de GRIP. Les différences sont calculées entre des échantillons de même profondeur. Une régression linéaire (méthode des moindres carrés) a été effectuée.*

La reproductibilité des mesures de  $\delta^{15}N$  est excellente et les corrections sont très appropriées puisque l'écart type diminue entre les valeurs mesurées (0.0112‰) et les valeurs corrigées (0.0023‰). En revanche, l'écart type reste important pour les données  $\delta^{18}O$  même après correction de l'influence dans la source du spectromètre de masse du rapport  $N_2/O_2$  (0,112‰ avant correction, 0,048‰ après correction). L'écart entre deux valeurs de  $\delta^{18}O$  à une même profondeur augmente si la différence entre les teneurs  $\delta_{28/32}$  augmente. Un fractionnement additionnel sur l'oxygène est donc très certainement associé à la variation de  $\delta_{28/32}$  : la figure 2.8 illustre la bonne corrélation entre l'évolution des deux différences  $\Delta\delta^{18}O_{corr}$  et  $\Delta\delta_{28/32}$ . Ce fractionnement n'est pas lié au spectromètre de masse (la correction pour le rapport  $N_2/O_2$  est stable et connue dans cette gamme de  $\delta_{28/32}$ ) ni à la méthode d'extraction (plusieurs techniques utilisées). Les valeurs  $\delta_{28/32}$  sont relativement élevées dans la glace analysée ici ; des mesures effectuées directement à la suite de celles présentées ici dans de la glace forée 2 mois avant analyse (forage de NorthGRIP au Groenland, 300km au nord de GRIP) ont donné des valeurs de  $\delta_{28/32}$  de l'ordre de 8‰ (Tableau 2.8) à une profondeur comparable (100 m au-dessus du socle rocheux) à celle correspondant aux échantillons analysés sur le forage de GRIP. Il semble donc que les valeurs extrêmes et dispersées de  $\delta_{28/32}$  et, par conséquent, les variations importantes sur le  $\delta^{18}O$  soient liées à la conservation de la glace.

Des valeurs  $\delta_{28/32}$  de l'ordre de 8‰ sont compatibles avec les processus de fermeture des pores à la base du névé (chapitre III). En effet, des mesures du rapport  $O_2/N_2$  dans le névé [Battle et al., 1996] montrent que l'oxygène est préférentiellement exclu des pores en cours de fermeture donnant naissance à des valeurs  $\delta_{28/32}$  négatives dans l'air à la base du névé en

accord avec une valeur de 8‰ dans les bulles fermées [Battle et al., 1996]. Les valeurs de l'ordre de 30 à 50‰ sont plus difficilement explicables. Bender et al. [1995] suggèrent une perte préférentielle de dioxygène, au diamètre moléculaire plus faible que le diazote, après le forage dans de la glace conservée à une température trop importante ou provenant d'une profondeur importante à laquelle la température dans le trou de forage avoisine les -10°C. La deuxième explication est difficilement défendable car les échantillons provenant du forage récent de NorthGRIP ont des valeurs  $\delta_{28/32}$  faibles alors que la température dans le trou de forage est supérieure à -10°C à cette profondeur (Tableau 2.8). La première explication est tentante mais il reste difficile d'expliquer pourquoi les échantillons à une profondeur de 2882,55 m (n° 5241) dans notre série de données ont des valeurs  $\delta_{28/32}$  de l'ordre de 4‰ alors que les conditions de conservations étaient exactement les mêmes que pour les échantillons voisins.

numéro bag	profondeur	rep	$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corrN}_2}$
5454	2999.7	a	0.379	6.985	1.547	1.502
5454	2999.7	b	0.381	5.146	1.472	1.427
5364	2950.2	a	0.413	10.912	1.443	1.398
5364	2950.2	b	0.413	9.498	1.421	1.376
5414	2977.7	a	0.411	7.453	1.448	1.324
5414	2977.7	b	0.408	6.155	1.434	1.323
5394	2966.7	a	0.378	6.594	1.349	1.234
5394	2966.7	b	0.383	8.514	1.443	1.308

*Tableau 2.8 : Série de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé de la linéarité, de la teneur en masse 44 ( $\text{CO}_2$ ), de la teneur en masse 32 ( $\text{O}_2$ ) et de la calibration par rapport à l'air atmosphérique ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ , colonne 4),  $\delta_{28/32}$  mesuré par interférences de masse (colonne 5),  $\delta^{18}\text{O}$  (colonne 6), et  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32 et de la calibration par rapport à l'air atmosphérique ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ , colonne 7) effectuées sur la partie profonde du forage de NorthGRIP.*

Nous avons entrepris une courte série de mesures pour confirmer ou infirmer la perte d'oxygène de la glace. Pour cela, nous avons utilisé un échantillon du fond du forage de GRIP à 2803 m de profondeur. Cet échantillon a été coupé en 4 morceaux de 4 mm de largeur à profondeurs égales après avoir retiré 1 mm sur chaque face le long de l'axe de forage et 5 mm perpendiculairement à cet axe (Figure 2.9). Nous voulons ainsi étudier la perte d'oxygène du cœur vers l'extérieur de la carotte. Le morceau 1 correspond à la périphérie de la carotte (découpage au carottier) et le morceau 4 correspond à la périphérie du morceau de carotte coupé en 1992 sur le terrain (découpage à la scie). Les résultats de l'analyse sont présentés tableau 2.9 et montrent effectivement une perte d'oxygène importante à la périphérie de la glace ( $\delta_{28/32}$  élevé) associée à un fractionnement en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  plus important). Le  $\delta^{15}\text{N}$  n'est pas affecté par ce processus en accord avec l'étude de Caillon [2001].

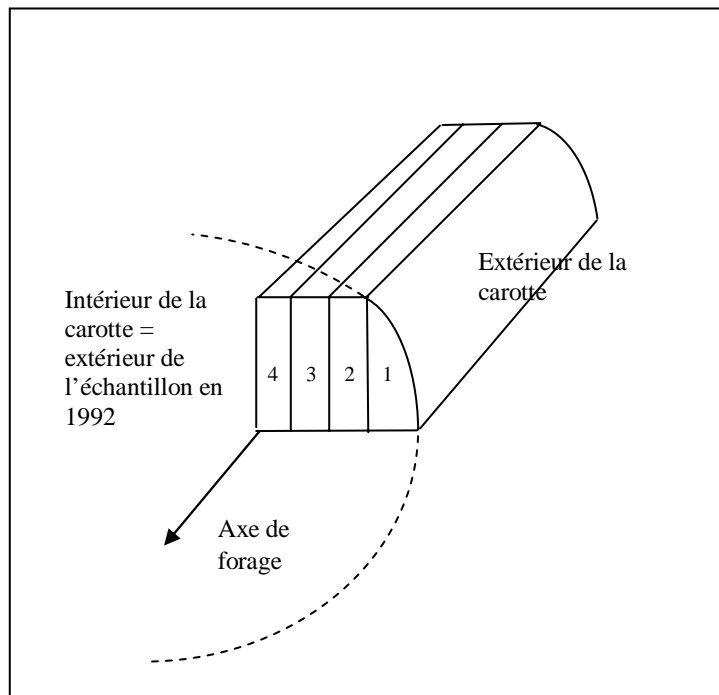


Figure 2.9 : Plan de découpe d'un échantillon (du cœur à la périphérie) prélevé dans le fond de la carotte de GRIP pour étudier la perte de gaz dans la glace mal conservée.

morceau	$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corrN}_2}$
1	0.326	33.89	1.304
2	0.329	21.05	1.239
3	0.319	21.32	1.21
4	0.325	25.31	1.253

Tableau 2.9 : Série de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ ),  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32,  $\delta_{28/32}$  mesuré par interférences de masse et  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ ) effectuées sur 4 échantillons à la même profondeur suivant le plan de découpe de la figure 7 dans la partie profonde du forage de GRIP.

Finalement, même si quelques valeurs faibles de  $\delta_{28/32}$  dans de la glace ancienne sont difficiles à justifier, il semble qu'il y ait une perte préférentielle d'oxygène lors de la conservation à long terme de la glace qui affecte la teneur en  $\delta^{18}\text{O}$ . Analyser l'échantillon à 1 cm de la périphérie de la carotte est sans doute une solution (si la quantité de glace disponible est suffisante) pour les carottes forées depuis longtemps et dont les conditions de conservation ne sont pas optimales. Dans le futur, il faudrait envisager d'améliorer cette conservation en diminuant la température des chambres froides comme il a été suggéré par Uschida [2000] ou d'effectuer les analyses d'isotopes des gaz plus rapidement après le forage.

## 5) Conclusion

## Chapitre II : Du site de forage aux analyses en laboratoire

Nous avons bénéficié pendant les 3 années de cette thèse d'une grande dynamique dans le domaine de la glaciologie en Europe grâce aux forages en Antarctique dans le cadre d'EPICA (Dôme C, Dronning Maud Land) et au Groenland (NorthGRIP) pour avoir accès à des échantillons de glace uniques et de bonne qualité.

L'étude menée dans le cadre de cette thèse nécessite de mesurer les rapports isotopiques  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  avec une grande précision dans l'air piégé dans les glaces polaires. En s'inspirant du dispositif expérimental de Jeff Severinghaus au SCRIPPS et à la suite du travail de Nicolas Caillon [2001], nous avons une méthode permettant d'obtenir une précision de 0,006‰, 0,015‰, 0,020‰ et 1‰ pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ . Pour la mesure conjointe de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , 10 g de glace sont nécessaires et nous effectuons en général deux mesures par profondeur. Pour la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ , 40 g de glace sont nécessaires et le mode opératoire est modifié lors de la phase d'extraction pour détruire gaz interférents et ainsi réduire les corrections lors de la mesure au spectromètre de masse.

Cependant, notre technique de mesures présentée ici est limitée par des problèmes liés à la conservation de la glace. En mesurant le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  du gaz piégé dans la glace, nous avons pu mettre en évidence une perte de gaz (préférentiellement de l'oxygène au diamètre moléculaire plus faible) lors du stockage de la glace à  $-20^\circ\text{C}$ . Cette perte de gaz n'influe apparemment pas sur la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  mais elle semble associée à un fractionnement pour l'oxygène. Cet effet limite notre précision analytique et, par conséquent, la qualité des reconstructions paléoclimatiques. Nos mesures suggèrent de nouvelles précautions à prendre dans le stockage de la glace pour l'analyse isotopique de l'air. Par conséquent, à part pour les mesures sur la glace de GRIP en début de thèse (chapitre V), nous avons effectué nos mesures sur de la glace forée récemment (NorthGRIP, 2001-2003) et diminué la température de la petite chambre froide du LSCE à  $-25^\circ\text{C}$ . Enfin, la chambre froide du LSCE étant mal régulée en température (variations de  $5^\circ\text{C}$  pendant les dégivrages, deux fois par jour), nous avons rapatrié nos échantillons au laboratoire quelques mois seulement avant l'analyse.

Notre technique peut désormais être appliquée à la reconstruction de variations de température dans le passé grâce à la connaissance des processus physiques dans le névé et des précautions à prendre dans l'utilisation de la glace.



## CHAPITRE III

### Le névé: fractionnements et processus de piégeage des gaz

#### 1) Introduction

Analyser l'air piégé dans la glace nécessite de connaître les processus de piégeage et de fractionnement de l'air dans le névé. A cause de la variété des sites polaires (température, taux d'accumulation) et leur évolution entre périodes glaciaires et interglaciaires, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement actuel des différents névés sur un large éventail de sites. C'est seulement à partir de la description la plus complète possible des différents névés que les données obtenues concernant les profils de densité et la répartition du  $\delta^{15}\text{N}$  en fonction de la profondeur peuvent être intégrées pour fournir (i) un schéma de fonctionnement complet du névé et (ii) l'évolution du névé d'un site particulier au cours du temps où l'alternance des périodes chaudes et à fort taux d'accumulation et froides et à faible taux d'accumulation influence de manière significative la profondeur du névé et la vitesse de fermeture des pores. Les caractéristiques de surface en Antarctique de l'Est (Dôme C, Vostok) sont telles que le névé y est analogue au névé glaciaire du Groenland (taux d'accumulation trop faible cependant). Au Groenland, la différence de profondeur du névé entre période glaciaire et période interglaciaire est estimée à 20 mètres à cause des différences de taux d'accumulation et de température [Schwander et al., 1997]. De telles variations dans les paramètres physiques du névé conduisent à des variations importantes des valeurs isotopiques de l'air piégé dans la glace. Une variation de 10 m de la profondeur de fermeture des pores conduit à une variation de 0,05‰ de  $\delta^{15}\text{N}$  à cause du fractionnement gravitationnel.

Les différents modèles de névé développés actuellement [e.g. Schwander et al., 1997 ; Arnaud et al., 2000 ; Goujon et al., 2003 ; Trudinger et al., 2002] sont réglés pour reproduire la répartition actuelle du gaz ( $\delta^{15}\text{N}$ ) et les profils de densité dans quelques névés des principaux sites de forages (Vostok, GRIP, Law Dome). Ces modèles intègrent les processus de glissement aux joints de grain en surface dans la neige et de densification par déformation visco-plastique dans le névé sous le poids de la colonne de neige. La fermeture des pores résulte de l'augmentation de ponts entre les grains de neige/glace à cause du fluage sous l'effet de la pression de la colonne de neige (le nombre de coordination atteint 16 pour les grains au moment de la fermeture des pores). Les données de teneur en air et de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'air dans la glace plus en profondeur permettent aussi d'avoir des informations complémentaires sur l'évolution des névés en période glaciaire en particulier sur les sites pour lesquels nous ne



pouvons pas avoir d'équivalent actuel (e.g. Vostok [Martinerie et al., 1994]). Les paramètres à modéliser en priorité dans le névé sont (i) la densité lors de la fermeture des pores, (ii) la profondeur de la fermeture des pores, (iii) l'âge du gaz dans le névé et (iv) celui de la glace lors de la fermeture totale des pores.

- (i) La densité de fermeture des pores peut être calculée à partir de l'évolution de la porosité fermée de différents échantillons de névés [Schwander et al., 1993] ou, à partir de la mesure de la teneur en air totale dans la glace [Martinerie et al., 1992] sous condition que la pression atmosphérique et la température soient connues. Dans ce cas, une relation entre le volume des pores et la température en est déduite :  $V_c = 6,95 \cdot 10^{-4} T(K) - 0,043 \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$  et la densité de fermeture des pores,  $\rho_c$ , peut être définie comme :  $1/\rho_c = V_c + 1/\rho_{ice}$ . L'utilisation de ces relations pour relier la densité de fermeture des pores et la température moyenne annuelle est en accord avec les données actuelles de névé [Arnaud et al., 2000]. Le volume des pores  $V_c$  peut aussi être déterminé de façon expérimentale avec les données de teneur en air dans la glace [Martinerie et al., 1992].

Les résultats obtenus sur Vostok sur la teneur en air révèlent que le signal de teneur en air est complexe (influence du vent, de la pression atmosphérique, [Raynaud et al., 1997]). En l'absence d'une compréhension totale de ce signal dans les sites froids et à faible accumulation n'ayant pas d'équivalent actuel, les relations précédentes permettant de déterminer la densité de la fermeture des pores à partir de la température sont généralement conservées (voir [Goujon et al., 2003] pour une comparaison des différentes estimations). En parallèle au calcul de  $\rho_c$ , les différents modèles de névé développent un module de densification qui permet de le décrire dans son intégrité : de la surface à la fermeture des pores (définie par  $\rho_c$ ). Le premier module de densification a été développé par Herron et Langway [1980] de façon empirique pour les névés actuels et il est difficile à extrapoler en dehors de la zone de calibration. Un modèle plus développé et basé sur des études de déformation de la glace [Pimienta, 1987] a servi de base au modèle de Schwander et al. [1997] qui y a ajouté le module de diffusion de la chaleur. Un tel modèle a pu être appliqué à des conditions climatiques glaciaires [Barnola et al., 1991 ; Schwander et al., 1997]. Enfin, plus récemment, Arnaud et al. [2000] ont proposé un nouveau modèle pour la densification incluant les processus de fluage comme pour les études menées en physique du solide sur des céramiques ou autres

matériaux poreux. Ce modèle diminue la profondeur de fermeture des pores modélisée en période glaciaire.

- (ii) La profondeur de fermeture des pores est estimée soit par les modèles (profondeur correspondant à  $\rho_c$ ), soit par la valeur du  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace résultant majoritairement d'un fractionnement gravitationnel quand la température ne varie pas rapidement. Les deux estimations diffèrent en période glaciaire en Antarctique ce qui pose la question de savoir si le  $\delta^{15}\text{N}$  est un bon indicateur de la profondeur de fermeture des pores avant de remettre en cause la modélisation des névés. En particulier, la zone diffusives dans laquelle s'effectue le fractionnement gravitationnel peut ne pas varier de conserve avec la profondeur de fermeture des pores. En outre, le signal  $\delta^{15}\text{N}$  peut être partiellement induit par un gradient de température (fractionnement thermique).
- (iii) Modéliser l'âge du gaz dans le névé est nécessaire pour connaître la composition de l'atmosphère du passé. En effet, l'air contenu dans le névé a quelques dizaines d'années avant d'être piégé dans la glace. Les mesures d'air dans le névé associées à un modèle performant intégrant la diffusion du gaz permettent donc de reconstruire l'histoire récente de la composition atmosphérique. Le programme européen CRYOSTAT (CRYOspheric STudies of Atmospheric Trends in stratospherically and radiatively important gases), dans le cadre duquel nous avons effectué de nombreuses études de répartition isotopique de l'air dans le névé, a comme objectif principal cette reconstruction atmosphérique.
- (iv) Connaître l'âge de la glace lors de la fermeture des pores a une application évidente en paléoclimatologie : ceci permet de contraindre les déphasages entre augmentation de la température enregistrée dans les isotopes de la glace et augmentation de gaz à effet de serre enregistrée dans l'air piégé dans la glace.

Les mesures effectuées dans cette thèse sont centrées sur les deux premiers problèmes.

Depuis les premiers réglages de ces modèles, la qualité des mesures effectuées dans le névé s'est améliorée (la précision pour les mesures du  $\delta^{15}\text{N}$  est passée de 0,02‰ à 0,006‰ lors de la thèse de Nicolas Caillon). Il est donc nécessaire de reconsidérer, à la lumière des nouvelles mesures, le schéma de névé adopté par les différents modèles (en particulier l'existence des zones convective et non-diffusive et les processus de piégeage de l'air à la base du névé). Des questions concernant la capacité de ces modèles à reproduire l'évolution

des névés dans les sites froids et à faible taux d'accumulation ont été soulevées par les résultats de  $\delta^{40}\text{Ar}$  obtenus par Caillon et al. [2003a] à Vostok sur une transition glaciaire-interglaciaire. Ces résultats suggèrent un fonctionnement du névé différent de celui prédit par les modèles qui ne semble compatible qu'avec une zone convective de 40 mètres en période glaciaire alors que la plupart des névés ne présentent aucune zone convective.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents névés étudiés dans le cadre de cette thèse et dans le cadre du projet CRYOSTAT pour la répartition isotopique de l'air avant le piégeage. Dans ce projet, de nombreux prélèvements d'air dans le névé ont été effectués suivant la méthode décrite par Jakob Schwander [Schwander et al., 1993]. Il s'agit d'abord de forer la neige jusqu'à la profondeur désirée (la fréquence de prélèvement varie typiquement de 1 à 10 mètres). Un manchon en caoutchouc est ensuite inséré à cette profondeur. Le manchon est gonflé pour rendre étanche la base du forage par rapport à l'atmosphère. L'air est finalement pompé et comprimé à environ 3 bars dans les bouteilles d'une contenance de 1 à 3 litres. Nous avons eu l'opportunité de disposer dans le programme CRYOSTAT de prélèvements dans des sites de forages profonds exploités aussi en paléothermométrie.

Nous dresserons une rapide comparaison des différents névés polaires étudiés jusqu'à présent à partir d'une liste aussi exhaustive que possible. L'intérêt d'une étude aussi complète est d'aller au-delà de la description simple des processus de fractionnements majeurs qui ont lieu dans le névé (gravitationnel et thermique), de raffiner la structure du névé par rapport au schéma simpliste du chapitre I et de démontrer les limites actuelles des modèles de névé. Par le biais de cette étude, nous proposerons certaines limites à poser quant à l'interprétation des mesures isotopiques ou élémentaires dans l'air piégé dans la glace à des fins de paléothermométrie et proposerons des pistes d'amélioration.

En outre, à la suite des résultats surprenants obtenus par Caillon et al. [2003a] sur le site de Vostok, de Gabrielle Dreyfus sur le site de Dôme C [2003] et de Kenji Kamawura [2000] à Dome F montrant une évolution du  $\delta^{40}\text{Ar}$  et du  $\delta^{15}\text{N}$  pendant des déglaciations contraire à ce qui est modélisé, de nombreuses questions sont soulevées quant au fonctionnement du névé dans les sites froids et à faible taux d'accumulation dans les périodes glaciaires pour lesquelles il n'existe aucun équivalent actuel. Nous avons par conséquent entrepris une étude similaire sur un site en Antarctique, à température moins froide et à taux d'accumulation plus important par rapport à Vostok, Dome F et Dôme C : Kohnen Station (plateau de Dronning Maud Land). Nous avons bénéficié du programme européen de forage en Antarctique, EPICA. Cette étude permet d'obtenir de nouvelles contraintes sur la dynamique du névé.

Dans une première partie, nous allons brièvement présenter les différents sites étudiés (la connaissance des caractéristiques de surface, e.g. température et taux d'accumulation, pour chaque site est essentielle pour la modélisation du névé). Les conditions de prélèvements de l'air dans le névé et de stockage seront aussi détaillées car elles peuvent influencer les résultats de profils isotopiques. A la suite de la présentation des différents profils isotopiques dans les névés, nous proposerons une quantification des effets de fractionnement thermique, en particulier pour la paire d'isotopes majoritaires de l'oxygène pour laquelle peu d'études ont été entreprises. Nous reviendrons sur le schéma du névé et la comparaison entre modèle et observations. Pour terminer, nous présenterons des résultats de teneur isotopique de l'air sur la dernière transition glaciaire interglaciaire à Kohnen Station (Dronning Maud Land) en comparant ces résultats avec les données précédentes de Caillon, Dreyfus, Kamawura et des études similaires au Groenland pour lequel le schéma de fonctionnement de névé semble correct pour décrire l'évolution passée du  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace.

## **2) Présentation des sites étudiés**

Les projets européens CRYOSTAT (2001-2004) et FIRETRACC (Firm Record of Trace Gases Relevant to Atmospheric Chemical Change, 1997-2000) sont les premiers projets européens consacrés à l'étude de la répartition de l'air dans le névé. Dans les études associées à ces projets, le prélèvement de l'air et son stockage sont des éléments importants et déterminants pour la fiabilité des analyses ultérieures. Ces techniques ne sont pas effectuées de façon routinière et doivent encore être améliorées. C'est pourquoi, nous accordons une place importante dans ce chapitre à la description des différents sites et des conditions de prélèvements et de stockage. Pour souligner la qualité nécessaire des prélèvements, le profil sur le névé de NorthGRIP obtenu dans le cadre de CRYOSTAT et présenté dans cette thèse est le seul disponible au Groenland et dans l'Arctique, les autres prélèvements européens ou américains n'ayant pas permis des analyses satisfaisantes.

### **a. En Antarctique (Figure 0.1)**

#### **i. Dôme C**

Ce névé a été étudié en stage de DEA [Landais, 2001 ; Caillon, 2001] mais il sera repris ici pour des comparaisons. Les prélèvements ont été effectués pendant l'été austral 1998-99 et l'air conservé dans des bouteilles opaques en verre. La température moyenne annuelle est de  $-54,5^{\circ}\text{C}$  et le taux d'accumulation de 2,8 cm d'équivalent en glace par an. Une

première analyse de l'air a été effectuée en 1999 au LSCE mais les résultats n'étant pas satisfaisants (en comparaison avec le profil des isotopes de l'air analysé sur des prélèvements identiques au Climate Institute de Berne), nous avons effectué une deuxième série de mesures en 2000 à partir des mêmes bouteilles. Le profil obtenu en 2000 a révélé que la qualité des mesures de 1999, et non pas le stockage ou le prélèvement était en cause.

### **ii. Dronning Maud Land**

Comme pour le névé de Dôme C, les analyses isotopiques ont été effectuées en 1999 et pendant le stage de DEA (2000). Le site de Dronning Maud Land est situé à une altitude de 2176 m (77°02,39' S, 10°30,08' W) ; la température annuelle est de -39°C en moyenne et le taux d'accumulation de 7 cm d'équivalent en glace par an. Les prélèvements ont été effectués pendant l'été austral 1997 et l'air stocké dans des bouteilles en aluminium. Une comparaison des mesures de 1999 et 2000 ainsi que des mesures complémentaires à Grenoble ont montré que la conservation dans les bouteilles en aluminium était mauvaise.

### **iii. Berkner Island**

Le site de Berkner Island (79°34'S, 45°42'W) a été sélectionné pour un forage d'environ 1000 mètres qui doit décrire une partie de la dernière période glaciaire et l'Holocène avec une grande résolution temporelle. Ce forage a débuté pendant l'été austral 2003-2004. Lors de la saison précédente, des prélèvements d'air ont été effectués et l'air stocké dans des bouteilles opaques en verre ayant auparavant servi pour les prélèvements à Dôme C. Le taux d'accumulation y est actuellement de 26 cm d'équivalent en glace par an et la température moyenne annuelle de -26°C. Les embouts utilisés pour le prélèvement n'étaient pas adaptés. De plus, l'adaptation de ces bouteilles en verre à la ligne d'extraction ou au spectromètre de masse au laboratoire est difficile : les embouts pour passer du tube en verre au tube métallique contiennent difficilement la pression dans les bouteilles (3 bars). Les risques de fuites sont importants.

## **b. Au Groenland : NorthGRIP**

Dans cette thèse, nous avons mené de nombreuses études sur la carotte de NorthGRIP, plutôt sur la période glaciaire. C'est pourquoi, nous avons étudié plus particulièrement les caractéristiques du névé actuel de NorthGRIP. Pour la période glaciaire, les mesures de température dans le trou de forage suggèrent que la température y était de -60 à -50°C (S.

Johnsen, comm. pers. pour le dernier maximum glaciaire), et les modèles de datation (S. Johnsen, comm. pers.) attribuent un taux d'accumulation en période glaciaire de 5 à 9 cm d'équivalent en glace par an. Par conséquent, pour NorthGRIP, les conditions glaciaires sont comparables aux conditions actuelles au centre de l'Antarctique. C'est dans cette optique que nous avons rassemblé un maximum d'informations sur les névés actuels de l'Antarctique.

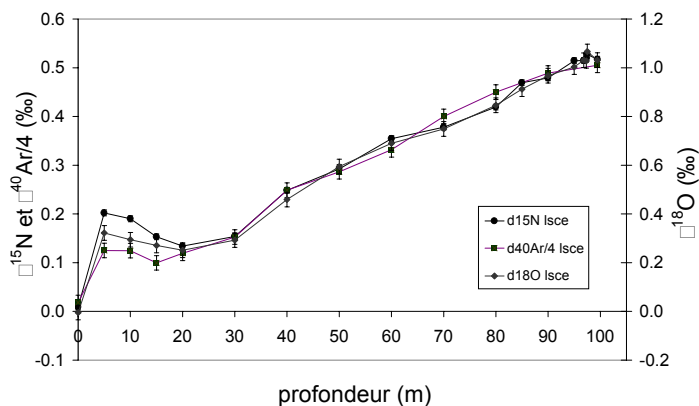
Le site de NorthGRIP a été abondamment présenté dans le chapitre précédent. Les prélèvements d'air dans le névé ont été effectués pendant l'été 2001 et l'air a été conservé dans des bouteilles « Silcocans » traitées pour être inertes vis-à-vis de l'air introduit. A NorthGRIP, la température moyenne annuelle est de  $-32^{\circ}\text{C}$  et le taux d'accumulation de 19 cm d'équivalent en glace par an actuellement. Ces bouteilles se sont révélées les plus appropriées pour le stockage, le transport et la manipulation sur les lignes d'extraction et du spectromètre de masse.

En plus des profils isotopiques présentés dans cette thèse, d'autres profils ont été obtenus précédemment et serviront de comparaison; il s'agit des profils sur les sites de Dome F, H72 [Kamawura, 2000], Siple Dome [Severinghaus et al., 2001], South Pole [Battle et al., 1996], Law Dome [Trudinger et al., 1997] et Vostok [Bender et al., 1994b]. La localisation de ces sites a été présentée sur la figure 0.1.

### **3) Les profils isotopiques et élémentaires.**

Nous présentons ici les différents profils isotopiques obtenus pour les névés. En plus des mesures isotopiques de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ , les mesures des rapports de masse 44/28 et 32/28 (majoritairement  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  et  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) ont été effectuées de façon peu précise pour des corrections sur les rapports isotopiques (précision  $< 2\text{‰}$ ). Ces dernières mesures présentent cependant un grand intérêt pour comprendre la structure du névé.

#### **a. Dôme C :**

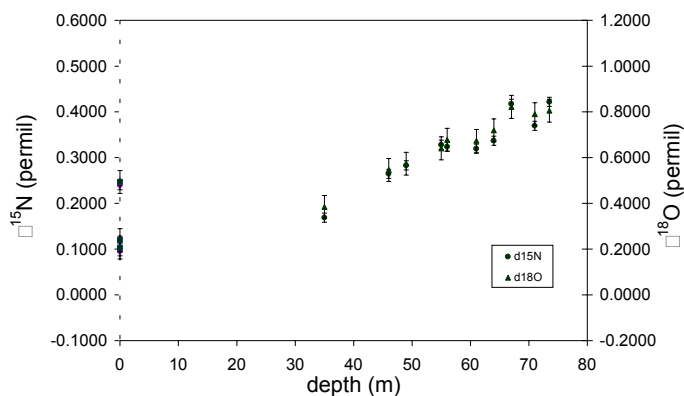


*Figure 3.1: Profils isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air le long du névé de Dôme C [Landais, 2001 ; Caillon, 2001].*

La zone de fermeture des pores se situe à 100 mètres de profondeur (à 1 mètre près) : à une telle profondeur, il n'est plus possible de pomper l'air du névé. La zone convective est nécessairement inférieure à 5 m puisque les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  sont différentes de zéro à cette profondeur (l'air à 5 mètres de profondeur a une composition isotopique différente de celle de l'atmosphère, Figure 3.1). La profondeur de la zone convective a pu être estimée de façon plus précise en utilisant un modèle de névé intégrant la diffusion de la chaleur et celle des gaz [Schwander et al., 1997]. Ce modèle a été utilisé pour reproduire le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré dans le névé de Dôme C à partir d'un forçage en température de surface correspondant aux enregistrements des années 1998-1999. Le profil est correctement reproduit si une zone convective de deux mètres est imposée (J. Schwander, comm. pers.).

### **b. Dronning Maud Land.**

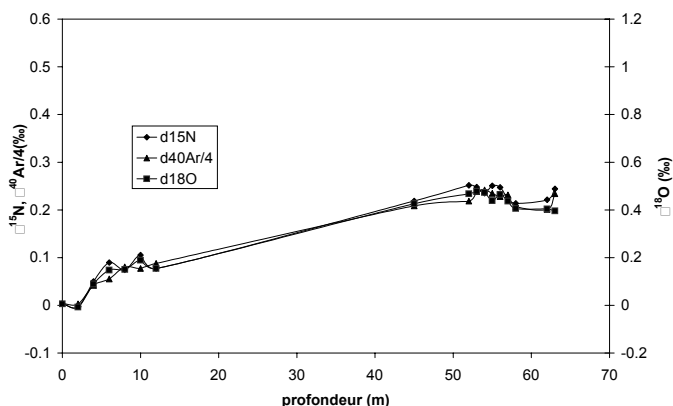
Aucune bouteille n'a été prélevée dans la partie supérieure du névé, ce qui aurait permis éventuellement de décrire le signal de fractionnement thermique associé au gradient de température saisonnier. Les données en  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  (Figure 3.2) montrent néanmoins qu'en dessous de 67 m de profondeur, le signal isotopique de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  est constant jusqu'à la fermeture des pores à 73 m (pompage impossible). La diffusion est donc quasiment nulle entre 67 et 73 m. Par conséquent, à Dronning Maud Land, il existe une zone non-diffusive à la base du névé de 6 m. Ces résultats sont confirmés par les analyses isotopiques de l'air de bouteilles prélevées pour le Climate Institute à Berne à des niveaux de profondeur voisins.



*Figure 3.2 : Profils isotopiques  $\delta^{15}N$  et  $\delta^{18}O$  dans l'air le long du névé de Dronning Maud Land.*

### c. Berkner Island

Les prélèvements ont été effectués pendant l'été austral 2002-2003 et les analyses effectuées fin 2003-début 2004 au LSCE. A cause d'embouts mal adaptés pour les bouteilles en verre, il est possible qu'un fractionnement se soit produit pendant le prélèvement d'air sur site.



*Figure 3.3 : Profil isotopique de l'air dans le névé à Berkner Island ( $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$  et  $\delta^{40}Ar/4$ ). Les valeurs de  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$  et  $\delta^{40}Ar/4$  pour le bas de la zone diffusives sont en accord avec l'équation de fractionnement gravitationnel.*

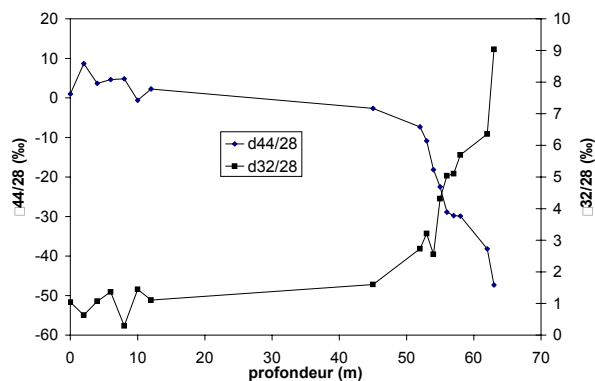
Le profil des isotopes de l'air (Figure 3.3) est assez perturbé à la fois sur la partie haute du névé (15 mètres supérieurs correspondant à la zone où un signal de diffusion thermique doit se superposer au signal de diffusion gravitationnelle) et sur la partie basse (12 mètres les plus profonds constituant la zone non-diffusive). Sur la partie haute du névé, à cause du gradient de température saisonnier, nous attendons un profil proche de celui obtenu à Dôme C avec une bosse représentant le résultat de la diffusion thermique et surtout une amplitude différente pour les signaux de  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O/2$  et  $\delta^{40}Ar/4$ . Les résultats ne montrent pas clairement le signal de diffusion thermique : les amplitudes de  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O/2$  et  $\delta^{40}Ar/4$  sont les mêmes en surface (caractéristique d'un signal purement gravitationnel). Aucun profil



de température n'a été mesuré dans le névé de Berkner Island pour modéliser le signal  $\delta^{15}\text{N}$  (combinaison de la diffusion gravitationnelle et de diffusion par gradient de température). Quant à la partie correspondant à la zone non-diffusive (12 mètres les plus profonds), les études précédentes [Battle et al., 1996 ; Trudinger et al., 2002] suggèrent un profil plat pour le  $\delta^{15}\text{N}$  alors que les résultats montrent de grandes variations sur cette zone.

Deux explications peuvent être proposées pour expliquer ces incohérences apparentes entre le profil mesuré et ce qui est attendu. D'abord, un problème lors du prélèvement (à cause des embouts mal adaptés) peut avoir créé un fractionnement supplémentaire affectant de façon différente chaque bouteille prélevée. Ensuite, la présence de couches de regel sur ce site à température moyenne élevée ( $-26^{\circ}\text{C}$ ) et à taux d'accumulation relativement faible peut justifier la forme de ce profil. En effet, la température d'été chaude alliée à un taux de précipitation moyen rend possible une sublimation en surface pour les couches de la fin de l'hiver (de densité initialement plus importante lors de la chute de neige) Ces couches de densité importante dans le névé vont alterner avec des couches de neige moins denses d'été. Une seconde possibilité pour densifier les couches hivernales est l'existence d'un fort gradient de température en hiver dans les couches supérieures : la couche de l'été précédent, chaude et plus profonde, peut transférer, par sublimation, de la vapeur d'eau qui se condense sur la couche supérieure froide et la densifie [Paterson, 1994].

Une alternance de couches de densités différentes pourrait justifier le profil bruité (Figure 3.9). Pour comparaison, le site de Law Dome qui a une température moyenne annuelle plus chaude,  $-20^{\circ}\text{C}$ , mais un taux d'accumulation beaucoup plus important (au moins 70 cm d'équivalent en glace par an) ne présente pas de profil bruité. Il est néanmoins logique qu'un taux d'accumulation très important réduise la probabilité d'avoir des couches de regel car la couche de surface est rapidement recouverte par de nouvelles précipitations. Sur le site de Berkner Island, il n'a pas été observé clairement de couches de regel lors du prélèvement. En revanche, près de la zone de fermeture des pores, le pompage de l'air était possible à certaines profondeurs (62, 63 m) mais pas au-dessus (60-61 m) (R. Mulvaney, S. Bernard, comm. pers.), ce qui est en accord avec la présence de couches imperméables dans le névé et une densification qui n'est pas homogène en profondeur.



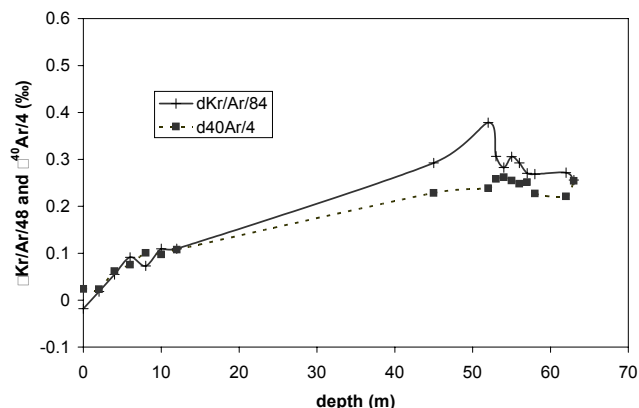
*Figure 3.4 : Profils des rapports élémentaires 44/28 et 32/28 dans le névé de Berkner Island.*

Pour essayer de trancher entre ces deux explications, nous présentons, figure 3.4, les profils des rapports élémentaires (44/28 et 32/28). Ils montrent une diminution de la masse 44 ( $\text{CO}_2$ ) et une augmentation de la masse 32 ( $\text{O}_2$ ) dans la zone non-diffusive. Des mesures similaires sur le site de NorthGRIP confirment que cette évolution des rapports 44/28 et 32/28 est celle attendue. Seul le palier pour le rapport 44/28 de 56 à 58 m de profondeur est surprenant ; cependant, il est aussi observé pour les mesures d'isotopes du méthane sur des bouteilles aux embouts bien adaptés ( $\delta^{13}\text{C}$ , S. Bernard, comm. pers.). Il semble donc que pour ces niveaux de profondeur, la forme du signal soit bien due aux processus de diffusion dans ce névé particulier.

Enfin, lors d'une réunion entre les différents laboratoires européens participant au projet CRYOSTAT (Nice, EGU, 26 Avril 2004), les différentes mesures effectuées sur les gaz dans le névé de Berkner Island ont été présentées avec notamment les profils isotopiques de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et Ar de l'équipe du Climate Institute à Berne. Ces résultats confirment les profils surprenants obtenus au LSCE dans la partie supérieure du névé pour le signal de fractionnement thermique et dans la zone non-diffusive sur les 10 mètres les plus profonds. Le problème d'embouts pour le prélèvement de nos bouteilles est apparemment hors de cause mais le fonctionnement du névé à Berkner Island va devoir être plus exploré. Des mesures supplémentaires sur des bouteilles d'air prélevé entre 50 et 63 m sont prévues.

Malgré les problèmes de prélèvements d'air dans le névé et/ou les caractéristiques du site de Berkner Island, l'air prélevé en 2003 nous a permis de mesurer, pour la première fois, le rapport Kr/Ar sur un névé (les premiers tests avaient été effectués sur des bouteilles d'air du névé de Devon Island qui avaient fuit lors d'expériences précédentes). La figure 3.5 montre que l'évolution globale du  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  est correcte en profondeur si elle est comparée à

celle du  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Nous ne pouvons pas aller plus avant dans l'interprétation de ce profil mais il sert de validation pour la mesure en routine du  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  au LSCE.

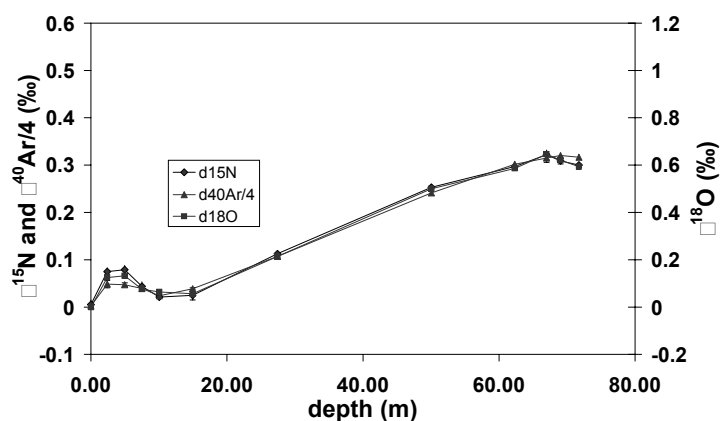


*Figure 3.5 : Evolution du  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  sur le névé de Berkner Island en comparaison avec le  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Pour comparer l'évolution, nous avons rapporté les valeurs à la différence de masse entre les isotopes.*

*Note : Au moment de rendre ce manuscrit, des mesures complémentaires en composés halogénés indiquent que des fuites ont affecté le système de pompage à Berkner Island.*

#### d. NorthGRIP.

Pour éviter les problèmes rencontrés avec les bouteilles en aluminium de Dronning Maud Land et les embouts des bouteilles en verre de Berkner Island, les prélèvements ont été effectués avec des « Silcocans » de l'équipe suisse du Climate Institute à Berne. Les prélèvements sur site et la conservation des échantillons ayant été optimaux pour ce site, les profils présentés sur NorthGRIP permettent de discuter la quantification du signal thermique et les processus physiques ayant lieu dans la zone non-diffusive.



*Figure 3.6 : Mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  effectuées dans le cadre de cette thèse à partir d'air pompé directement à différentes profondeurs dans le névé de NorthGRIP.*

Sur le profil isotopique [Figure 3.6], le signal thermique est très visible dans les 15 m supérieurs. Le premier prélèvement à 2,5 m de profondeur avec des valeurs isotopiques de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  différentes de zéro indique que la zone convective est au maximum de 2,5

m. Le modèle de névé de Jakob Schwander est réglé avec une zone convective de 2 m pour reproduire correctement le profil de  $\delta^{15}\text{N}$ . La profondeur de fermeture des pores est de 72 m mais les valeurs isotopiques n'augmentent plus en dessous de 67 m de profondeur. Par conséquent, la zone non-diffusive, telle qu'elle a été définie plus haut, est d'au moins 5 mètres à NorthGRIP.

#### **i. Quantification du coefficient de fractionnement thermique pour la paire $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .**

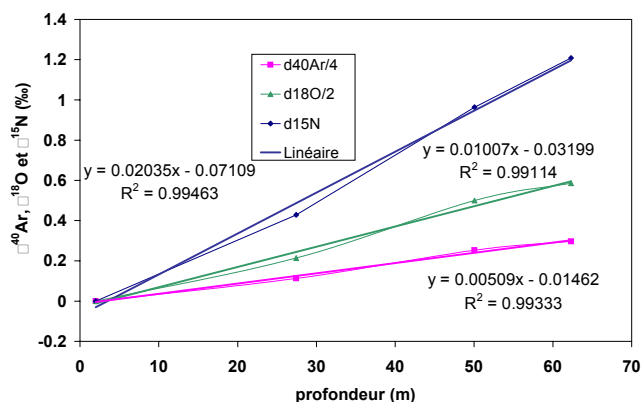
Dans un premier temps, les mesures dans le névé sont utilisées pour mesurer le coefficient de fractionnement thermique associé au mélange  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . En effet, les études de Grachev et Severinghaus [2003a, 2003b] ont permis de donner les valeurs des coefficients de diffusion thermique pour les mélanges  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  et  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  mais celui de l'oxygène manque. Il est pourtant primordial pour déterminer de manière précise le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à partir des mesures brutes de  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air piégé dans la glace en corrigeant des effets de fractionnements gravitationnel et thermique (chapitre I). La détermination de ce coefficient de diffusion thermique a déjà été effectuée à partir des données du névé de Siple Dome [Severinghaus et al., 2001] et de Dôme C [Landais, 2001]. Ces études se concentrent sur la partie du signal des isotopes de l'air comprenant le signal thermique et les amplitudes relatives des signaux thermiques pour l'azote et l'oxygène sont comparées. Le résultat est un coefficient de fractionnement thermique relatif par rapport à celui de la paire d'isotopes majoritaires de l'azote ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ).

Le site de NorthGRIP est un bon candidat pour cette étude car il a une température en moyenne annuelle suffisamment faible pour s'affranchir de la présence de couches imperméables en surface. De plus, comme la majorité des mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  qui seront présentées dans la suite de cette thèse ont été effectuées à NorthGRIP, il est intéressant de déterminer le coefficient de fractionnement thermique associé à la paire d'isotopes majoritaires de l'oxygène sur ce site. Cependant, nous effectuons cette détermination en climat actuel ; c'est pourquoi, les résultats obtenus auparavant sur Dôme C sont utiles car la température actuelle à Dôme C correspond à la température estimée pour le dernier maximum glaciaire à NorthGRIP.

Pour quantifier cet effet thermique, il est nécessaire d'isoler d'abord le signal thermique du signal total (thermique + gravitationnel). Or, le signal gravitationnel est proportionnel à la différence de profondeur diffusive considérée. De plus, sur ce profil de

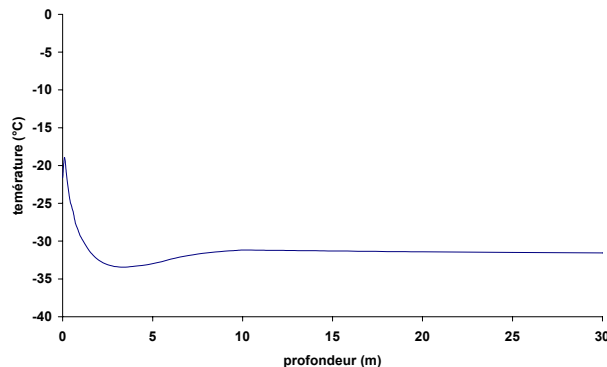
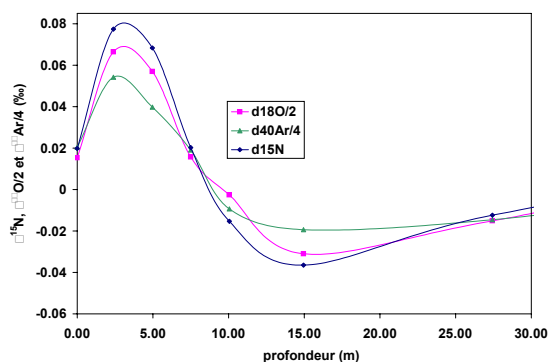
névé, le gradient thermique est négligeable en dessous de 30 m de profondeur (Figure 3.8b). Par conséquent, la pente de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  de 30 à 67 m est simplement le reflet du fractionnement gravitationnel. Une extrapolation de cette pente permettrait d'obtenir une valeur du fractionnement gravitationnel de 0 à 30 m. Cependant, à cause du faible nombre de points entre 30 et 67 m (3), une telle extrapolation est associée à une grande incertitude.

Le modèle de névé de J. Schwander reproduit correctement le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  avec une zone convective de 2 mètres en haut du névé. Par conséquent, pour extrapoler le signal gravitationnel sur l'ensemble du névé, nous imposons un point supplémentaire à 2 m de profondeur avec des valeurs  $\delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{grav}}$  nulles. A partir de 4 points pour chaque paire isotopique, une interpolation linéaire permet de déterminer les pentes du fractionnement gravitationnel (Figure 3.7). L'interpolation à partir de 4 points a une validité assez limitée. Cependant, le coefficient de corrélation est très proche de 1 et les pentes des fractionnements gravitationnels ramenées à la différence de masse (i.e divisées par 2 et 4 respectivement pour  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ ) sont toutes les trois réparties autour de la même valeur comme il est attendu pour un signal purement gravitationnel ne dépendant que de la différence de masse entre les deux isotopes considérés (la pente est de  $0.00507 \text{‰}\cdot\text{m}^{-1}$  à  $3.10^{-5} \text{‰}\cdot\text{m}^{-1}$  près).



*Figure 3.7: Interpolation (à partir de 4 points seulement) du signal gravitationnel dans le névé pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ .*

Pour isoler le signal thermique, il s'agit maintenant de soustraire au signal total le signal gravitationnel déduit pour chaque paire isotopique.



*Figure 3.8.a : Profil de fractionnement thermique pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}/2$  et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$ .*

*Figure 3.8.b : Profil de température dans le névé de NorthGRIP mesuré par Jakob Schwander au moment des prélèvements de gaz.*

La figure 3.8.a illustre le fractionnement thermique seul de 0 à 30 m (négligeable plus bas). De 0 à 7 m, le fractionnement thermique positif est le résultat du gradient entre la température de surface (chaud, été) et la température à environ 3,5 m de profondeur correspondant à l'hiver précédent (Figure 3.8.b). De 7 à 30 m, la valeur des  $\delta_{\text{thermique}}$  est négative correspondant à un fractionnement entre la température du névé à partir de 15 m de profondeur (température moyenne annuelle) et la température à 7 m de profondeur (hiver).

Il est désormais possible de déduire les valeurs des coefficients de fractionnement thermique relatifs à celui de l'azote. La méthode permettant de réduire au maximum les incertitudes liées à la correction du fractionnement gravitationnel est de calculer l'amplitude du signal thermique maximale comme la différence entre la moyenne des deux points à 2,4 et 5 m et le point à 15 m. De cette manière, on obtient :

$$\Omega_{40\text{Ar}/36\text{Ar}} = 2.428 \cdot \Omega_{15\text{N}/14\text{N}}$$

$$\Omega_{18\text{O}/16\text{O}} = 1.696 \cdot \Omega_{15\text{N}/14\text{N}}$$

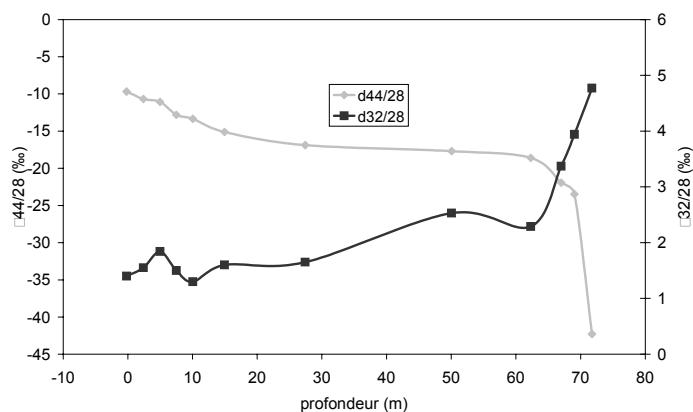
L'incertitude uniquement liée à l'incertitude analytique est de l'ordre de 20%. Ces résultats sont comparables aux estimations de Grachev et Severinghaus [2003a, 2003b] qui estiment le rapport  $\Omega_{40\text{Ar}/36\text{Ar}}/\Omega_{15\text{N}/14\text{N}}$  à 2.529 à une température moyenne de  $-33^\circ\text{C}$ . Pour le rapport  $\Omega_{18\text{O}/16\text{O}}/\Omega_{15\text{N}/14\text{N}}$ , aucune étude précise comparable à celles de Grachev et Severinghaus n'a été menée. D'autres estimations basées sur des mesures dans le névé comparables à notre étude ont donné des valeurs proches ( $1.640$  à  $-31^\circ\text{C}$  [Severinghaus et al., 2001] ;  $1.560$  à  $-55^\circ\text{C}$  dans le névé de Dôme C [Landais, 2001]). La température moyenne est susceptible d'influencer légèrement le rapport  $\Omega_{18\text{O}/16\text{O}}/\Omega_{15\text{N}/14\text{N}}$  comme elle influence le rapport  $\Omega_{40\text{Ar}/36\text{Ar}}/\Omega_{15\text{N}/14\text{N}}$  (augmentation de 0,05 pour une augmentation de  $10^\circ\text{C}$  de

température). Malgré cette influence, notre estimation reste cohérente avec les études précédentes, vu les incertitudes associées.

Dans les applications à l'air piégé dans la glace à NorthGRIP (chapitre IV), nous utiliserons une valeur de 1,6 pour le coefficient de diffusion thermique de l'oxygène relatif à l'azote (valeur intermédiaire entre NorthGRIP interglaciaire et Dôme C actuel, i.e. NorthGRIP glaciaire) pour corriger le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{total}}$  des effets gravitationnels et thermiques et déduire la valeur du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur les séries d'événements de Dansgaard-Oeschger au début de la période glaciaire. Ces corrections, du même ordre que le signal mesuré, sont indispensables d'où l'intérêt d'avoir des mesures précises de  $\delta^{15}\text{N}$ . La correction de l'effet thermique par rapport au seul effet gravitationnel pris en compte jusqu'à présent dans l'expression du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est de 0,04‰ au maximum pour un signal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  qui varie de 0 à 1‰. Elle est significative par rapport à l'erreur de 0,015‰ sur les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$ .

## ii. La zone non-diffusive

Le schéma simpliste du névé présenté dans le chapitre I mentionne l'existence d'une zone non-diffusive dans laquelle l'air ne diffuse plus mais où il n'est pas piégé non plus (il est encore possible de pomper cet air pour en effectuer un prélèvement). Dans cette zone, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  doivent être constantes comme les résultats de Battle et al. [1996], Bender et al. [1994b] et Trudinger et al. [2002] l'indiquent pour le  $\delta^{15}\text{N}$ . La figure 3.6 suggère cependant que les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ne sont pas tout à fait constantes dans cette zone à NorthGRIP et diminuent avec la profondeur. Les résultats de Berkner Island (Figure 3.3) conduisent à la même conclusion : les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  varient dans la zone non-diffusive. Cependant, ces observations étant basées à NorthGRIP sur trois points de mesure restent discutables. Pour aller plus loin, nous avons représenté, figure 3.9, les mesures de  $\delta_{44/28}$  et  $\delta_{32/28}$ . En première approximation, la valeur de  $\delta_{44/28}$  indique la concentration de  $\text{CO}_2$  (de masse 44) par rapport à l'azote (de masse 28) même si la présence de  $\text{N}_2\text{O}$  contribue aussi à la concentration de masse 44 et si les ions  $\text{CO}^+$  formés dans la source du spectromètre de masse ont une masse de  $28 \text{ g.mol}^{-1}$ .



*Figure 3.9 : Site de NorthGRIP, mesures de  $\delta_{44/28}$ ,  $\delta_{32/28}$  dans le névé.*

Le rapport 44/28 diminue de 10‰ de 0 à 62 mètres et chute ensuite brutalement (20‰ en 10 m). Cette évolution est en accord avec des mesures de CO<sub>2</sub> dans l'air du névé (e.g. [Etheridge et al., 1996, 1998]). Elle reflète l'existence de la zone non-diffusive ou très faiblement diffusive. En effet, le gaz qui ne peut plus diffuser librement est assez ancien. Dans la zone non-diffusive, l'air peut avoir plus d'une centaine d'années au Groenland et il est caractérisé par des teneurs atmosphériques plus faibles en CO<sub>2</sub>. Comme nous ne mesurons pas uniquement le CO<sub>2</sub> par la masse 44, nous ne pouvons pas quantifier la variation atmosphérique de CO<sub>2</sub> enregistrée à NorthGRIP.

Si le rapport 44/28 confirme l'idée communément admise d'une zone non-diffusive qui empêche simplement la diffusion verticale, il en va différemment du rapport 32/28. En effet, celui-ci augmente nettement dans la zone non-diffusive. Cette augmentation ne peut pas être le reflet d'une variation de teneur atmosphérique en oxygène très différente de l'actuelle il y a une centaine d'années. De plus, Leuenberger et al. [2002] ont montré qu'une telle évolution n'était pas liée au pompage dans le névé. Par conséquent, la zone non-diffusive n'est pas simplement une zone de très faible diffusion et certains processus de fractionnements, au moins élémentaires, y sont associés. Battle et al. [1996] ont observé la même évolution du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à la base du névé à Pole Sud et ont suggéré qu'elle était liée à un processus d'effusion lors de la fermeture des pores. En se fermant sous l'effet du poids de la neige, les bulles d'air sont en surpression et expulsent les molécules d'air vers l'extérieur par le mince canal transitoire qui relie l'intérieur de la bulle à l'air libre dans le



reste du névé [Craig et al., 1988]. Les molécules de dioxygène sont plus petites que les molécules de diazote (0,2 nm contre 0,205 nm). Par conséquent, elles vont être plus facilement expulsées de la zone de fermeture des pores. Cet excès en dioxygène se concentre ensuite dans la zone non-diffusive.

Cette explication pour l'excès en oxygène à la base du névé semble bien étayée si nous considérons différents sites. Kenji Kamawura [2000] a mesuré le rapport  $O_2/N_2$  ainsi que le  $\delta^{15}N$  dans deux névés en Antarctique (H72 et Dôme F). Le site de H72 montre des profils de  $\delta^{15}N$  et de  $O_2/N_2$  comparables à ceux observés à NorthGRIP. Pour Dôme F, les résultats obtenus suggèrent que la zone non-diffusive est quasiment inexistante sur la base des mesures de  $\delta^{15}N$  : comme sur les mesures de  $\delta^{15}N$  dans le névé de Dôme C reproduites au début de ce chapitre, aucun palier n'est clairement atteint en  $\delta^{15}N$  avant que les prélèvements par pompage de l'air dans le névé ne deviennent impossibles à cause de l'imperméabilité de la glace. De même, le rapport  $O_2/N_2$  à Dôme F n'augmente pas à la base du névé. Cette fois, la zone de fermeture des pores est très localisée et l'excès d'oxygène à la base du névé produit par effusion peut diffuser dans l'ensemble de l'air circulant dans le névé car aucune zone non-diffusive ne l'isole à la base du névé.

L'existence d'une zone non-diffusive variable selon les sites semble bien établie. Elle est détectable par un excès significatif d'oxygène par rapport à la concentration atmosphérique actuelle et un palier en  $\delta^{15}N$ . Il s'agit, d'une part, de savoir ce qui contraint l'épaisseur de cette zone non-diffusive et, d'autre part, de déterminer si le processus de fermeture des pores modifie les valeurs de  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$  et  $\delta^{40}Ar$  dans le névé et surtout dans l'air piégé dans la glace comme il modifie le rapport  $O_2/N_2$ . Pour répondre à la première question, nous avons effectué une revue des différents névés étudiés avec leurs caractéristiques principales (accumulation, température).

#### **4) Comparaison de différents névés.**

## Chapitre III : Le névé, fractionnement et processus de piégeage

Site	taux d'accumulation (eq eau/an)	température moyenne annuelle	profondeur de la zone convective	profondeur de fermeture des pores (mesures)	profondeur de la zone non-diffusive	profondeur de fermeture des pores modélisée [Goujon et al., 2003]	profondeur de fermeture des pores modélisée [Schwander et al., 1997]
Vostok <sup>1</sup>	2,2 cm	-57,3°C	12 m	102 m	2 m	100 m	100 m
South Pole <sup>2</sup>	7 cm	-51°C	< 1 m	123 m	7 m	110 m	115 m
Siple Dome <sup>3</sup>	8 cm	-25°C	<1,5 m	56 m	8 m	47,5 m	47 m
Dronning Maud Land <sup>4</sup>	7 cm	-39°C	< 5 m	74 m	7 m	69 m	72 m
Dome C <sup>4</sup>	2,5 cm	-54,5°C	< 5 m	100 m	3 m	100 m	100 m
Dome F <sup>5</sup>	2,7 cm	-58°C	5-10 m	100 m	< 4 m	115 m	120 m
Berkner Island <sup>6</sup>	26 cm	-26°C	< 2 m	63 m	11-13 m	60 m	59 m
H72 <sup>5</sup>	35 cm	-20°C	< 2 m	65 m	10 m	52 m	53 m
DSSW20K (Law Dome) <sup>7</sup>	15 cm	-22 °C	?	52 m	11 m	??	46 m
DE08 (Law Dome) <sup>8</sup>	140 cm	-19°C	?	86 m	12 m	??	72 m
NorthGRIP <sup>9</sup>	19 cm	-32°C	2 m	72 m	5-10 m	67,5 m	67 m

références:

1-Bender et al., 1994b

2-Battle et al., 1996

3-Severinghaus et al., 2001; Severinghaus, Comm. Pers.

4-A. Landais dans Leuenberger et al., in prep

5-Kamawura, thèse de doctorat

6-A. Landais + Sophie Bernard Comm. Pers.

7-Trudinger et al., 2002

8-Trudinger et al., 1997

9-A. Landais

*Tableau 3.1 : Revue de différents névés étudiés avec les caractéristiques principales en surface (accumulation en équivalent en glace par an, température moyenne annuelle). Dans ce tableau, nous avons pris les caractéristiques de surface obtenues par des études glaciologiques (modèle de densification, mesure de température dans le trou de forage). Ces estimations sont parfois en désaccord avec les observations météorologiques (3,1 cm d'équivalent en glace par an pour le taux d'accumulation à Dôme C, -49°C pour la température moyenne annuelle à South Pole).*

Une comparaison de différents névés est effectuée sur le tableau 3.1. Nous avons choisi de sélectionner les névés pour lesquels des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  ont été effectués et d'interpréter la structure du névé en fonction de la répartition du  $\delta^{15}\text{N}$ . Ce choix correspond à l'approche développée dans cette thèse d'interprétation des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  dans la glace. Plus précisément, nous avons choisi de décrire la profondeur de la zone convective comme la zone où le  $\delta^{15}\text{N}$  est égal à zéro et la zone non-diffusive comme la zone où le  $\delta^{15}\text{N}$  est stable (ou légèrement décroissant). La profondeur de fermeture des pores est celle à laquelle le pompage de l'air est impossible. Ce choix est différent de celui adopté par Arnaud et al. [2000] et Goujon et al. [2003] par exemple. En effet, les modèles de névé définissent la profondeur de la zone convective, le haut de la zone non-diffusive et la profondeur de fermeture des pores par des densités critiques atteintes pour la neige (dépendant des caractéristiques de surface de chaque site).

### a. La zone convective

Les névés étudiés au LSCE ne présentent aucune zone convective, d'autres névés situés en Antarctique sur des sites très froids et à faible taux d'accumulation ont une zone convective d'une dizaine de mètres aujourd'hui (Dôme F, Vostok) (Tableau 3.1). Il est tentant de relier l'existence d'une zone convective profonde à ces caractéristiques extrêmes de surface du plateau Est Antarctique (taux d'accumulation température extrêmement bas). En effet, avec un faible taux d'accumulation associé au vent de surface qui déplace sans arrêt la neige de surface, il est impossible de séparer la couche de neige tombée l'été de la couche de neige tombée l'hiver. La densité augmente de façon homogène en profondeur; ce qui n'est pas le cas dans les névés à plus fort taux d'accumulation où il existe une différence de densité entre couches d'hiver et couches d'été (Figure 3.10). Dans les sites à fort taux d'accumulation, il est logique d'imaginer qu'une couche saisonnière à haute densité par rapport à la densité moyenne annuelle bloque la convection dans le haut du névé alors que dans un névé à faible taux d'accumulation, à la profondeur équivalente, la densité moyenne annuelle permet la convection. Il serait donc logique d'associer l'absence de zone convective à des sites de fort taux d'accumulation. Cependant, l'absence d'une zone convective significative dans le névé de Dôme C (site qui a les mêmes caractéristiques de surface que Dôme F et Vostok) infirme ce raisonnement.

D'autres explications ont été suggérées pour expliquer l'existence d'une zone convective. La convection thermique peut être écartée sur la base d'un simple calcul de nombre de Rayleigh critique avec le gradient de température actuel dans le haut du névé [Schwander et al., 2002]. Colbeck [1989] a lancé l'idée que le relief de surface pouvait influencer la convection par le vent dans la couche de surface. En effet, l'existence de petites dunes en surface de la calotte combinée à l'action du vent produit des zones de dépression. Ces variations locales de pression peuvent conduire à un pompage de l'air de la partie supérieure du névé et induire une convection. Colbeck [1989] ont estimé à 10 m la profondeur du névé affectée par un tel phénomène. Plus récemment (janvier 2004), J. Severinghaus a observé, sur un site de mégadunes sur le plateau Antarctique, des zones convectives d'une vingtaine de mètres dues à la structure de la neige (grains très larges en surface et présence de fissures macroscopiques [Severinghaus, 2004]). Les mégadunes (5 km de long pour moins de 10 m de haut) sont actuellement parmi les régions les plus froides et les plus exposées au vent d'Antarctique. Par conséquent, elles peuvent présenter une certaine analogie avec les sites de Vostok, Dôme F et Dôme C en période glaciaire.

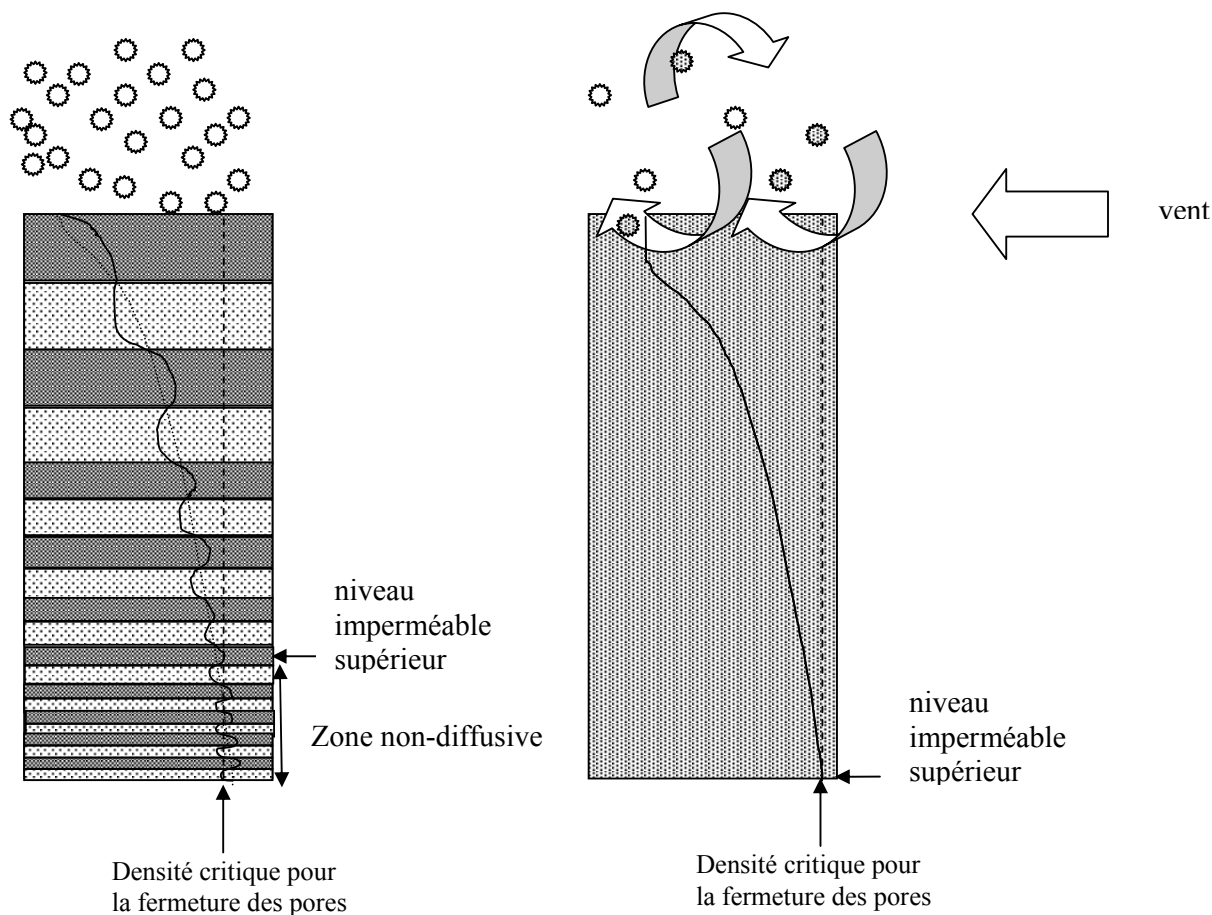
### **b. La zone non-diffusive.**

Les profondeurs de zone non-diffusive sont aussi indiquées sur le tableau 3.1. Dans ce cas, il semble que les sites les plus froids associés aux taux d'accumulation les plus faibles (Dôme C, Vostok et Dôme F) ne montrent aucune (ou une très faible) zone non-diffusive. La présence d'une zone non-diffusive pour les autres sites est en accord avec l'existence de couches de densité différente entre été et hiver (Figure 3.10). En effet, la fermeture des pores correspond à une certaine densité de la neige ( $\sim 0,84$ ). Une fois cette densité atteinte, la couche est imperméable. Cependant, sur les sites à fort taux d'accumulation, les couches d'été (faible densité) sont différenciables des couches d'hiver (forte densité). Dans de tels sites, ces variations de densité de surface se conservent tout au long du processus de densification du névé et se retrouvent en bas du névé dans la zone de fermeture des pores. La couche de relativement forte densité peut devenir imperméable alors que les couches plus profondes n'ont pas atteint la densité de 0,84 [Schwander et Stauffer, 1984 ; Stauffer et al., 1985].

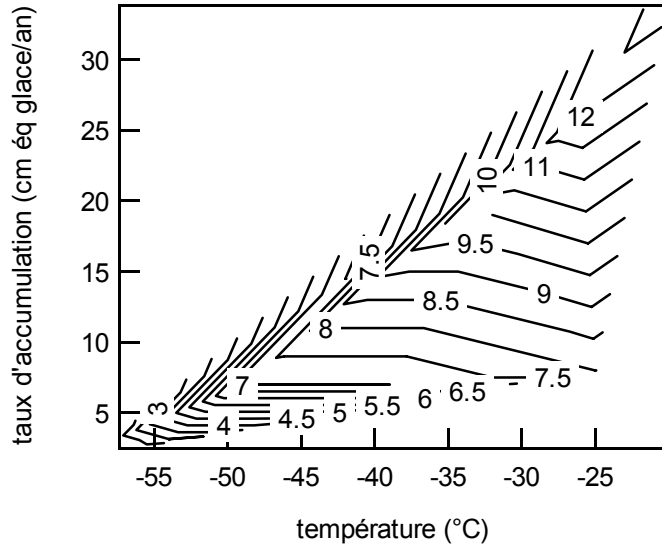
Une zone non-diffusive est ainsi créée dans laquelle l'air diffuse encore d'une couche à une autre mais ne peut plus s'échapper vers le haut du névé. L'air peut encore être pompé à cette profondeur même s'il ne s'échange plus avec l'air de la colonne diffusive. Une telle explication est en accord avec les mesures de teneurs en air dans la glace de Law Dome [Delmotte et al., 1999] qui montrent une grande variabilité saisonnière avec plus d'air dans les couches d'été. En outre, les mesures de densité le long du névé (e.g. [Kamawura, 2000]) décrivent, pour les sites à fort taux d'accumulation, un profil de densité bruité alors que pour les sites à faible taux d'accumulation (pour lesquels la densité de surface est homogénéisée par le vent) ce profil suit les équations données par Herron and Langway [1980] et Pimienta [1987]. En résumé, l'existence de la zone non-diffusive semble reliée au taux d'accumulation et à la température des sites considérés. Ce constat est représenté figure 3.10 avec une évolution de l'épaisseur de la zone non-diffusive avec la température et le taux d'accumulation en surface. Notons cependant que pour les sites à très fort taux d'accumulation (Law Dome), la zone non-diffusive ne dépasse pas les 12 m de profondeur (non représenté sur la figure 3.10). Il faut donc conclure que si le schéma du névé doit faire effectivement apparaître une zone non-diffusive qui peut varier d'un site à l'autre et aussi dans le temps sur un même site, il est peu probable qu'elle dépasse cette limite haute des 12 m de profondeur.

Névé à fort taux d'accumulation

Névé à faible taux d'accumulation+vent



*figure 3.10 :Schéma de densification du névé pour deux sites aux caractéristiques complètement différentes. A gauche, un site à fort taux d'accumulation (type NorthGRIP, H72, Law Dome ou Berkner Island) présente un profil de densité (trait plein noir) marqué par l'alternance des couches denses (été en gris foncé) et moins denses (hiver en gris clair). Le profil de densité tel qu'il est modélisé apparaît en trait gris. La première couche imperméable apparaît quand la couche d'hiver atteint la densité critique pour la fermeture des pores et la fermeture des pores est définitive quand la couche d'été atteint aussi cette densité critique. Il existe donc une zone non-diffusive. A droite, un site à faible taux d'accumulation et à fort vent de surface (Vostok, Dôme F et Dôme C ?) a une densité de surface homogène au cours des saisons. Le profil de densité mesuré et le profil modélisé sont identiques (trait plein). Il n'y a pas de zone non-diffusive et l'existence d'une zone convective pourrait être favorisée.*



*Figure 3.11 : Evolution de la zone non-diffusive (m) en fonction de la température et du taux d'accumulation du site considéré. Les deux névés de Law Dome n'ont pas été ajoutés à cause du taux d'accumulation très important.*

### c. La profondeur de fermeture des pores.

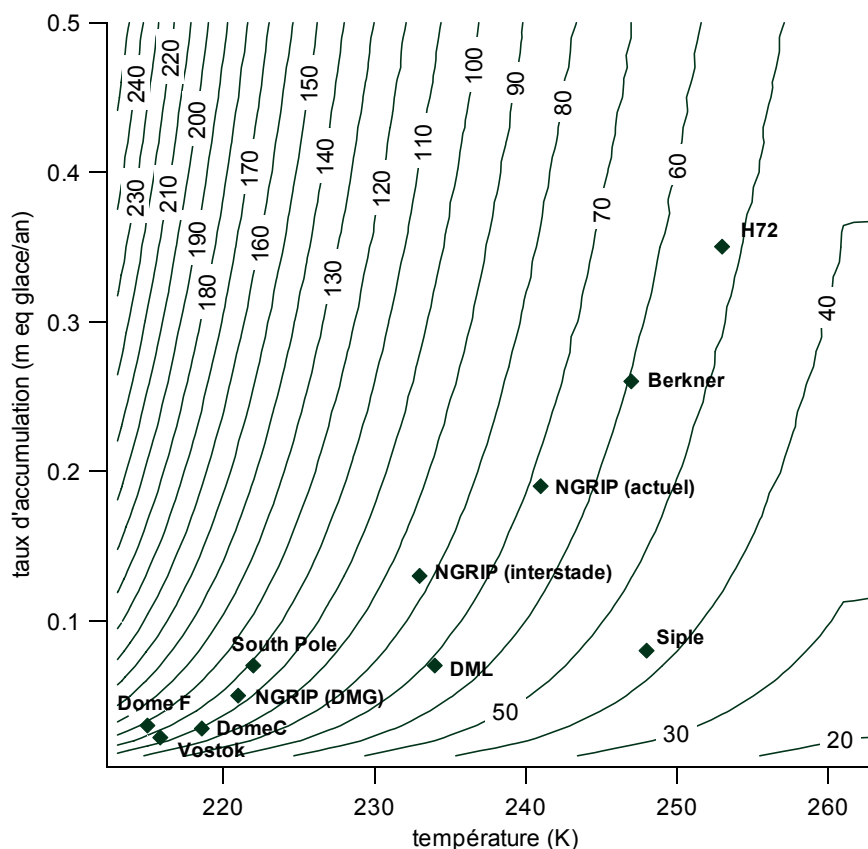
Le tableau 3.1 permet de comparer les résultats de deux modèles de densification [Goujon et al., 2003 ; Schwander et al., 1997] aux différentes observations. A l'origine, les modèles développés par J. Schwander, d'une part, et d'autre part par P. Pimienta, J.-M. Barnola, L. Arnaud et C. Goujon disposaient comme seules données des profils de densité dans les névés de Vostok, GRIP et Byrd. C'est à partir de ces profils que la calibration semi-empirique des modèles a été effectuée. Ils donnent des résultats très similaires bien que les équations décrivant la densification du névé soient différentes. Puisque la calibration des modèles a été effectuée à partir de données de névé à Vostok entre autres, l'accord entre profondeurs de fermeture des pores observée et modélisée à Vostok est excellent. De même, pour le site de Dôme C, le modèle prédit correctement la zone de fermeture des pores. Pour NorthGRIP et Siple Dome, le modèle est relativement proche des observations mais la profondeur de fermeture des pores modélisée est systématiquement plus faible que celle observée. Enfin, pour les sites de Pole Sud, Dôme F, H72 et DE08, le modèle est en désaccord avec les données et encore une fois le modèle donne une profondeur de fermeture des pores moins profonde qu'en réalité.

L'incertitude sur la température moyenne annuelle et le taux d'accumulation pourrait expliquer une partie des disparités. Une modification d'un degré de la température moyenne annuelle pour des sites à température moyenne annuelle très faible (Dôme C, Dôme F ou Vostok) donne une erreur de 5 mètres sur l'estimation de la profondeur de la zone de fermeture des pores (Figure 3.12). En général, pour chaque site, les différentes méthodes de

mesure donnent une température moyenne annuelle dans une gamme de 2°C. Le même raisonnement peut être appliqué pour les faibles taux d'accumulation : 5 millimètres d'équivalent en glace par an de différence conduisent à une différence de profondeur de fermeture des pores de 10 mètres. Cette sensibilité de la profondeur de fermeture des pores à la température et au taux d'accumulation est sans doute une limite importante pour les modèles quant il s'agit de simuler les sites très froids.

Une étude de sensibilité plus détaillée peut être entreprise pour le site de Pole Sud. La température moyenne annuelle mesurée de 1957 à 1993 à Pole Sud est de -49,3°C (variant de -48,8°C à -50,3°C selon les années) alors que celle mesurée à 15 mètres de profondeur dans le trou de forage en 2000 [Severinghaus et al., 2001] est de -51°C. De même, le taux d'accumulation a été estimé par Mosley-Thompson [1995] : il passe de 7 cm d'équivalent en glace par an en 1960 à 9 cm d'équivalent en glace par an en 1996 (l'erreur sur le taux d'accumulation est d'1 cm d'équivalent en glace par an). Le modèle de Goujon et al. [2003] utilisé avec une température de - 49,3°C en surface et un taux d'accumulation de 7 cm d'équivalent en glace par an mène à une estimation de la profondeur de fermeture des pores de 100 mètres alors que pour une température de -51°C et un taux d'accumulation de 9 cm d'équivalent en glace par an, la profondeur de fermeture des pores est de 117 mètres.

Les disparités entre modèle et données peuvent aussi être expliquées par des définitions différentes pour la profondeur de fermeture des pores adoptées ici et par les modélisateurs. Cette différence de définition joue énormément pour les sites à fort taux d'accumulation où les variations saisonnières influent sur le profil de densité. Les modèles n'intègrent pas cette variabilité saisonnière. Or, nous avons déjà indiqué qu'il y a une différence entre les couches de neige estivales (moins denses) et les couches hivernales (plus denses). Par conséquent, sur les sites à fort taux d'accumulation, une couche hivernale peut atteindre la densité de la zone de fermeture des pores alors que la densité de la couche annuelle (celle donnée par le modèle) l'atteindra quelques mètres plus bas (Figure 3.10). De même, des couches d'été, de densité inférieure à la densité critique, subsisteront plus en profondeur qu'au niveau de la fermeture des pores donnée par le modèle. Cette deuxième explication permet de justifier la différence entre modèle et observations sur des sites à fort taux d'accumulation (H72, DE08). Pour les sites à faible taux d'accumulation, la première explication semble plus pertinente pour expliquer au moins une part de la différence entre modèle et observations.



*Figure 3.12 : Evolution de la zone de fermeture des pores donnée par le modèle de Jean-Marc Barnola [Goujon et al., 2003] en fonction du taux d'accumulation et de la température moyenne annuelle. Les principaux sites étudiés ont été reportés sur ce graphique avec leurs caractéristiques de surface. Pour NorthGRIP, qui est le site le plus étudié dans cette thèse, nous avons reporté les caractéristiques pour le dernier maximum glaciaire et pour la période chaude d'un événement de Dansgaard-Oeschger moyen (interstade). Les caractéristiques de NorthGRIP en période glaciaire sont les mêmes que celles de plusieurs sites en Antarctique actuellement.*

#### **d. Le processus de fermeture des pores : fractionnement associé ?**

Les mesures isotopiques dans le névé de NorthGRIP suggéraient une variation du  $\delta^{15}\text{N}$  et du  $\delta^{18}\text{O}$  dans la zone non-diffusive. Ces résultats ont été comparés avec les données de Jeff Severinghaus sur le névé de Siple Dome avec une résolution spatiale de l'ordre du mètre dans la zone non-diffusive (comm. pers., 2003). Ces données sont en accord avec les nôtres et indiquent un fractionnement en oxygène et éventuellement en azote relié au processus d'effusion qui exclut l'oxygène des bulles en cours de fermeture dans la zone non-diffusive. Lors de la fermeture des pores, il est logique que les isotopes les plus légers diffusent plus vite vers l'extérieur des bulles en cours de fermeture ; par conséquent, le rapport isotopique dans



l'air du névé est appauvri et enrichi dans les bulles d'air. Il semble que ces fractionnements soient reliés au  $\delta^{32}/28$  comme  $\Delta\delta^{18}\text{O} = -0,1 \cdot \Delta\delta^{32}/28$  et  $\Delta\delta^{15}\text{N} = -0,05 \cdot \Delta\delta^{32}/28$ . Cependant, ces conclusions ne doivent pas être considérées comme définitives car elles reposent sur un nombre d'observations assez restreint. Nous suggérons néanmoins que le processus de fermeture des pores peut affecter les valeurs isotopiques de l'air piégé dans la glace. Une des manières de corriger cet effet (assez limité d'après nos mesures) serait d'effectuer une correction supplémentaire pour les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  à partir des valeurs du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  contenu dans l'air piégé dans la glace à chaque niveau de profondeur.

## 5) Conclusions sur le névé actuel.

Les mesures effectuées dans les névés ont permis de :

- (1) Affiner l'estimation du coefficient de diffusion thermique pour les isotopes de l'oxygène dans le but de l'appliquer aux mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  effectuées sur NorthGRIP.
- (2) Affiner la connaissance de la structure du névé en définissant une zone non-diffusive variable selon les caractéristiques de surface du site (température et taux d'accumulation). Cette zone non-diffusive ne dépasse pas 12 m de profondeur.
- (3) Mettre l'accent sur les limites des modèles de névé pour déterminer avec précision la profondeur de fermeture des pores (incertitude sur la détermination de la température et du taux d'accumulation très importante pour les sites très froids).
- (4) Suggérer un fractionnement additionnel qui peut avoir lieu lors du processus de fermeture des pores affectant le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  et éventuellement les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ .

Ces conclusions sur les névés actuels et leur modélisation sont bien établies. Dans la suite du chapitre, nous allons utiliser la valeur du  $\delta^{15}\text{N}$  comme indicateur de profondeur de la zone diffusive (signal gravitationnel uniquement) pour les périodes passées. Nous ferons implicitement l'hypothèse que le fractionnement éventuel lors de la fermeture des pores (4) affecte de façon négligeable la répartition isotopique de l'azote piégé dans la glace dans le passé. En effet, la dépendance entre le  $\delta^{15}\text{N}$  et le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  suggérée par nos mesures sur le névé de NorthGRIP implique que les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  attendues pour des variations de

$\delta^{32}/28$  de 10‰ au maximum à NorthGRIP sont inférieures à 0,005‰ (comparable à la précision analytique).

## 6) Evolution du névé lors d'une déglaciation

### a. Rappel de la problématique

Les modèles de névé actuels décrivent de façon satisfaisante les profondeurs de zone diffusives pour la période actuelle à la fois au Groenland et en Antarctique. Quant à l'évolution du névé au cours du temps, les modèles suggèrent que, pour une diminution de température et de taux d'accumulation telle qu'elle est estimée pour le passage d'une période interglaciaire à une période glaciaire, le névé voit sa profondeur de fermeture des pores augmenter au Groenland (Figure 3.12 pour NorthGRIP) et en Antarctique. Un tel résultat est en accord avec les données actuelles (le névé de NorthGRIP est moins profond que le névé de Dôme C) et avec les données de  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace au Groenland. En effet, Schwander et al. [1997] montrent que les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  à GRIP sont plus importantes en période glaciaire qu'en période interglaciaire. Interprétant un tel signal dans des périodes climatiquement stables comme un signal résultant uniquement du fractionnement gravitationnel, ils concluent que la zone diffuseuse est plus grande en période glaciaire. Si les zones convective et non-diffusive n'ont pas varié, l'augmentation de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurée se traduit par une augmentation de 20 mètres de la profondeur de fermeture des pores. Nos résultats sur les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  pendant la dernière période glaciaire et pendant le dernier interglaciaire sur les sites de GRIP et de NorthGRIP sont en accord avec les observations de Schwander et al. [1997] (cf chapitres suivants). Enfin, le modèle de Goujon et al. [2003] reproduit de façon correcte ces évolutions à GRIP, NorthGRIP et GISP2.

Si le fonctionnement du névé et la répartition du  $\delta^{15}\text{N}$  semblent compris au Groenland, ce n'est pas le cas en Antarctique [Caillon et al., 2003 ; Kamawura, 2001 ; Sowers, 1992 ; Dreyfus, 2003]. Les sites étudiés sont caractérisés par des températures très basses ( $-55^\circ\text{C}$ ) et des taux d'accumulation faibles ( $< 3$  cm d'équivalent en glace par an), les plus bas du monde. Les caractéristiques particulières de ces sites expliquent peut-être pourquoi les modèles de névé qui contiennent une partie de description empirique ne reproduisent pas ces évolutions pour des périodes climatiques pour lesquelles il n'existe aucun équivalent actuel. C'est dans ce cadre que nous avons entrepris une étude originale de l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'air piégé dans la glace sur le plateau de Dronning Maud Land en Antarctique, au sud de l'océan Atlantique (Kohnen Station,  $75^\circ 00'\text{S}$ ,  $00^\circ 04'\text{E}$ ). Ce site de forage, situé à  $2^\circ$  plus au nord et

700 m plus haut que le site où ont été effectués les prélèvements d'air dans le névé, est caractérisé par une température en moyenne annuelle de  $-44,6^{\circ}\text{C}$  et un taux d'accumulation de 7 cm d'équivalent en glace par an. Ces caractéristiques sont intermédiaires entre celles des sites du plateau antarctique de l'est et celles du Groenland. L'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  pour la dernière transition glaciaire-interglaciaire à Kohnen Station (DML) est un élément important pour comprendre ce qui régit l'évolution du névé dans les sites à faible taux d'accumulation.

## b. Les mesures

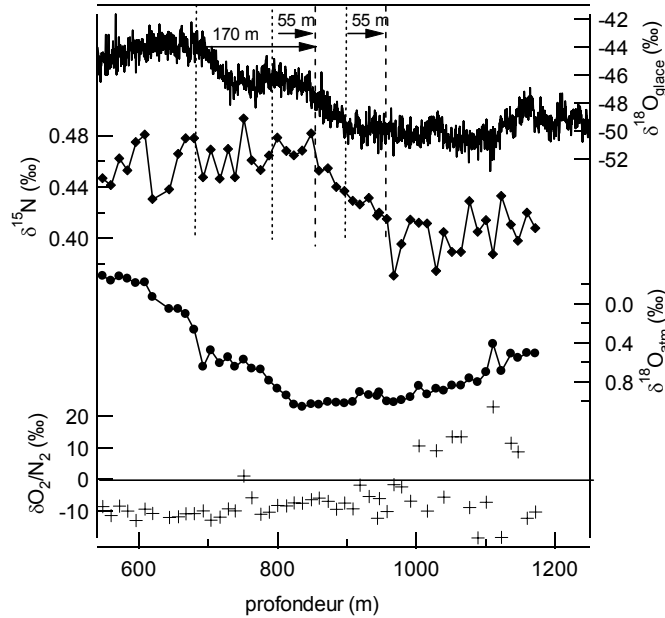
Nous avons effectué des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur 52 niveaux de profondeur couvrant la transition glaciaire-interglaciaire dans l'air de la carotte de Kohnen avec une résolution spatiale de 10 m (de 548 à 1172 m, Figure 3.13). Pour chaque niveau de profondeur, deux échantillons ont été extraits et mesurés et des vérifications ont été effectuées sur 4 niveaux de profondeur (à nouveau 2 échantillons). Nous avons apporté un soin tout particulier à effectuer ces vérifications pour deux raisons :

- La résolution spatiale de 10 m pour effectuer les mesures est extrêmement faible (elle a été imposée par le partage de la glace). Le  $\delta^{15}\text{N}$  résulte de fractionnements thermique et gravitationnel imposés par le climat local qui est susceptible de varier rapidement. Une mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  tous les 10 mètres ne reflète pas une moyenne de l'évolution du névé sur 300 années (aux profondeurs étudiées, le modèle d'âge pour DML donne une correspondance de 10 m pour 300 ans). Nos vérifications sur les mesures montrent effectivement que le profil bruité obtenu sur la figure 3.13 n'est pas lié à l'erreur de mesure mais à une véritable variabilité à haute fréquence du  $\delta^{15}\text{N}$  liée de façon complexe aux conditions de surface.
- Les mesures sont effectuées dans la zone de formation des clathrates (la zone fragile est située de 700 à 900 m ; en dessous, les clathrates se forment progressivement sur quelques centaines de mètres). Les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Figure 3.13) dans l'air piégé dans la glace confirment que pour la zone de 1000 à 1200 m, l'air était isolé, avant forage, dans des clathrates en formation. En effet, le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , qui est habituellement négatif

dans l'air piégé dans la glace, à cause du processus d'effusion lors de la fermeture des pores, est positif dans certains échantillons de glace de 1000 à 1200 m de profondeur. Or, dans la zone de formation des clathrates, où coexistent clathrates et bulles d'air, les clathrates sont relativement enrichis en oxygène [Ikeda et al., 1999]. Notre méthode d'extraction est censée extraire de façon identique l'air des clathrates et des bulles d'air. Cependant, le fait que nous ayons des échantillons avec de l'air enrichi en oxygène suggère que lors du stockage de la glace, de la découpe ou de l'extraction, nous avons favorisé la conservation puis l'extraction de l'air stocké sous forme de clathrates par rapport à celui des bulles d'air dans les zones mixtes.

L'erreur analytique associée est de 0,006‰ pour le  $\delta^{15}\text{N}$  et 0,015‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}$ . Il est possible (cf chapitre V) qu'un fractionnement supplémentaire sur l'oxygène soit associé à la formation des clathrates mais aucun effet n'est attendu pour le  $\delta^{15}\text{N}$ .

Le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Figure 3.13) est en accord avec les mesures effectuées sur cette période sur les différentes carottes de glace de l'Antarctique et du Groenland et montre un maximum autour de 1,2‰ à 850 m correspondant au dernier maximum glaciaire (maximum de l'extension des calottes de glace) puis une diminution vers l'Holocène. A cause du long temps de résidence atmosphérique associé, l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}$  de l' $\text{O}_2$  est la même dans l'air piégé au Groenland et en Antarctique pour une même période de temps. Pour le dernier maximum glaciaire, tous les enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  dans les carottes de glace indiquent un maximum de 1,2‰. Cette évolution correcte du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  suggère que le fait d'avoir effectué les mesures dans la zone fragile de la carotte de glace et de formation des clathrates n'a pas nui à la qualité des mesures. Seule la préparation des échantillons en a été affectée : la glace se casse plus facilement lors de la découpe sur la zone fragile. Le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  est bruité mais montre une claire augmentation depuis la période glaciaire vers la période interglaciaire de 0,05‰.

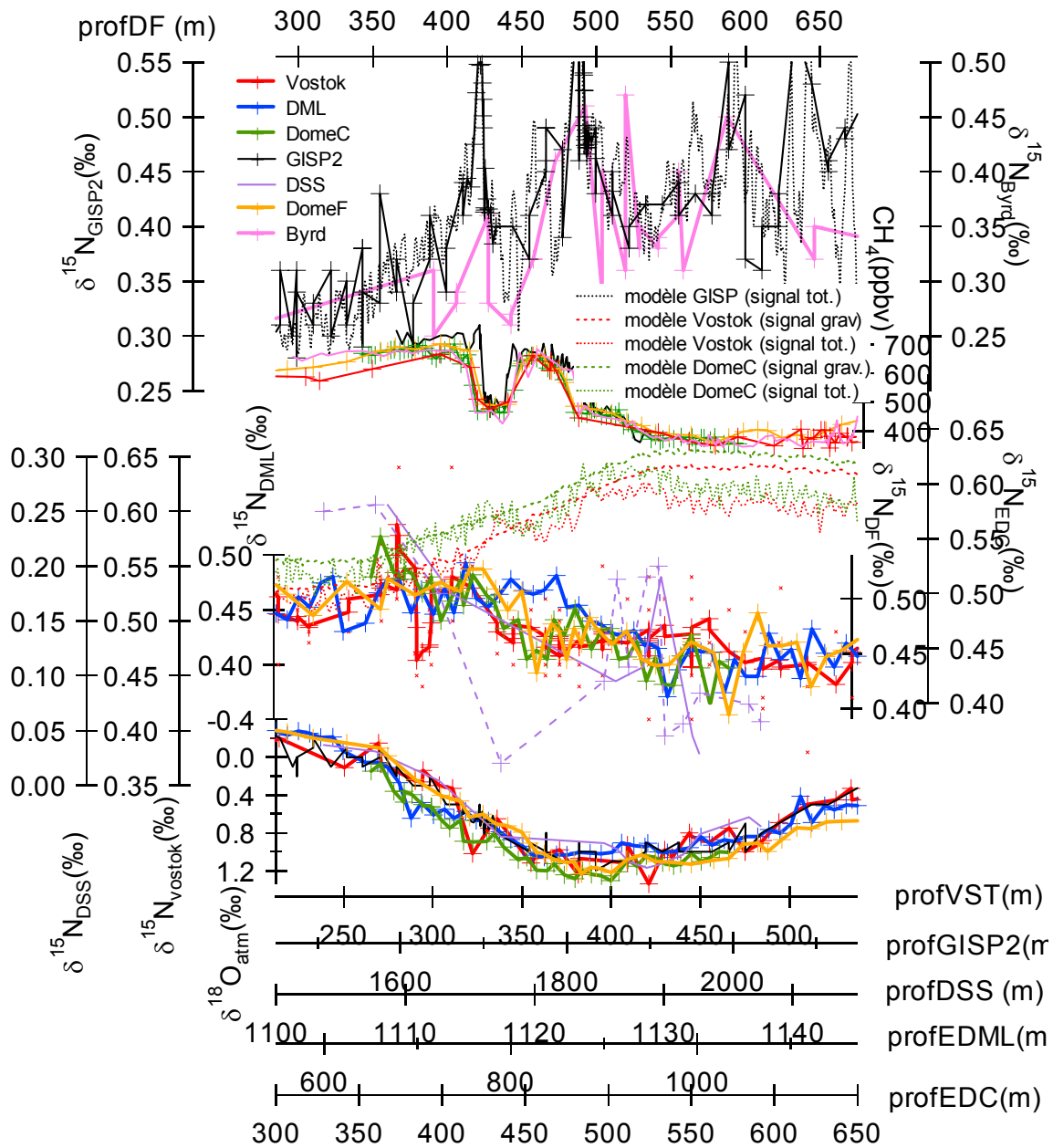


*Figure 3.13* : Mesures effectuées dans la carotte de Kohnen Station (DML) sur la transition du dernier maximum glaciaire à l'Holocène (de haut en bas,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ). Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  a été corrigé de l'effet gravitationnel uniquement selon  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O} - 2\delta^{15}\text{N}$  (l'erreur effectuée sur la valeur vraie de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en négligeant l'effet thermique est ici inférieure à 0,02‰). Le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  a été mesuré à Potsdam entre 2002 et 2004 [Oerter et al., in press ; H. Meyer et H. Oerter, AWI, comm. pers.].

Les traits avec des tirets/en pointillés indiquent les points d'inflexion dans les profils du  $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . En suivant la méthode proposée par Caillon et al. [2003a] sur le site de Vostok (l'évolution du  $\delta^{40}\text{Ar}$  ou  $\delta^{15}\text{N}$  est liée à l'évolution de la température dans le gaz), des valeurs de  $\Delta$ profondeur sont suggérées :

- en identifiant les débuts des augmentations de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  : 55 m.
- en identifiant la fin de l'augmentation de  $\delta^{15}\text{N}$  et la première interruption dans l'augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  : 55 m
- en identifiant les fins des augmentations de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  : 170 m.

### c. Contraintes sur l'évolution du névé.



**Figure 3.14 :** Figure d'étude. Corrélation par le  $\delta^{18}O_{atm}$  et le méthane des différents enregistrements en  $\delta^{15}N$  correspondants à la déglaciation. De haut en bas :

- Evolution du  $\delta^{15}N$  à GISP2 [Severinghaus et al., 1998] comparée à la sortie du modèle de Goujon et al. [2003] ; évolution du  $\delta^{15}N$  à Byrd [Sowers et al., 1992] en accord avec ce qui est attendu par les connaissances actuelles sur l'évolution du névé.
- Evolution du méthane sur GISP2 [Blunier et Brook, 2001], Byrd, Dôme C [Monnin et al., 2001] et Dôme F pour la corrélation
- Evolution du  $\delta^{15}N$  à Dôme C [Dreyfus, 2003], Dôme F [Kamawura, 2001], DML (cette étude), Law Dome-DSS [Morgan, Delmotte et al., 2003] et Vostok [Sowers et al., 1992]. Toutes ces évolutions sont contraires à ce qui est attendu par la modélisation (exemples à Dome C et Vostok par la modélisation du signal gravitationnel et total [J.-M. Barnola, comm. pers.]) et à la compréhension actuelle du névé.
- Evolution du  $\delta^{18}O_{atm}$  sur la déglaciation à Dôme F, Dôme C, DML, GISP2, DSS et Vostok.

Pendant la transition de la dernière période glaciaire à l'Holocène en Antarctique, les changements climatiques ont été assez lents. Le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  est donc principalement le résultat d'un fractionnement gravitationnel. Celui-ci dépend de façon inverse de la température et de façon linéaire de la profondeur de la zone diffusive. En l'absence d'information contraire, les changements d'épaisseur des zones non-diffusive et convective lors du changement glaciaire interglaciaire sont supposés nuls et nous pouvons faire l'hypothèse que l'épaisseur de la zone diffusive et la profondeur de fermeture des pores ont évolué de conserve. Pour le dernier maximum glaciaire, nous pouvons estimer la température à Kohlen (DML) à environ  $-53^\circ\text{C}$  d'après le profil isotopique (voir plus loin) et le taux d'accumulation à 0,6 fois celui de l'actuel [Huybrechts et al., 2004]. Ceci implique que lors du dernier maximum glaciaire, la profondeur de fermeture des pores est supérieure à la profondeur actuelle et donc que la profondeur de la zone diffusive diminue lors du changement glaciaire-interglaciaire (Figure 3.12). Si nous suivons ces résultats de modèles, le  $\delta^{15}\text{N}$  lié uniquement au fractionnement gravitationnel doit diminuer comme il est observé au Groenland pour la déglaciation. Nous observons la tendance contraire à Dronning Maud Land : le  $\delta^{15}\text{N}$  augmente de 0,4‰ en dessous de 950 m à 0,45‰ au-dessus de 850 m de profondeur (Figure 3.13). La tendance est la même que celle observée à Vostok [Caillon et al., 2003], Dôme C [Dreyfus, 2003] et Dôme F [Kamawura, 2000]. Pour expliquer ce désaccord, plusieurs pistes ont déjà été proposées :

- (1) Le  $\delta^{15}\text{N}$  n'est pas simplement lié à un fractionnement gravitationnel. Un effet de fractionnement thermique doit être ajouté.
- (2) Le fonctionnement du névé n'est pas bien compris.
- (3) L'évolution de la zone diffusive et celle de la profondeur de fermeture des pores ne sont pas corrélées.

Pour explorer ces hypothèses, nous avons effectué une compilation des résultats existants. En collaboration avec Gabrielle Dreyfus et Kenji Kamawura, nous avons rassemblé les données de  $\delta^{15}\text{N}$  sur la dernière déglaciation sur plusieurs sites en Antarctique (Vostok, Dôme C, DML, Dôme F, Byrd, Law Dome) et au Groenland (GISP2). Pour comparer sur une même échelle d'âge gaz l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  sur les différents sites, nous avons effectué une corrélation via le méthane et/ou le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , comme traceurs globaux dans l'atmosphère. Un tel exercice résulte en une figure complexe (Figure 3.14) qui permet néanmoins de comparer directement les évolutions de  $\delta^{15}\text{N}$  sur les différents sites en Antarctique et à GISP2, au

Groenland, ainsi que quelques sorties du modèle de Goujon et al. [2003] sur GISP2 (en accord avec les mesures), Vostok et Dôme C (en désaccord avec les données sur les tendances).

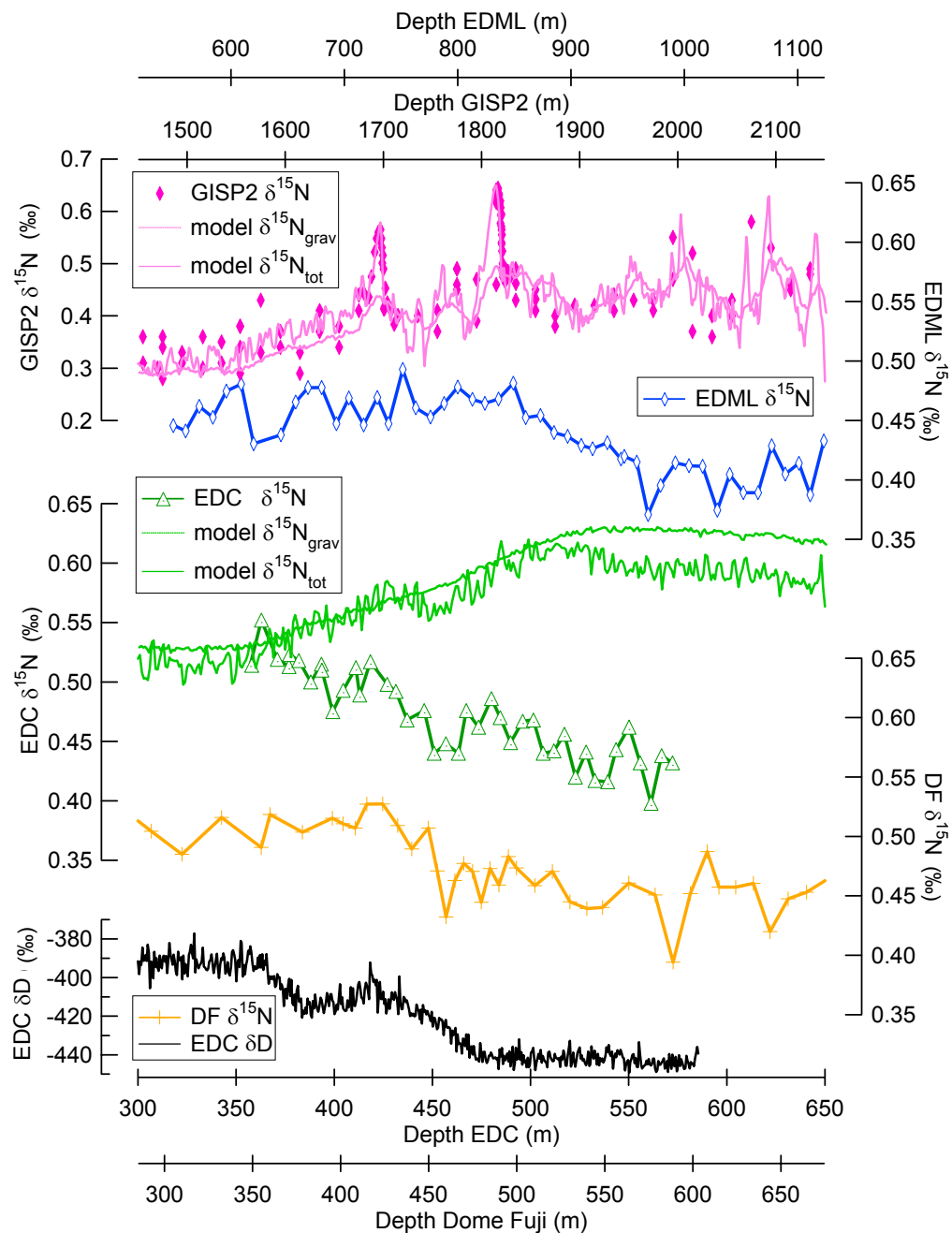


Figure 3.15 : Simplification de la figure 3.14 en ne conservant les évolutions du  $\delta^{15}\text{N}$  que sur les sites de Dôme F, Dôme C, Kohnen (DML) et GISP2 (après corrélation par le méthane et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  pour avoir une échelle commune).

La comparaison effectuée sur les tendances de  $\delta^{15}\text{N}$  sur la déglaciation montre qu'à part Byrd, tous les sites en Antarctique décrivent une augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  sur la



déglaciation alors que le modèle prévoit une diminution du  $\delta^{15}\text{N}$  suivant celle de la profondeur de fermeture des pores. Pour l'ensemble des sites présentés sur la figure 3.14, certaines mesures sont à écarter à cause de la grande dispersion (DSS, Byrd, Vostok). Nous conservons uniquement les profils de Kohlen (DML), Dôme C, Dôme F et GISP2 pour lesquels il n'y a aucune ambiguïté quant à la validité des mesures (Figure 3.15). L'augmentation de  $\delta^{15}\text{N}$  associée à la déglaciation est de la même amplitude (0,05 à 0,055‰) sur Dôme C, Dôme F et Kohlen (DML). Il semble cependant que l'augmentation ait lieu plus tôt à Kohlen (DML) par rapport à Dôme C et Dôme F.

Dans un premier temps, Jean-Marc Barnola et Céline Goujon ont testé l'hypothèse (1) selon laquelle la différence entre modèle et mesures était liée à un problème de gradient thermique dans le névé qui induit un fractionnement thermique persistant pour le  $\delta^{15}\text{N}$ . Effectivement, le modèle de Goujon et al. [2003] suggère qu'à cause du flux géothermal et du taux d'accumulation très faible en période glaciaire (~1,7 cm d'équivalent en glace par an), un gradient de température de 4°C maximum affecte le névé pendant le dernier maximum glaciaire à Dôme C et à Vostok. Un fractionnement thermique s'ajoute alors au fractionnement gravitationnel et le  $\delta^{15}\text{N}$  est modifié lors de la fermeture des pores. Pour la modélisation du signal  $\delta^{15}\text{N}$  à Dôme C, l'effet de fractionnement thermique réduit de 0,04% l'amplitude du  $\delta^{15}\text{N}$  modélisé en période glaciaire (Figure 3.15). Ce n'est pas suffisant pour inverser la tendance pour l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  modélisée. Pour inverser cette tendance et reproduire les données de Gabrielle Dreyfus sur la transition, il faudrait imposer un gradient thermique de -15°C entre le haut et le bas du névé, ce qui n'est pas envisageable. De plus, à Dronning Maud Land, où le taux d'accumulation est plus du double de celui de Dôme C, l'effet du flux géothermal est négligeable sur le gradient de température dans le névé et ne peut pas expliquer l'inversion de tendance.

L'hypothèse (2) quant à la capacité des modèles de névé à reproduire correctement l'épaisseur de la zone diffusive et la profondeur de fermeture des pores au Groenland est celle qui a inspirée notre étude à Kohlen Station (Dronning Maud Land). En effet, si les modèles ne prédisent pas correctement l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  à Vostok, à Dôme C et à Dôme F qui n'ont pas d'équivalent actuel pour les caractéristiques de surface en période glaciaire, le problème peut être lié à une mauvaise description de la profondeur de fermeture des pores avec les températures très froides ou à une mauvaise description de la densification avec des taux d'accumulation très faibles. Dronning Maud Land présente actuellement une température en moyenne annuelle de -44.6°C. La variation isotopique de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  entre le dernier maximum

glaciaire et l'actuel à DML est de 5,5‰. En prenant une pente spatiale de 0,65‰/°C pour l'Antarctique [Masson-Delmotte et al., 2000] et une erreur de 20% pour l'application aux conditions climatiques passées, la température du dernier maximum glaciaire était supérieure à -55°C. De plus, d'après les études de modélisations (ECHAM, G. Hoffmann, communication personnelle), la température du dernier maximum glaciaire, à Dronning Maud Land est aussi supérieure à -55°C, c'est-à-dire supérieure au maximum de froid de Vostok. Quant au taux d'accumulation à Kohnen Station lors du dernier maximum glaciaire, il est estimé à 0,6 fois le taux d'accumulation actuel à partir de la relation appliquée au plateau Antarctique [Ritz, 1992] ou à partir du comptage de couches [Huybrechts et al., 2004]. En conclusion, les conditions de surface à Kohnen Station (DML) lors du dernier maximum glaciaire sont comparables aux conditions de surface actuelles à Vostok. Le modèle décrit correctement la physique du névé à Vostok et sur le site voisin de Kohnen Station sur le plateau de Dronning Maud Land (voir mesures isotopiques dans le névé) pour les périodes actuelles ; il devrait donc décrire correctement le névé pour la transition entre le dernier maximum glaciaire et l'actuel. Il est difficile d'incriminer la différence entre les évolutions de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurées et attendues par la modélisation à une mauvaise description physique de la densification dans le névé.

Nous avons écarté les deux premières hypothèses pour expliquer la différence entre modèle et mesures pour le  $\delta^{15}\text{N}$  sur la déglaciation à Kohnen Station. Il reste la possibilité que les évolutions de la zone diffusivité et de la profondeur de fermeture des pores ne soient pas corrélées (hypothèse 3). Nous avons montré, dans la partie précédente, que l'épaisseur de la zone non-diffusive était faible pour les névés à faible taux d'accumulation et que, dans tous les cas, elle ne dépassait pas 12 m de profondeur. Elle ne peut pas expliquer à elle seule le désaccord entre données et modèle. Nicolas Caillon [2003a] avait conclu à cette troisième hypothèse en invoquant une zone convective variable pouvant atteindre 40 m. En outre, en se basant sur l'excellente corrélation existante entre l'évolution du  $\delta^{40}\text{Ar}$  et celle du  $\delta\text{D}$  à 20 m d'écart (correspondant au  $\Delta\text{prof}$  à la profondeur étudiée), il suggérait que l'épaisseur de la zone diffusivité était fortement reliée à la température. Les résultats de Gabrielle Dreyfus sur Dome C montrent aussi une bonne corrélation entre  $\delta\text{D}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  avec un décalage de 80 m sur l'échelle de profondeur (Figure 3.15) compatible avec le  $\Delta\text{prof}$  entre un même événement enregistré dans l'air et dans la glace (à cette profondeur, la fonction d'amincissement est autour de 0,8 et l'épaisseur du névé peut être estimée à 100-120 m).

En appliquant cette méthode sur nos résultats (Figure 3.13), il est difficile de trouver une bonne corrélation entre l'augmentation de  $\delta^{15}\text{N}$  et celle de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Le début de l'augmentation de  $\delta^{15}\text{N}$  est enregistré 55 m plus profondément que l'augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Pour la fin de l'augmentation, le décalage est de 170 m si nous comparons le début du plateau en  $\delta^{15}\text{N}$  avec le début du plateau de l'Holocène en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . En revanche, si nous relierons le début du plateau de  $\delta^{15}\text{N}$  à la première interruption dans la déglaciation enregistrée dans le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  (Antarctic Cold Reversal), le  $\Delta$ profondeur est encore de 55 m. La fonction d'amincissement à Kohlen Station n'est pas connue dans cette gamme de profondeur mais nous pouvons prendre, par analogie avec d'autres sites en Antarctique, une valeur de 0,65. Dans ce cas, en suivant l'approche de Caillon et al. [2003a], nous déduisons une épaisseur de zone diffusive pour la déglaciation de 85 m à DML pour un  $\Delta$ profondeur de 55 m et 260 m pour un  $\Delta$ profondeur de 170 m. Cette dernière estimation est irréaliste ! Pour le site de Kohlen (Dronning Maud Land), il est donc difficile de relier l'évolution de la zone diffusive à des changements de température et/ou de taux d'accumulation à cause de la mauvaise corrélation entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  sur l'ensemble de la déglaciation. En revanche, il semble que si nous effectuons cette corrélation sur le début de la déglaciation, le résultat obtenu pour l'épaisseur de la zone diffusive (85 m) est raisonnable vis-à-vis des études de névés.

Si la totalité de l'explication de Caillon et al. [2003a] n'est pas applicable pour le site de Kohlen Station et généralisable sur la totalité de l'Antarctique, l'existence d'une grande zone convective en période glaciaire en Antarctique pour réconcilier modèle et données n'est pas remise en cause par nos nouvelles données. Cette explication pose néanmoins un problème. En effet, les modèles de densification décrivent un profil de densité sur une certaine profondeur ; à partir de seuils sur la densité, les épaisseurs des zones convective, diffusive et non-diffusive sont déterminées. Envisager une zone convective de 40 m comme dans Caillon et al. [2003a] en conservant la profondeur de fermeture des pores et donc le profil de densité dans le névé déterminés par Goujon et al. [2003] conduit à définir une zone convective jusqu'à une densité de 0,67-0,70 au lieu d'un maximum estimé à 0,5-0,55 (0,55 est la densité moyenne correspondant au compactage maximum des particules de neige/glace). Sur les névés actuels, la densité en bas des zones convectives observées est de 0,42 (à 13 m de profondeur à Vostok [Bender et al., 1994a] d'après le profil de densité donné dans [Arnaud et al., 2000]). Pour avoir de la convection dans le névé jusqu'à une densité de 0,7, nous pouvons évoquer l'existence de macrofissures dans les sites froids et à faible taux d'accumulation

(mégadunes) observées par Severinghaus et al. [2004]. Sur de tels sites, la zone convective atteint 20 m actuellement.

Une dernière piste est suggérée par nos résultats sur Kohlen (DML). En effet, si nous calculons le signal gravitationnel  $\delta^{15}\text{N}$  pour l'Holocène, avec les valeurs actuelles de température de surface et de taux d'accumulation et le modèle de Goujon et al. [2003], nous obtenons 0,43‰. Nos mesures indiquent une valeur de 0,45‰. Pour le début de l'Holocène, les variations d'isotopes de l'eau suggèrent que la température était environ 1°C plus chaude qu'actuellement et le taux d'accumulation 10% plus important. Une nouvelle estimation du  $\delta^{15}\text{N}$  attendu avec ces modifications ne change pas la valeur de 0,43‰, en léger désaccord avec nos résultats.

Or, en comptant les couches annuelles, Huybrecht et al. [2004] (résultats de A. Lambrecht) ont montré que le taux d'accumulation au début de l'Holocène et pendant la déglaciation pouvait être beaucoup plus important que celui déduit par les isotopes de l'eau. La différence est de 30%. Le modèle de Goujon et al. [2003] simule une augmentation de la profondeur de fermeture des pores avec l'augmentation du taux d'accumulation. Une augmentation de 30% du taux d'accumulation au début de l'Holocène permet de réconcilier modèle et données (Figure 3.16). Pour reproduire la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurée au début de l'Holocène, il suffit d'augmenter le taux d'accumulation de 30% en imposant une température de surface 1°C plus chaude que l'actuelle (celle suggérée par les mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ ). Pour le dernier maximum glaciaire, il est aussi possible de reproduire le  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré avec le modèle de Goujon et al. [2003]: il faut imposer (i) soit un taux d'accumulation de 40% le taux estimé (en respectant la température donnée par les isotopes de l'eau), (ii) soit une zone convective ou non-diffusive de 20 m, (iii) soit une combinaison des deux effets. Finalement, les résultats obtenus à Kohlen Station suggèrent qu'une mauvaise estimation du taux d'accumulation en Antarctique peut conduire à une mauvaise estimation de la profondeur de la fermeture des pores et jouer un rôle dans la différence entre  $\delta^{15}\text{N}$  modélisé et observé.

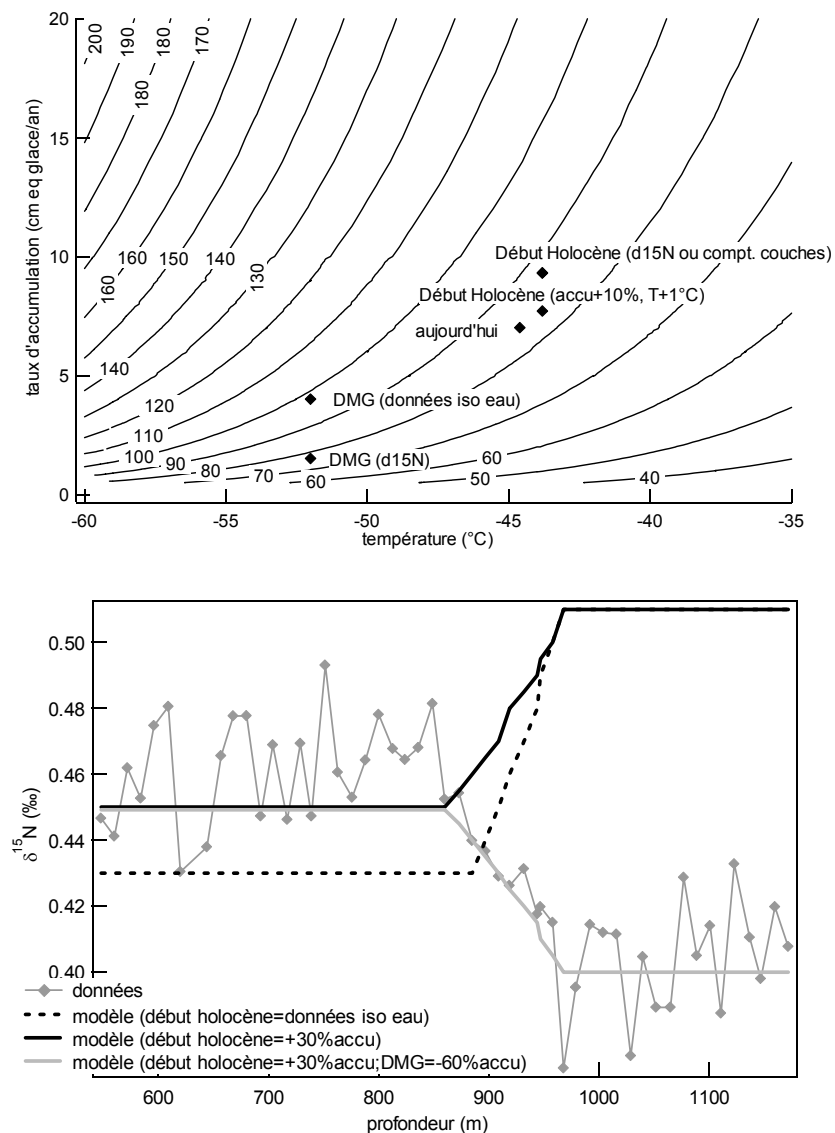


Figure 3.16 :

Haut : Evolution de la profondeur de fermeture des pores [Goujon et al., 2003] en fonction de la température et du taux d'accumulation. Nous avons reporté les caractéristiques pour Kohnen actuellement, au début de l'Holocène d'après le  $\delta^{18}O_{glace}$ , d'après le comptage des couches (+30% de taux d'accumulation) et en période glaciaire. Nous avons aussi indiqué la position pour le Dernier Maximum Glaciaire (DMG) et le début de l'Holocène de la profondeur de fermeture des pores déduite du  $\delta^{15}N$  ce qui permet d'estimer les taux d'accumulation correspondants (nous avons pris la température déduite du  $\delta^{18}O_{glace}$ ).

Bas : Evolution du  $\delta^{15}N$  mesuré (points gris), du  $\delta^{15}N$  déduit du modèle de Goujon et al. [2003] pour différents scénarios de taux d'accumulation (pointillés noirs : taux d'accumulation et température données par  $\delta^{18}O_{glace}$  au début de l'Holocène, caractéristiques du DMG tirées du  $\delta^{18}O_{glace}$  ; trait plein noir : taux d'accumulation 30% supérieur à l'actuel au début de l'Holocène, caractéristiques du DMG tirées du  $\delta^{18}O_{glace}$  ; trait plein gris : taux d'accumulation 30% supérieur à l'actuel au début de l'Holocène, celui du DMG est de 40% celui estimé par les isotopes de l'eau).

Pour réconcilier les résultats de Caillon et al. [2003a] avec le modèle, il faut diminuer de moitié l'estimation actuelle du taux d'accumulation en glaciaire à Vostok. Des estimations récentes suggèrent que la relation entre taux d'accumulation et température d'inversion via la pression de vapeur saturante est susceptible de surestimer le taux d'accumulation en Antarctique (facteur trois à Law Dome [van Ommen et al., in press] et jusqu'à 50% à Vostok, F. Parrenin, comm. pers.). Cependant, Caillon et al. [2001, 2003a] avaient montré que le  $\Delta$ age modélisé est en accord avec les données, ce qui impose que si le taux d'accumulation doit être modifié, la chronologie des carottes de glace ne doit pas être affectée. Une solution pour conserver la chronologie est de modifier la fonction d'amincissement doit pour compenser le changement de taux d'accumulation. Parrenin et al. [in press] ont montré que la fonction d'amincissement à Vostok pouvait être significativement affectée par le relief du socle rocheux. Cependant, les données de béryllium 10 à Vostok [Raisbeck et al., 1987] semblent confirmer l'estimation actuelle du taux d'accumulation à Vostok en période glaciaire.

Finalement, d'autres hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la grande différence entre épaisseur de zone diffusive mesurée et profondeur de fermeture des pores modélisée. En particulier, les mesures de teneur en air sur les sites de Vostok [Martinerie et al., 1994] et Dome F [Kamawura, 2000] sont difficiles à réconcilier avec la relation empirique actuelle entre température à la fermeture des pores et volume des pores. Or cette relation est utilisée dans les modèles de densification pour évaluer la densité de fermeture des pores. Goujon et al. [2003] ont montré que l'utilisation de la teneur en air pour le calcul de la densité de fermeture des pores ne permet pas d'inverser l'évolution décrite par le modèle pour la profondeur de fermeture des pores.

Une autre hypothèse évoque un changement de viscosité de la glace en Antarctique en période glaciaire. Si la glace est plus fluide, la déformation plastique sera d'autant plus facile et la profondeur de fermeture des pores plus petite. Au Groenland, la présence plus importante de poussières en période glaciaire permettrait d'avoir une viscosité de la glace plus importante. Ce dernier mécanisme reste à vérifier (P. Duval, J.M. Barnola, comm. pers.).

## **7) Conclusions sur l'évolution du névé entre périodes glaciaire et interglaciaire**

A la suite de l'étude de Caillon et al. [2003a] à Vostok sur la terminaison III et à la lumière des études effectuées dans le névés au cours de cette thèse, nous avons proposé des pistes (signal thermique à prendre en compte, mauvaise modélisation du névé, forçage non

approprié en surface, existence d'une large zone convective) pour comprendre l'évolution du signal gravitationnel  $\delta^{15}\text{N}$  en Antarctique lors d'une transition glaciaire interglaciaire, évolution en désaccord avec les modèles de densification.

Jusqu'à présent, les études avaient été effectuées sur des sites extrêmes pour lesquels aucun équivalent actuel n'existe. A partir de l'étude menée à Dronning Maud Land où les conditions glaciaires ont un équivalent actuel, nous avons montré que **le forçage du modèle et non pas la description du modèle de densification peut être responsable du désaccord entre évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  modélisé et mesuré. Une modification de l'estimation du taux d'accumulation permet de réconcilier modèle et mesures à Dronning Maud Land au début de l'Holocène.**

L'application de nos conclusions aux sites de Dôme C, Dôme F et Vostok est peut-être prématurée car elle implique des changements qui semblent peu réalistes quant au taux d'accumulation. Si le modèle est bien approprié, il faut invoquer **l'existence d'une large zone convective** (la zone non-diffusive est toujours inférieure à 12 m d'après nos résultats dans les névés actuels et a tendance à disparaître pour les sites froids et à faible accumulation). Cette zone convective doit s'étendre sur des densités importantes et son existence fait appel à des phénomènes particuliers (macro fissures) à étudier plus avant.

En conclusion générale à ce chapitre, les années précédentes ont vu une généralisation des études de répartition de l'air dans le névé grâce aux progrès énormes effectués sur la précision analytique des mesures isotopiques entre autres. Grâce à ces mesures, la modélisation du névé a progressé en affinant le schéma du névé. Il reste néanmoins à comprendre l'évolution du névé en période glaciaire en Antarctique. Cette compréhension passe par des mesures supplémentaires et à haute précision de  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace de plusieurs carottes de glace en Antarctique avec différentes caractéristiques de surface (température et taux d'accumulation) bien connues. Notre étude suggère que les modèles de névé ne sont peut-être pas en cause mais que les paramètres de surface en Antarctique peuvent être mal contraints.

## CHAPITRE IV

# Les événements de Dansgaard-Oeschger : températures et séquence.

### 1) Introduction.

Les enregistrements de teneur isotopique de la glace sur la dernière période glaciaire à GRIP [Johnsen et al., 1992 ; Dansgaard et al., 1993], à GISP2 [Grootes et al., 1993] et à NorthGRIP [NorthGRIP community members, 2004] ont confirmé la succession au Groenland de réchauffements rapides (une dizaine de degrés en moins de 100 ans) suivis de refroidissements progressifs appelés événements de Dansgaard-Oeschger [Dansgaard et al., 1984]. En parallèle, les mesures de méthane et d'oxyde nitreux [Chappellaz et al., 1993 ; Flückiger et al., 1999 ; Blunier et Brook, 2001 ; Flückiger et al., 2004] ont démontré que des augmentations significatives (la moitié d'un changement glaciaire-interglaciaire) de ces gaz à effet de serre sont associées à ces réchauffements rapides. Les sources de méthane sont les marécages des régions tropicales et boréales (essentiellement tropicales en période glaciaire) ; pour l'oxyde nitreux, les sources sont moins contraintes mais elles correspondent à l'activité de nitrification et de dénitrification dans les sols et l'océan. Ces résultats confirment une large étendue spatiale (au moins hémisphérique) pour ces événements qui sont enregistrés dans de nombreuses autres archives continentales de l'hémisphère nord (chapitre I). Grâce au signal de méthane, il est possible de synchroniser les glaces du Groenland et de l'Antarctique [Blunier et al., 1998, 2001]. L'enregistrement de l'Antarctique montre des réchauffements beaucoup plus réduits (3°C au maximum) et la séquence des événements entre le Nord et le Sud semble décalée (mécanisme de bascule interhémisphérique [Stocker et Johnsen, 2003], le réchauffement démarre lentement dans le Sud avant que le réchauffement abrupt caractéristique d'un événement de Dansgaard-Oeschger au Groenland n'ait lieu (chapitre I).

Enfin, des mesures effectuées sur des sédiments marins suggèrent qu'au moins les plus importants événements de Dansgaard-Oeschger, caractérisés par des coups de froids persistants et de grandes variations de température atmosphérique, sont associés à des décharges massives d'icebergs depuis la calotte laurentienne (événements de Heinrich, [Bond et al., 1993]) provoquant un arrêt de la circulation thermohaline et un refroidissement des hautes latitudes. Pour les autres événements, des débris détritiques montrent aussi une signature de débâcle d'icebergs depuis les calottes fennoscandienne ou islandaise [Bond et al., 1997 ; Elliot et al., 2002] et donc un rôle important de la circulation thermohaline. Cependant,



malgré les nombreuses informations disponibles pour décrire ces événements rapides, certains problèmes restent à résoudre.

- (i) Les biais sur les reconstructions de température à partir du  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace au Groenland [Fawcett et al., 1997; Krinner et al., 1997 ; Werner et al., 2000 ; Masson-Delmotte et al., in prep a] empêchent d'avoir une estimation précise de la température pendant la dernière période glaciaire et de décrire quantitativement la séquence d'événements de Dansgaard-Oeschger. La forme de l'évolution de température peut aussi être biaisée par la reconstruction à partir des isotopes de l'eau (e.g. si la température des régions d'évaporation évolue de façon non corrélée à la température locale). Une reconstruction non biaisée de la température doit permettre de mieux contraindre les mécanismes associés.
- (ii) Le  $\Delta$ age entre l'âge de la glace et l'âge du gaz à chaque niveau de profondeur rend la détermination du déphasage entre augmentation des gaz à effet de serre et température incertaine. L'erreur associée est d'une centaine d'année à GRIP et 150 ans à NorthGRIP alors que l'augmentation de température se fait en moins de 100 ans. Résoudre ce problème est essentiel pour connaître le déphasage entre basses et hautes latitudes si les sources de méthane sont essentiellement tropicales.
- (iii) Si les enregistrements marins proposent, à travers le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ , une signature de l'évolution des calottes de glaces et, à travers les IRD, une signature des débâcles d'icebergs, les problèmes de résolution temporelle empêchent de décrire l'évolution à court terme des calottes (débâcle et/ou croissance) pendant les événements de Dansgaard-Oeschger. De plus, pour relier l'évolution des calottes de glace enregistrée dans les sédiments marins et l'évolution de la température au Groenland, une chronologie commune se révèle indispensable. La phase de refroidissement est-elle une phase de croissance des calottes ou la conséquence d'une débâcle de glace? Quand a lieu exactement cette débâcle enregistrée dans les sédiments marins?
- (iv) Si le rôle de l'océan a été largement étudié pour expliquer les séquences d'événements d'Heinrich et de Dansgaard-Oeschger [Ganopolski et al., 2001], les autres acteurs climatiques comme la végétation, les teneurs en poussières atmosphériques ont rarement été évoqués pour leur rôle sur l'albedo et le cycle

hydrologique. Or, des enregistrements locaux aux latitudes tempérées (e.g. Europe méditerranéenne) montrent que lors de la succession des événements de Dansgaard-Oeschger, à cause des effets de température et d'humidité, il y a une alternance entre forêts tempérées et végétation steppique [Sanchez-Goni et al., 1999 ; Genty et al., 2003 ; Bar-Matthews et al., 2000; Nebout et al., 2002]. Quel est l'effet sur le climat d'une telle alternance ?

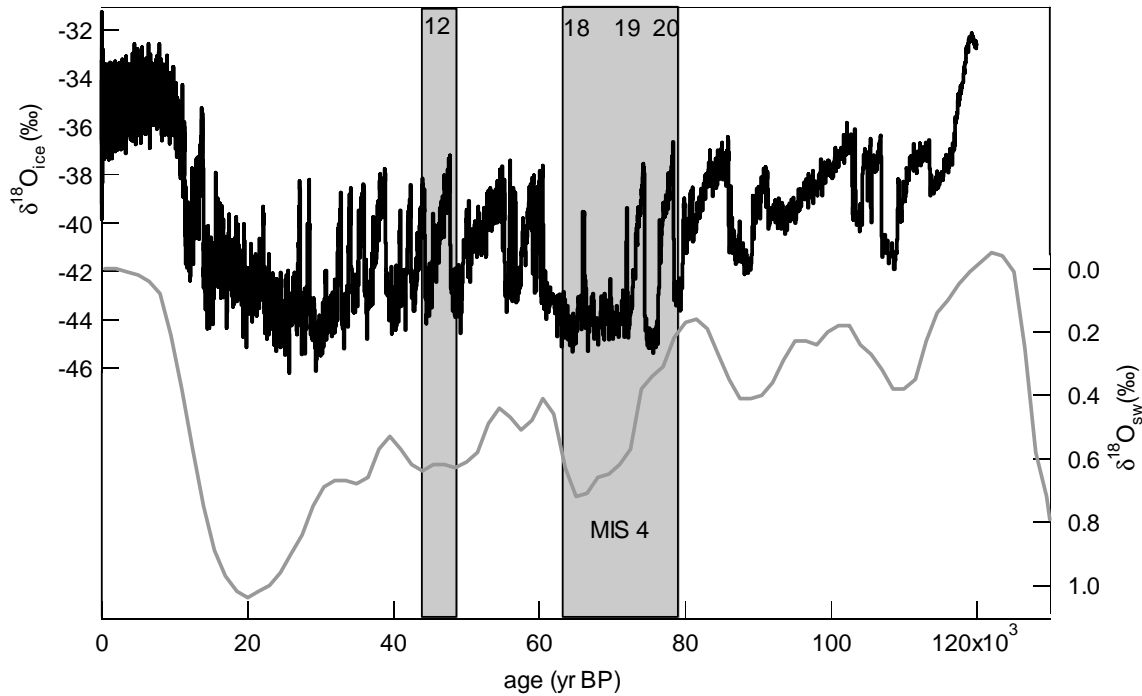
En ce qui concerne les points (i) et (ii), des études ont été entreprises avec les mesures isotopiques de l'azote et de l'argon alliées à un modèle de densification et de diffusion de la chaleur. Jeff Severinghaus [1998 ; 1999] et son équipe montrent ainsi qu'à la fin du Younger Dryas, l'augmentation de méthane se produit 10 à 20 ans après l'augmentation de température détectée par les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace (sur une échelle de profondeur comparable à celle du méthane). Avec un modèle simplifié de névé (pas de dynamique en fonction du changement des conditions de surface) prenant en compte la diffusion de la chaleur ils attribuent une augmentation de température de  $11\pm 3^\circ\text{C}$  [Severinghaus et al., 2003] pour le Bølling-Allerød. En parallèle, au Climate Institute à Berne, Lang et al. [1999] et Leuenberger et al. [1999] utilisent un modèle de névé plus sophistiqué dont l'épaisseur varie en fonction des conditions de surface [Schwander et al., 1997] pour reproduire les signaux  $\delta^{15}\text{N}$  enregistrés dans l'air piégé dans la glace.

Dans notre étude, nous allons combiner les avantages des deux méthodes pour réduire l'incertitude sur la détermination des variations de température. Nous utilisons des mesures combinées de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  et un modèle complet de densification du névé et de diffusion de la chaleur créé au LGGE [Arnaud et al., 2000 ; Goujon et al., 2003]. Goujon et al. [2003] ont déjà reconsidéré, à l'aide de ce modèle, les résultats de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  obtenus par Severinghaus et Brook [1999] et Severinghaus et al. [2003] sur le Bølling-Allerød. Le résultat est assez surprenant car ils obtiennent une augmentation de température de  $16\pm 3^\circ\text{C}$  pour cet événement en désaccord avec l'estimation précédente de  $11\pm 3^\circ\text{C}$ . Goujon et al. [2003] donnent comme explication la différence entre les scénarios de température de surface utilisés par les deux équipes : Severinghaus et al. [2003] utilisent une fonction échelon (augmentation de température instantanée) pour modéliser l'événement rapide alors que Goujon et al. [2003] s'appuient sur la datation de la carotte de GISP2 [Cuffey and Clow, 1997] qui donne une augmentation de la température en une centaine d'années. A la lumière de cette étude, le modèle utilisé et la vitesse du scénario de température choisi semblent être des limites à

l'estimation des variations de température. Par conséquent, pour interpréter les mesures effectuées dans cette thèse et placer des limites à cette interprétation, il est nécessaire de maîtriser l'outil de modélisation du névé. C'est pourquoi nous consacrerons une large partie de ce chapitre à la méthode de reconstruction de température.

Les points (iii) et (iv) concernent les liens au sein du système climatique sur les événements de Dansgaard-Oeschger. Les isotopes de l'azote et de l'argon donnent une information locale de température. Nous nous sommes aussi attachés à produire des mesures détaillées de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Ce paramètre permet de contraindre les variations globales d'extension de calotte de glace et de productivité de la biosphère sur une échelle de temps commune à l'évolution de la température locale au Groenland mesurée par les isotopes de l'eau et de l'air.

Les études précédentes utilisant les isotopes de l'air se sont limitées à déterminer l'amplitude de la transition entre phase froide et phase chaude de l'événement de Dansgaard-Oeschger. Aucune étude n'a été entreprise de façon détaillée sur un événement de Dansgaard-Oeschger dans son intégralité pour y reconstruire l'évolution de la température. De même, aucune séquence climatique n'a été étudiée avec cette méthode. Parmi les 25 événements de Dansgaard-Oeschger disponibles, nous avons commencé notre étude sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 à GRIP (-45 000 ans) qui est associé à une large variation de température de surface d'après le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Ensuite, nous nous sommes intéressés à la séquence d'événements 18, 19 et 20 à NorthGRIP associés à des variations de température de surface importantes d'après les isotopes de l'eau, à une grande variation de la calotte de glace lors de cette période (Stade marin 4: en 15 000 ans, le niveau des mers a diminué d'au moins 50m, Figure 4.1) et à un refroidissement global. C'est sur cette séquence climatique que nous pourrions étudier le lien entre température au Groenland et évolution des calottes via le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Nous reviendrons, de façon plus approfondie, sur l'interprétation climatique dans le chapitre VI, ce chapitre étant consacré au potentiel de la méthode et à ses limites.



*Figure 4.1 : Profil de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  sur la carotte de glace de NorthGRIP [NGRIP community members, 2004] superposé à l'évolution du  $\delta^{18}O_{\text{ocean}}$  [Waelbroeck et al., 2002] indiquant l'évolution du niveau des mers.*

*Les événements de Dansgaard-Oeschger étudiés dans ce chapitre sont représentés sur fond grisé. Les réchauffements se font en moins de 100 ans pour les événements que nous avons étudiés (d'après les différentes datations sur GRIP et GISP2 [Johnsen et al., 1997 et 2001 ; Cuffey et Clow, 1997]) et, à part pour l'événement 18, l'amplitude associée de changement de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  est supérieure à 5‰.*

*La chronologie de NorthGRIP a été calculée par S. Johnsen (voir partie 3 de ce chapitre) et celle obtenue pour le  $\delta^{18}O_{\text{marin}}$  reprend quelques dates en  $^{14}C$  et un calage orbital en profondeur.*

Dans la première partie de ce chapitre, nous soulignerons le potentiel de la méthode alliant mesures à haute précision de  $\delta^{15}N$  et  $\delta^{40}Ar$  à un modèle performant de densification du névé et de diffusion de la chaleur [Goujon et al., 2003] pour déterminer l'amplitude des variations de température en fonction de différents scénarios (différentes vitesses de réchauffement). Nous appliquerons cette méthode sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 à GRIP. Les mesures ont été effectuées par Nicolas Caillon. Cependant, comme il ne disposait pas à l'époque du modèle de Goujon et al. [2003], son interprétation n'avait pas pu être complète. Dans une seconde partie, nous présenterons des résultats originaux de  $\delta^{15}N$ , de  $\delta^{40}Ar$ , de  $\delta^{18}O_{\text{atm}}$  comparés à des mesures de méthane effectuées en parallèle par Grégoire Floch et Jérôme Chappellaz au LGGE sur une séquence de trois événements de Dansgaard-Oeschger (18-19 et 20) à NorthGRIP. En plus de déterminer l'amplitude des variations de température et le déphasage méthane/température, nous étendrons la reconstruction de température à

l'ensemble de la séquence. Pour contraindre les différents biais sur l'utilisation du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  comme « paléothermomètre » (température des régions source et saisonnalité des précipitations), nous présenterons les premières mesures d'excès en deutérium au cours d'une séquence d'événements rapides à NorthGRIP. Enfin, grâce aux mesures détaillées de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , nous discuterons l'influence de l'extension des calottes de glace sur la saisonnalité des précipitations et nous évoquerons les variations possibles à haute fréquence de niveau de la mer et de productivité globale de la végétation.

## **2) L'événement de Dansgaard-Oeschger 12 à GRIP (article en annexe du chapitre)**

L'événement de Dansgaard-Oeschger 12 est observé à partir de l'analyse isotopique de la glace dans la plupart des carottes de glace du Groenland (GRIP, GISP2 et NorthGRIP) et est daté à environ -45 000 ans (erreur de 2000 ans par comparaison des différentes datations de Johnsen et al. [1997 ; 2001] et de Cuffey et Clow [1997] à GRIP et GISP2). D'après les données sur les sédiments marins dans l'Atlantique Nord, il a lieu après l'événement de Heinrich 5 (Figure 0.3). L'utilisation de la relation spatiale entre isotope de l'eau et température à GRIP [Dansgaard, 1964] conduit à estimer à 6,7°C l'augmentation de température associée à cet événement. Au cours de sa thèse, Nicolas Caillon a effectué des mesures précises de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  sur 40 niveaux de profondeur entre 2290 et 2350 m de profondeur (Figure 1 de l'article) ainsi que des mesures détaillées de méthane au LGGE (40) sur des niveaux de profondeur voisins.

La figure 1 de l'article montre que le réchauffement enregistré par une augmentation du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  est marqué par un pic en  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'air piégé dans la glace. Cette anomalie positive est enregistrée dix mètres plus profond que l'augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Ce décalage résulte de la profondeur initiale du névé et de l'amincissement à cette profondeur. Malgré une résolution spatiale insuffisante, les mesures de méthane effectuées sur des niveaux de profondeur voisins montrent qu'à 90 ans près, les augmentations de température et de méthane sont en phase. Ce déphasage nul confirme les résultats de Severinghaus et al. [1998] et de Flückiger et al. [2004] sur la fin du Younger Dryas et sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 19 pour lesquels la résolution temporelle était de l'ordre de la dizaine d'années.

Pour évaluer l'amplitude du changement de température, nous avons utilisé le modèle de Goujon et al. [2003] et les mesures combinées de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  pour avoir l'évolution du

$\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  (Figure 2 de l'article). L'évolution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  n'est dépendante que des variations de température et pas du taux d'accumulation (si nous restons dans une gamme de variations de 30%). Dans un premier temps, nous avons choisi de suivre la méthode développée dans Goujon et al. [2003] pour reproduire les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ , de  $\delta^{40}\text{Ar}$  et de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  avec le modèle : nous avons imposé différents scénarios de température de surface reliés à l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace via une relation linéaire telle que  $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}/\Delta T = \alpha$  avec  $\alpha$  constant sur l'événement (pour rappel, aujourd'hui,  $\alpha = 0,67$  à la surface du Groenland). Malgré les biais induits par la saisonnalité des précipitations entre autres sur la relation entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et température, nous supposons que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  représente de façon qualitative l'évolution de la température de surface au Groenland. En choisissant différentes valeurs de  $\alpha$ , le meilleur accord pour reproduire l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  et du  $\delta^{15}\text{N}$  avec le modèle est obtenu avec  $\alpha = 0,40$  (Figure 2 de l'article).

Cependant, la figure 2 montre un désaccord assez important entre l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  mesuré et modélisé : le pic de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  modélisé est plus large sur les données et le niveau de base de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  avant l'anomalie n'est pas correctement modélisé. De plus, il est arbitraire de choisir une valeur de  $\alpha$  fixée sur une période de temps car le biais entre isotopes de l'eau et température a probablement varié entre la période froide (stade) et la période chaude (interstade). Enfin, cette méthode dépend du taux d'accumulation pour reproduire les niveaux de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  ainsi que la position du pic en profondeur.

Il en résulte que le seul paramètre pouvant être déterminé sans ambiguïté est l'amplitude du changement de température à partir de celle de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  (variation indiquée par la différence entre les points indiqués par des losanges et par des ronds sur la figure 2). Cependant, l'amplitude du changement de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ , proportionnelle à celle du gradient de température dans le névé dépend de la vitesse du changement de température en surface. Plus l'augmentation de température en surface est rapide, plus le gradient de température transitoire est important dans le névé et plus la variation de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  peut être importante (notons que ce dernier point dépend aussi de la vitesse de fermeture des pores contrôlée par la dynamique de densification). C'est pourquoi, nous avons effectué une centaine d'études de sensibilité du modèle (i) à l'amplitude de changement de température et (ii) à sa vitesse. Cette étude systématique permet de modéliser l'amplitude du changement de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  modélisé (Figure 3). Cette figure montre qu'à l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 est associé un changement de température de  $12 \pm 2,5^\circ\text{C}$  sous réserve que la vitesse du réchauffement soit comprise entre 30 et 150 ans (la datation de Johnsen et al. [2001] suggère 75 ans avec une

erreur de  $\pm 20$  ans en cumulant l'effet du taux d'accumulation mal contraint et la résolution de mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à cette profondeur ; cette estimation est en accord avec celle de Cuffey et Clow [1997] à partir d'un comptage de couches).

Des tests supplémentaires en sensibilité ont été effectués avec des taux d'accumulation différents pour l'événement 12 (variation de 15%) et avec un modèle prescrivant une zone convective de 10 m au lieu des 2 m imposés par Goujon et al. [2003] (profondeur actuelle de la zone convective à NorthGRIP). Ces tests laissent inchangée la figure 3 (alors qu'ils modifient significativement la figure 2 en raison de l'influence du taux d'accumulation et donc de l'épaisseur de la zone diffusive sur la valeur du  $\delta^{15}\text{N}$  et la différence de profondeur,  $\Delta\text{depth}$ ). Par conséquent, grâce aux mesures de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ , l'estimation d'un changement de température de  $12\pm 2,5^\circ\text{C}$  pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 semble solide. Comme pour les estimations de Cuffey et al. [1995], Dahl-Jensen et al. [1998], Lang et al. [1999], Severinghaus et al. [2003] et Goujon et al. [2003], les résultats obtenus sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 à GRIP confirment que la pente spatiale utilisée pour reconstruire les variations de température au Groenland les sous-estime fortement.

Enfin, notre résultat montre que, dans des limites raisonnables, la vitesse du changement de température a une influence minime sur l'amplitude du changement de température. Si nous avons envisagé une augmentation de température en 10 ans, nous aurions estimé le changement de température à  $10^\circ\text{C}$  au lieu de  $12^\circ\text{C}$  (Figure 3). Cependant, Severinghaus et al. [2003] et Goujon et al. [2003] avaient conclu à une incertitude d'au moins  $5^\circ\text{C}$  pour le changement de température associé à la fin du Younger Dryas ( $16^\circ\text{C}$  au lieu de  $11^\circ\text{C}$ ). Goujon et al. [2003] attribuaient la différence à la seule influence de la vitesse du changement de température, ce qui est en désaccord avec nos résultats. Un examen des deux articles permet d'apporter un autre éclairage. En effet, les données expérimentales de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  de Severinghaus et Brooks [1999] sont peu nombreuses et obtenues dans deux laboratoires différents. Severinghaus et Brooks [1999] ont choisi de mesurer l'amplitude de la variation du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  en prenant une moyenne des points avant le réchauffement et une moyenne au maximum du réchauffement (variation de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  de  $0,055\text{‰}$ ) tandis que Goujon et al. [2003] ont considéré l'amplitude maximale (variation de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  de  $0,065\text{‰}$ ) ce qui conduit nécessairement à des variations de température en désaccord.

### **3) La séquence d'événements rapides 18-19-20 à NorthGRIP (articles en annexe du chapitre)**

La méthodologie présentée sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 à NorthGRIP est transposable à n'importe quel événement de Dansgaard-Oeschger enregistré au Groenland sous la double condition (i) de régler le modèle de Goujon et al. [2003] sur le site considéré pour reproduire correctement le profil de température mesuré dans le trou de forage et (ii) de disposer de mesures suffisamment détaillées et précises de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . Sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 12, nous avons confirmé que l'utilisation de la pente spatiale entre isotopes de l'eau et température biaisait d'un facteur de 1,5 à 2 les reconstructions des variations de température au Groenland.

Dans cette partie, nous allons d'abord explorer les différentes sources de biais pour la reconstruction de la température. Les études de modélisation suggèrent qu'il est principalement dû (i) à la saisonnalité des précipitations [Krinner et al., 1997 ; Fawcett et al., 1997 ; Werner et al., 2000] et (ii) aux changements de température source (qui peuvent se produire rapidement lors d'un événement de Dansgaard-Oeschger par déplacement de la région d'évaporation [Boyle, 1997]). Les changements de température des régions source peuvent être corrigés à partir des isotopes de l'eau. En effet, l'excès en deutérium ( $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$ ), résulte des effets de fractionnement cinétique principalement à l'évaporation de la masse d'air et lors de la formation des cristaux de glace. Il peut être relié simplement à la température de la région d'évaporation de la masse d'eau précipitant au Groenland (via des modèles décrivant les isotopes dans le cycle de l'eau [Ciais et Jouzel, 1994 ; Hoffmann et al., 2000], chapitre I). Quant au biais sur la saisonnalité, il ne peut pas être estimé à partir de mesures directes sur la glace. Cependant, la taille des calottes de glace et l'extension de la banquise autour du Groenland (essentiellement la calotte laurentienne) semblent influencer la trajectoire des masses d'air et l'arrivée d'humidité en fonction des saisons sur le Groenland [Rind, 1987 ; Krinner et al., 1997 ; Werner et al., 2000].

Pour étudier le rôle de l'extension des calottes de glace et de la glace de mer sur la saisonnalité des précipitations, nous avons choisi la séquence d'événements de Dansgaard-Oeschger 18, 19 et 20 pendant le stade marin 4 correspondant à une augmentation parmi les plus rapides de volume des glaces au cours de la dernière période glaciaire. Le meilleur indicateur paléoclimatique pour détecter les variations passées du volume des glaces est certainement le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite des foraminifères benthiques. Cependant, le paramètre

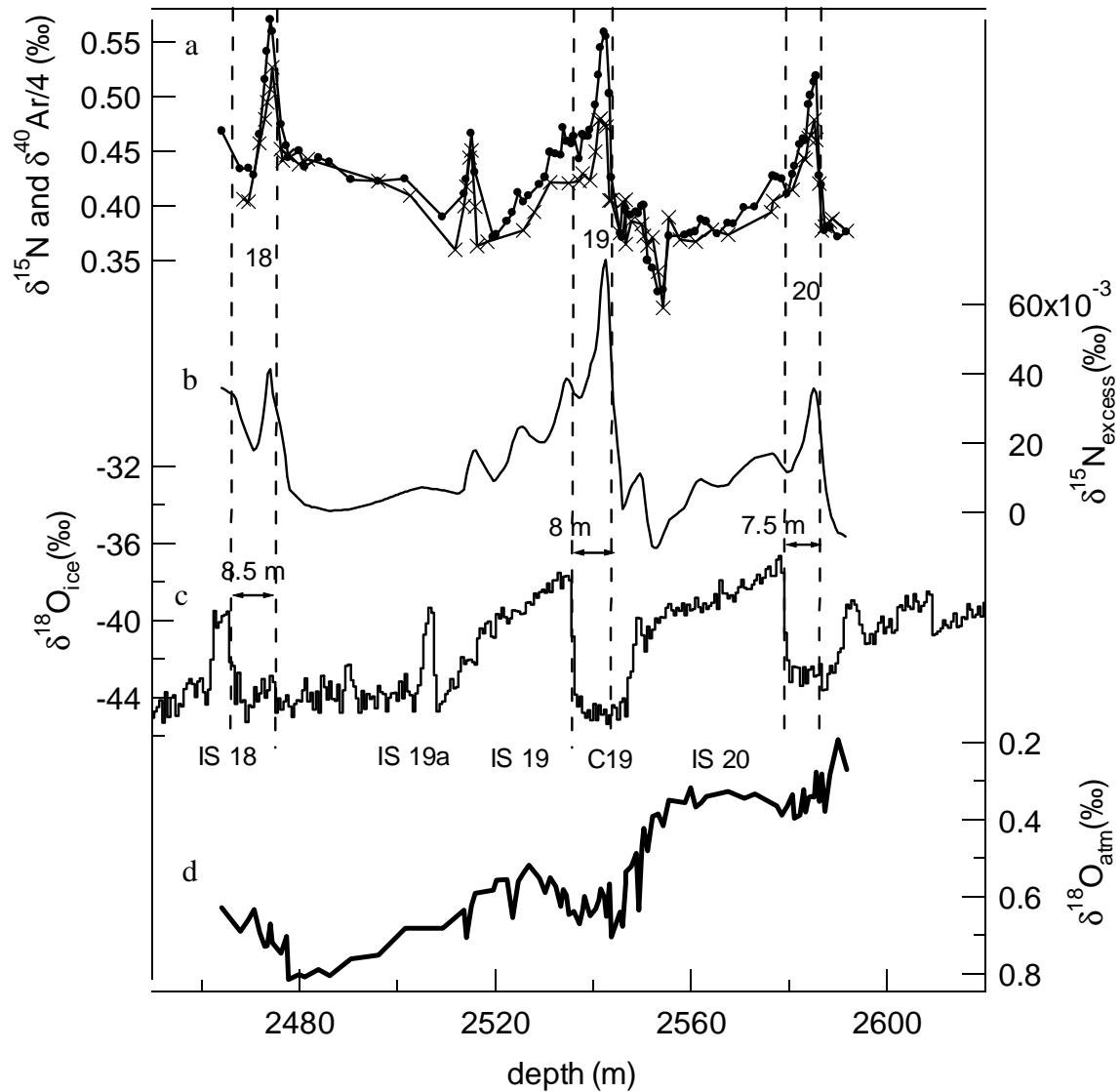


$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  dans l'air piégé dans la glace est aussi sensible au volume global de la glace en plus des variations de la biosphère (cf chapitre I).

Nous comparerons ensuite cette reconstruction de température des isotopes de l'air à d'autres paramètres climatiques enregistrés dans l'air des glaces (méthane,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) pour mettre en évidence le lien potentiel entre l'évolution de température à court terme au Groenland et les autres paramètres environnementaux (volume des glaces, productivité et type de végétation, gaz à effet de serre).

### **a. Les mesures dans les isotopes de l'air : $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{40}\text{Ar}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$**

Nous avons effectué une série de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  de l'air sur des échantillons de glace de 8 cm de long recouvrant la séquence d'événements de Dansgaard-Oeschger 18, 19 et 20 à NorthGRIP (Figure 4.2). Par manque de glace disponible, il n'a pas été possible de dupliquer les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$  à chaque niveau de profondeur comme pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . Pour calculer le profil de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ , nous avons soustrait à chaque niveau de profondeur la valeur du  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  à la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$ . Le profil obtenu a ensuite été lissé (moyenne glissante sur 4 points) pour présenter l'évolution réelle du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  en réponse aux variations de température et s'affranchir des fluctuations dues à l'erreur analytique (Figure 4.2).



*Figure 4.2 : La séquence des événements 18, 19 et 20 à NorthGRIP*

*a : mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  (ronds pleins),  $\delta^{40}\text{Ar}$  (croix)*

*b : profils de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  obtenus après lissage sur 4 points*

*c : évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (moyenne sur 55 cm) de [NorthGRIP community members, 2004]*

*d : évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  corrigé des effets de fractionnements thermiques et gravitationnels.*

*NB : Nous avons choisi de nommer la phase froide précédant le réchauffement du DO 19, C19 par référence aux enregistrements marins [e.g. Bond et al., 1993].*

Chaque événement de Dansgaard-Oeschger enregistré dans les isotopes de l'eau est marqué dans les isotopes de l'air par un pic de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  correspondant au réchauffement en surface de la calotte de glace. Même l'événement très court, appelé 19a (entre les événements 18 et 19) est détecté par une augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  et du  $\delta^{40}\text{Ar}$ . De même le

refroidissement relativement abrupt à la fin de l'événement 20 est enregistré comme une diminution des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ .

Pour calculer l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , il faut s'affranchir de tous les effets de fractionnement dans le névé (thermique et gravitationnel). Traditionnellement, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est calculé comme  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O} - 2 \times \delta^{15}\text{N}$ . Cette expression suppose implicitement que seul l'effet de fractionnement gravitationnel est pris en compte. Il est cependant possible, sur cette séquence, d'affiner la correction et de tenir compte aussi de l'effet de fractionnement thermique. Dans ce cas, la correction pour le calcul du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  s'écrira :

$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O} - 2 \times (1-f) \times \delta^{15}\text{N} - \Omega_{\text{O}} / \Omega_{\text{N}} \times f \times \delta^{15}\text{N}$ , où  $f$  est la part du signal thermique sur le signal total ( $f = \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}} / \delta^{15}\text{N}$ ).

$f$  peut facilement s'exprimer à partir des paramètres déjà mesurés ( $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ ) selon :

$$f = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}}{\delta^{15}\text{N}} \cdot \frac{\Omega_{\text{N}}}{(\Omega_{\text{N}} - \Omega_{\text{Ar}} / 4)}$$

Le calcul de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  dépend maintenant simplement de l'estimation de  $\Omega_{\text{O}}$  qui n'a pas été effectuée de façon aussi rigoureuse que celles de  $\Omega_{\text{N}}$  et  $\Omega_{\text{Ar}}$  [Grachev et Severinghaus, 2003a, 2003b]. Cependant, les mesures isotopiques réalisées dans les névés et présentées dans le chapitre III permettent d'estimer ce coefficient de fractionnement thermique à 1,6.

## **b. La reconstruction de température à partir des isotopes de l'air.**

### **i. L'amplitude des variations de température**

Pour l'étude de l'événement 12 à GRIP, nous avons montré qu'il était possible de déterminer l'amplitude des variations rapides de température indépendamment des contraintes de datation (taux d'accumulation, fonction d'amincissement) et de la vitesse du réchauffement (dans des limites d'un facteur 2). Pour cela, il suffit de reproduire, avec le modèle de Goujon et al. [2003], l'écart de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  associé à chaque réchauffement. Nous avons à nouveau appliqué cette méthode pour les événements 18, 19 et 20. Le meilleur accord est obtenu pour une amplitude du changement de température de 11, 16 et 11°C pour les événements 18, 19 et 20 avec une erreur associée de 2,5°C (Figure 4.3). La variation de 16°C sur l'événement 19 à NorthGRIP confirme le résultat de Lang et al. [1999] à GRIP (16°C aussi) obtenu à partir des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  seules. L'étude de cet événement seul a fait l'objet d'une publication dans les Comptes-Rendus à l'Académie des Sciences (série Géoscience) pour souligner le potentiel

de cette méthode nouvelle pour la communauté scientifique française travaillant sur la climatologie et les isotopes stables.

Les différentes amplitudes de variations de température peuvent être traduites en terme de pente spatiale,  $\alpha = \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}/\Delta T$ . La valeur de  $\alpha$  est respectivement de 0,3, 0,4 et 0,5 pour les événements 18, 19 et 20 (l'erreur maximale est de 0,1 sur la détermination du  $\alpha$  en traduisant l'erreur de 2,5°C sur l'amplitude du changement de température). Le biais sur l'estimation conventionnelle des variations de température par la relation reliant isotopes de l'eau et température de surface (pente spatiale [Dansgaard, 1964],  $\alpha=0,67$ ) augmente donc au cours du temps entre l'événement de Dansgaard-Oeschger 20 et le 18. Or, pendant le stade 4, la taille globale des calottes de glace augmente depuis le Dansgaard-Oeschger 20 jusqu'au 18 (Figures 4.1 et 4.2 : sur le stade 4, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  reflète essentiellement l'évolution des calottes de glace). Le biais sur l'estimation des variations de température avec la pente spatiale augmente donc avec la taille des calottes. Nous montrerons plus loin que ce biais ne peut pas être expliqué par une modification des températures de source des précipitations et doit être plutôt lié à la saisonnalité des précipitations. Plus le biais est important (i.e. plus  $\alpha$  est petit), plus la part des précipitations ayant lieu en été est importante. Relier la saisonnalité des précipitations au volume des glaces suggère qu'une grosse calotte laurentienne ou fennoscandienne et/ou une grande extension de la glace de mer réduit l'arrivée d'humidité sur le Groenland en hiver par une déviation des trajectoires de masse d'eau.

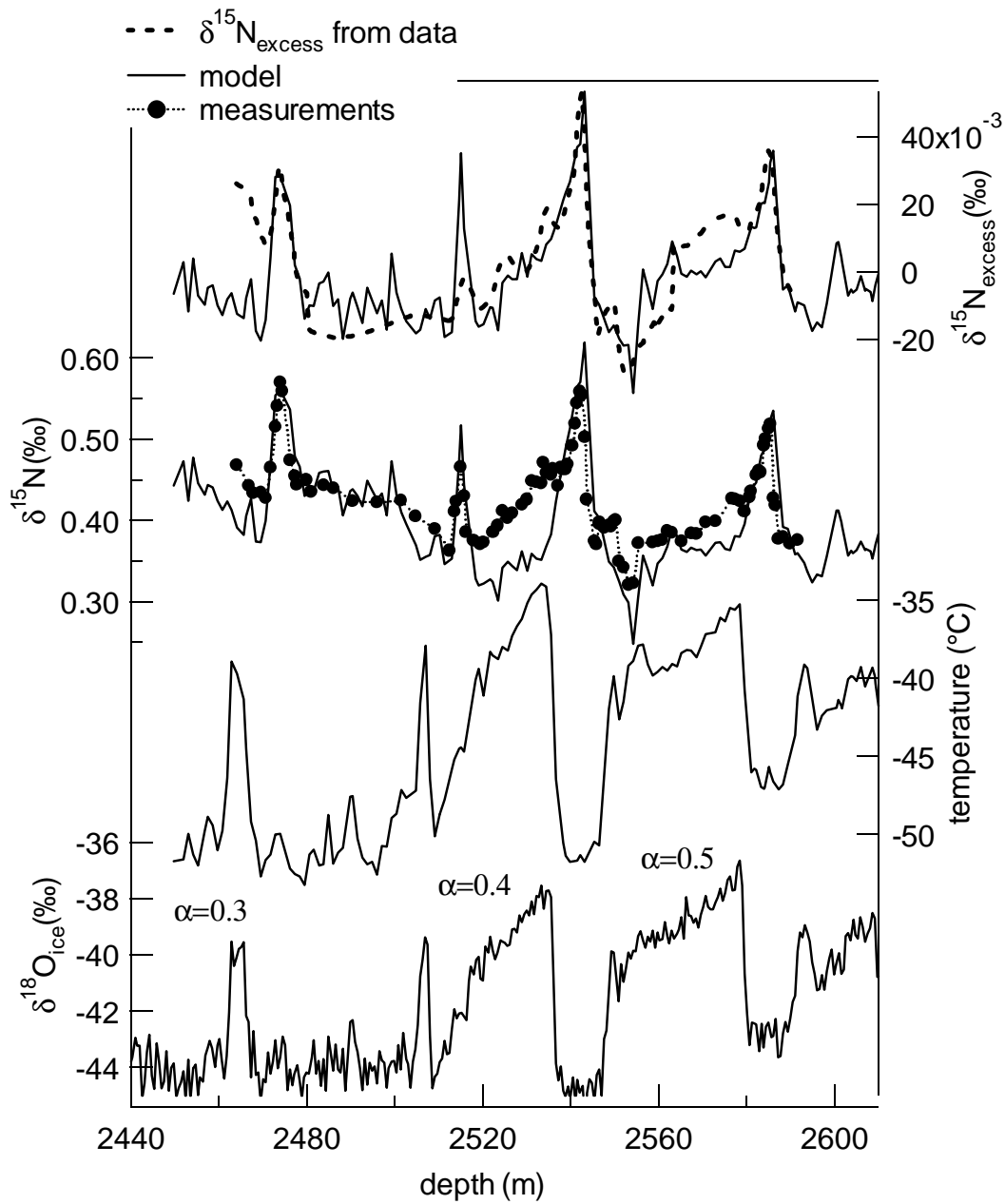


Figure 4.3 :de haut en bas

- comparaison du profil de variation du  $\delta^{15}N_{\text{excess}}$  issu des données et du profil modélisé. L'accord sur les pics de réchauffement rapide est très bon sur les trois événements.
- comparaison entre le profil de  $\delta^{15}N$  mesuré et le profil modélisé.
- forçage en température de surface. Le forçage respecte l'évolution en profondeur du  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  avec une variation de la pente temporelle,  $\alpha$ , en fonction des différents événements.
- profil de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  pour comparaison.

## ii. La forme du profil de température.

Les isotopes des gaz permettent d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats. En effet, si la différence  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  donne la valeur des changements de température en isolant la partie due au fractionnement thermique, le scénario de température peut être mieux décrit. Le modèle de Goujon et al. [2003] doit alors reproduire à la fois les variations de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  associées aux grands événements et le profil total  $\delta^{15}\text{N}$ . Ce travail nécessite une datation (taux d'accumulation/fonction d'amincissement) bien contrainte sur cette séquence d'événements pour isoler les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  dues à la température seulement.

La datation dont nous disposons pour NorthGRIP a été obtenue par Sigfus Johnsen (ss05, communication personnelle) à partir d'un modèle à une dimension d'écoulement de la glace et en reliant température et taux d'accumulation au profil des isotopes de l'eau. La relation isotopes/taux d'accumulation utilisée est de la forme suivante [Johnsen et al., 1995] :

$$\text{accu} = a_1 \cdot \exp(-a_2 - a_3 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{glace}} - a_4 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}^2)$$

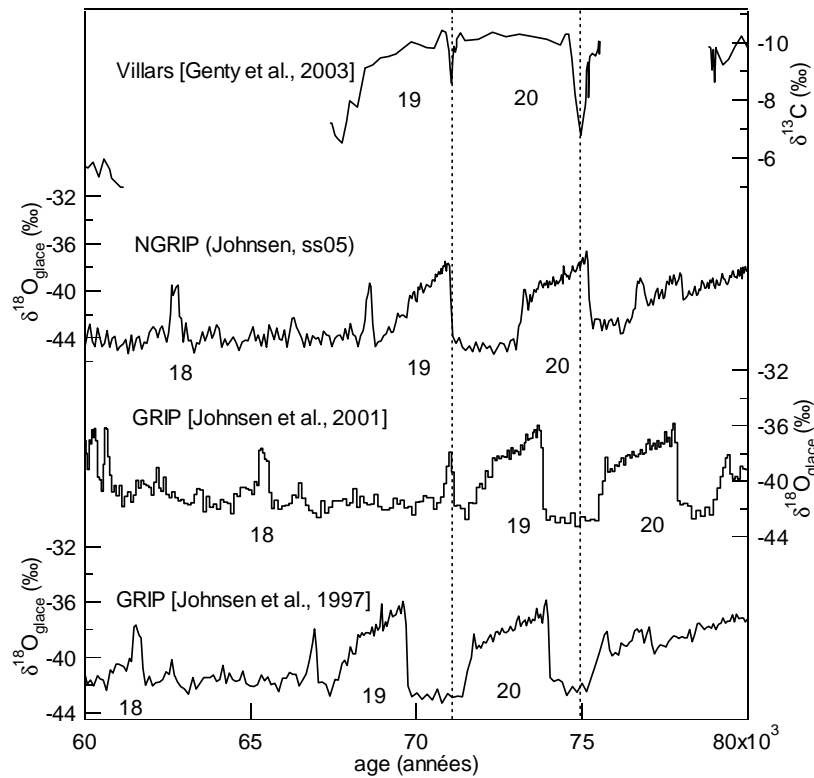
Cette équation est en accord avec la relation thermodynamique entre taux d'accumulation et température de condensation appliquée classiquement aux carottes de glace [Lorius et al., 1985]. Les coefficients  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  et  $a_4$  sont ajustés pour chaque site au Groenland par un comptage des couches annuelles en surface. Les coefficients de cette relation peuvent être modifiés plus en profondeur car la relation entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et température de condensation a varié dans le passé à cause des biais évoqués plus haut.

La datation ss05 de NorthGRIP peut être comparée avec les datations de spéléothèmes de Genty et al. [2003] sur les événements 19 et 20 (hiatus sur les spéléothèmes après l'événement 19). La figure 4.4 présente la superposition du profil  $\delta^{13}\text{C}$  dans la stalagmite de la grotte de Villars (Dordogne) datée par la méthode Uranium/Thorium [Genty et al., 2003] et du profil isotopique à NorthGRIP sur l'échelle d'âge de Johnsen (ss05). Le  $\delta^{13}\text{C}$  à Villars semble relié aux variations de température via les proportions relatives de  $\text{CO}_2$  atmosphérique et de  $\text{CO}_2$  biogénique (production végétale au-dessus du site). En effet, lors de la dernière déglaciation, le  $\delta^{13}\text{C}$  a diminué de 5‰ à Villars (D. Genty, comm. pers.). De plus, la réponse des variations de  $\delta^{13}\text{C}$  à la température est très courte car le  $\delta^{13}\text{C}$  ne dépend pas du type de plantes présentes sur le site mais de leur productivité en  $\text{CO}_2$  (il n'est pas nécessaire d'attendre le changement de végétation associé aux événements de Dansgaard-Oeschger pour que la proportion de  $\text{CO}_2$  biogénique change). Enfin, le temps de réponse du  $\delta^{13}\text{C}$  à la température via le sol n'excède pas 200 ans lors du Younger Dryas (D. Genty, comm. pers.).

L'identification des événements de Dansgaard-Oeschger dans les spéléothèmes peut aussi être discutée [Burns et al., 2003]. Cependant, pour la séquence d'événements 19 et 20, la

stalagmite d'Hulu Cave [Wang et al., 2001] fournit la même datation qu'à Villars. En outre, le hiatus à Villars après le Dansgaard-Oeschger 19, probablement provoqué par des conditions spécialement froides (arrêt de croissance), est en accord avec le maximum de froid enregistré dans les différentes archives marines et continentales (la température en Antarctique de l'Est, au Groenland et dans les tropiques marque un refroidissement progressif pendant tout le stade 4 [Petit et al., 1999 ; NorthGRIP members, 2004 ; Lea et al., 2000], le volume des glaces atteint un maximum relatif [Shackleton, 1987] augmentant d'autant l'albédo). Finalement, la seule difficulté pour corrélérer le  $\delta^{13}\text{C}$  de Villars avec les enregistrements des isotopes de l'eau au Groenland est que les périodes froides apparaissent comme une anomalie courte à Villars (200-500 ans) alors que les plateaux froids dans les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  durent 2000 ans. Malgré cette limitation, il est clair que la datation de NorthGRIP ss05 est en meilleur accord avec la datation de Genty et al. [2003] que la dernière datation de GRIP [Johnsen et al., 2001]. Enfin, Shackleton et al. [2004] ont très récemment proposé une nouvelle datation de GRIP à partir des mesures en carbone 14 et uranium/thorium sur des carottes marines et des coraux. Cette nouvelle datation est en accord à  $\pm 500$  ans avec celle de NorthGRIP (ss05) sur la séquence 18, 19 et 20 ( $\pm 300$  ans sur les événements 19 et 20).

En plus du bon accord obtenu avec les autres datations, si nous utilisons ss05 pour forcer le modèle de Goujon et al. [2003] sur les événements 18, 19 et 20 (Figure 4.3), les pics de  $\delta^{15}\text{N}$  sont reproduits exactement au bon endroit par rapport aux données. La datation ss05 de Johnsen permet de reproduire correctement la différence de profondeur,  $\Delta_{\text{profondeur}}$  : le couple taux d'accumulation/fonction d'amincissement est donc bien contraint. Plusieurs études de sensibilité ont été effectuées : une modification de 10 à 15% du taux d'accumulation modifie de 30% la valeur du  $\Delta_{\text{profondeur}}$ . Par la suite, nous conserverons ce taux d'accumulation et cette datation.



*Figure 4.4 : Comparaison de la séquence 18-19-20 à GRIP, NorthGRIP et Villars sur leurs échelles d'âge respectives. L'échelle d'âge la plus précise est celle de Villars (datation Uranium Thorium, 10 points de calage sur la séquence avec une erreur à  $2\sigma$  de 600 ans [Genty et al., 2003]). Parmi les trois chronologies pour les carottes de glace du Groenland, celle de NorthGRIP et la première chronologie à GRIP [Johnsen et al. 1997] sont cohérentes avec Villars.*

La figure 4.3 présente le meilleur résultat obtenu pour reproduire le  $\delta^{15}\text{N}$  en respectant une relation linéaire entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et température de surface ajustable entre les différents événements. Cependant, il faut noter des différences en particulier pour l'événement 19 : pendant la phase froide et une bonne partie de la phase chaude, le  $\delta^{15}\text{N}$  modélisé est trop bas et, pendant le maximum de température, trop haut. Ces problèmes ne peuvent pas être supprimés en conservant un scénario où la température de surface est liée linéairement aux variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Par conséquent, nous avons choisi de faire varier la température de surface de façon indépendante du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  : la contrainte est relâchée sur la forme de la variation.

Des études de sensibilité ont d'abord été conduites sur les différents paramètres qui affectent la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$ . Le taux d'accumulation a une influence restreinte et une variation



de 40% ne modifie le  $\delta^{15}\text{N}$  que de 0,050‰. De plus, le taux d'accumulation est imposé par la valeur de  $\Delta\text{prof}$ . La température fait varier le  $\delta^{15}\text{N}$  de 0,05‰ avec un changement de 3,5°C.

Dans cette étude, nous avons fait l'hypothèse que l'épaisseur de la zone diffusive était bien contrainte grâce au bon accord obtenu avec le  $\Delta\text{prof}$  et la datation. Cependant, l'épaisseur de la zone convective est une inconnue. Dans notre étude, elle est fixée à 2 m d'après les mesures dans le névé à NorthGRIP et pour respecter la valeur observée de  $\Delta\text{profondeur}$ . Avec le modèle de Schwander et al. [1997] qui calcule une fermeture des pores plus profonde que le modèle de Goujon et al. [2003], l'équipe de Berne impose 10 m de zone convective en période glaciaire à NorthGRIP [Leuenberger et al., 2004]. Nous avons donc testé le modèle de Goujon et al. [2003] avec une épaisseur de 10 m pour la zone convective. Dans ce cas, l'intégralité du profil de  $\delta^{15}\text{N}$  modélisé est décalée de -0,04‰ et le  $\Delta\text{profondeur}$  est décalé de 2 mètres amenant un désaccord entre modèle et données. Le profil modélisé de  $\delta^{15}\text{N}$  avec une zone convective de 10 m peut être amené au niveau du profil mesuré en diminuant la température moyenne de 2°C. Dans ce cas, le désaccord sur le  $\Delta\text{profondeur}$  subsiste à moins de modifier la datation ss05 de Johnsen. Or, nous avons montré plus haut qu'elle était bien contrainte.

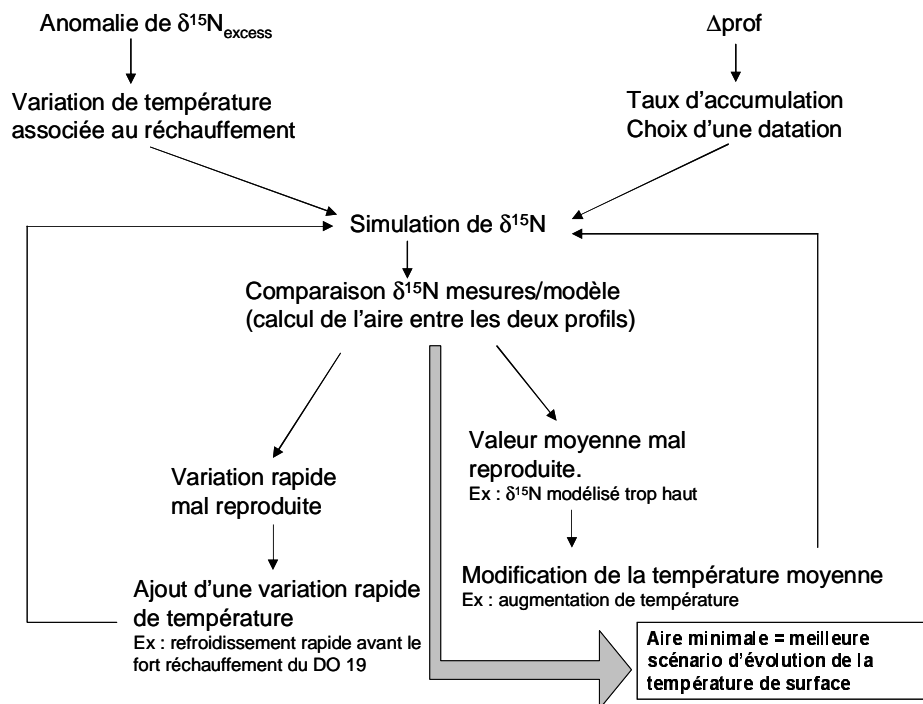


Figure 4.5 : Schéma suivi pour reconstruire le scénario de température à partir des mesures des isotopes de l'air sur la séquence d'événements rapides 18, 19 et 20.

Pour l'ensemble de ces raisons, les hypothèses de base pour la reconstruction du profil de température (datation ss05 et zone convective de 2 m) nous semblent solides. Notons

finalement que même si notre reconstruction résultait par malchance d'une compensation entre une erreur sur la zone convective et sur la datation ss05, le scénario proposé est toujours correct quant à l'évolution de la température ; la température moyenne, seule, devrait être modifiée.

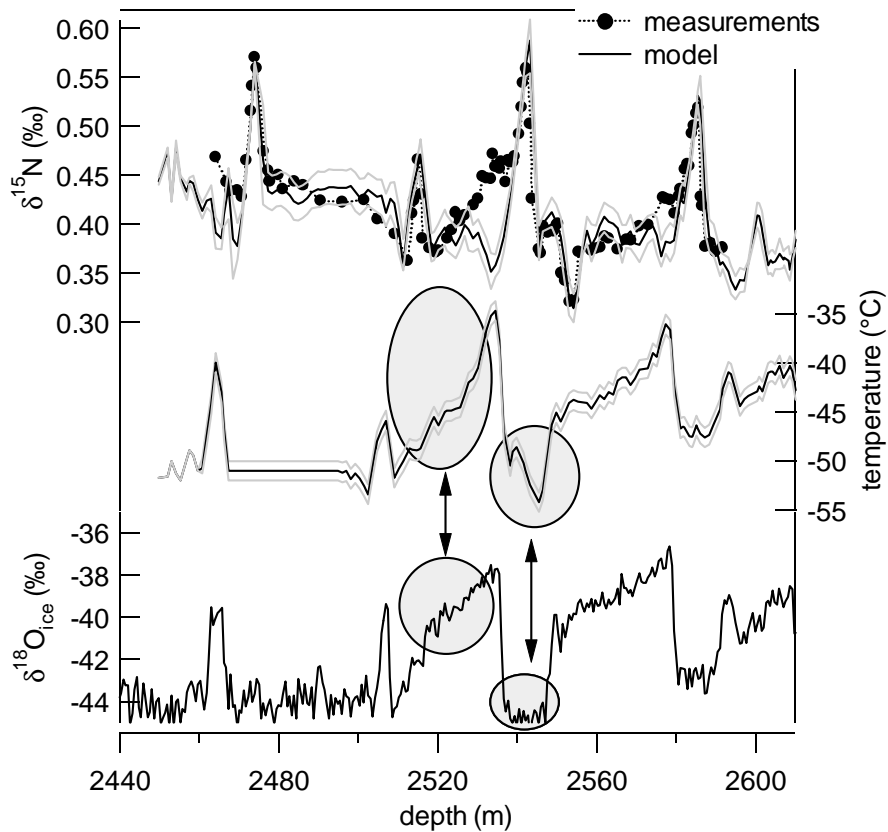


Figure 4.6 : de haut en bas

- profils de  $\delta^{15}\text{N}$  modélisés et mesurés. Les traits grisés représentent les résultats de simulations avec les scénarios de température de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Le même effet serait obtenu pour une variation de zone convective de  $\pm 3\text{ m}$  (avec un décalage en profondeur).
- profil de température en surface utilisé pour le forçage (grisé : même profil décalé de  $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Entre l'événement 19a et le 18, la température est constante car nous ne disposons pas de suffisamment de points de mesures pour contraindre cette partie.
- profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  pour comparaison.
- les différences principales entre les profils de température déduits du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et du profil des isotopes de l'air sont mises en évidence en ovaux grisés.

A partir des études de sensibilité précédentes et en suivant le schéma 4.5, nous avons reproduit au mieux le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré. Pour quantifier nos reconstructions de température, nous avons calculé l'aire entre les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré et modélisé. Le meilleur accord minimise cette aire ; il a été obtenu pour un forçage en température indiqué

sur la figure 4.6 (entre les figures 4.3 et 4.6, l'aire entre les deux profils de  $\delta^{15}\text{N}$  a été divisée par deux).

Sur la décroissance du  $\delta^{15}\text{N}$  après le maximum de température, l'accord n'est pas parfait entre les mesures et le modèle (la différence entre modèle et données dépasse les barres d'erreur). Cependant les valeurs relativement hautes de  $\delta^{15}\text{N}$  imposent que la température soit basse à ce moment et des modifications du scénario de température en entrée ne permettent pas d'améliorer l'accord. Il est possible que la diffusion de température dans la neige utilisée dans le modèle soit trop rapide (Goujon et al. [2003] ont ajusté ses paramètres sur les données actuelles de névé). Il est aussi probable que la différence entre modèle et données soit due à une mauvaise estimation du taux d'accumulation. En effet, si la température se révèle mal corrélée à l'enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , le taux d'accumulation l'est certainement aussi. Pour améliorer l'accord, il faudrait augmenter le taux d'accumulation d'au moins 5 cm d'équivalent en glace par an sur cette partie de l'événement en maintenant la température basse (Figure 4.6). Ce changement important, en contradiction avec les résultats obtenus par comptages de couches sur d'autres événements de Dansgaard-Oeschger [Cuffey et Clow, 1997] implique une modification de la datation, de la fonction d'amincissement ou de l'épaisseur de la zone convective. Comme nous n'avons pas suffisamment de contraintes actuellement, nous avons conservé l'évolution de température présentée figure 4.6.

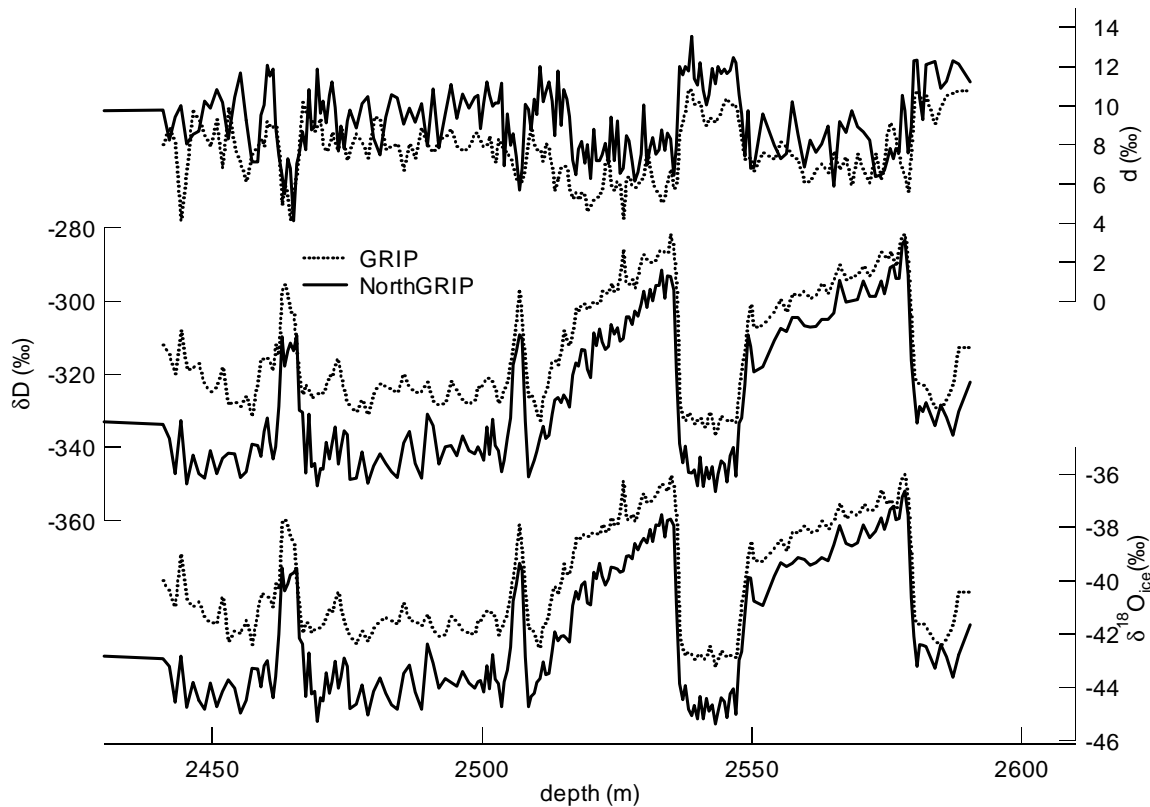
La forme du profil de température reconstruite à partir des isotopes de l'air est significativement différente de celle du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  notamment sur l'événement 19. En effet, la période froide précédant le réchauffement (C19) n'est pas un simple plateau froid mais un maximum de froid d'environ 300 ans suivi d'une remontée progressive en température interrompue par un refroidissement d' $1^\circ\text{C}$  avant la dernière augmentation brutale de température. De même, la période chaude n'est pas un plateau : un optimum relativement court (200 ans) est suivi d'une diminution rapide en température. Cette évolution de température va être comparée à celle reconstruite par la suite avec les isotopes de l'eau combinant  $\delta\text{D}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ .

### **c. Les mesures d'isotopes de l'eau et la reconstruction de température.**

Pour réduire le temps analytique, les mesures en deutérium ont été effectuées tous les 55 cm (tous les bags) dans les parties où le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  variait significativement (début et fin d'interstade) et tous les 1,1 m ailleurs (209 échantillons mesurés au total). Cette résolution

temporelle de 100 ans suffit pour avoir un profil d'excès en deutérium suffisamment détaillé pour décrire les événements de Dansgaard-Oeschger et la variabilité à l'intérieur des stades et interstades (Figure 4.7). Le profil d'excès en deutérium de NorthGRIP confirme l'évolution observée à GRIP [Masson-Delmotte et al., in prep a] : il y a une claire antiphasse entre l'excès en deutérium et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sur la succession des stades et interstades, les stades ayant une valeur plus haute d'environ 5‰ en excès en deutérium que les interstades. Une interprétation classique de l'excès en deutérium suggère donc que pendant les périodes froides, la région source des précipitations était plus chaude que pendant les périodes chaudes. Ceci est très certainement lié à un déplacement vers le sud des régions d'évaporation lors des stades, les régions des hautes latitudes étant alors trop froides pour que l'évaporation y soit significative.

Les valeurs isotopiques de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et  $\delta\text{D}$  sont systématiquement décalées entre les deux sites : les valeurs isotopiques de GRIP sont plus élevées que celles de NorthGRIP sur cette séquence d'événements. De plus, les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et  $\delta\text{D}$  associées aux événements de Dansgaard-Oeschger n'ont pas toujours les mêmes amplitudes à GRIP et à NorthGRIP selon les événements (sur l'événement 20, les variations sont proches alors que l'événement 19 présente une variation plus forte à NorthGRIP qu'à GRIP, Figure 4.7). Le décalage entre les profils  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et  $\delta\text{D}$  est beaucoup plus faible sur l'Holocène (0,3‰ en moyenne et jusqu'à 0,5‰ au maximum [Masson-Delmotte et al., in prep b]) et apparaît surtout pour la période glaciaire. Il a été largement discuté dans [NorthGRIP community members, 2004]. Pendant cette période, il semble que le décalage entre les valeurs absolues de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  est maximum pendant les phases de grande extension des calottes de glace. Une des explication est une différence dans la saisonnalité des précipitations entre les sites de GRIP et NorthGRIP puisque la saisonnalité peut être reliée au volume des glaces. En outre, si le volume des glaces augmente, le Groenland devient plus isolé de l'océan, plus continental et la cyclogenèse en est réduite. Une telle explication appuie aussi l'hypothèse que les deux sites de GRIP et de NorthGRIP ont pu connaître des températures différentes dans le passé (explication la plus directe si les isotopes de l'eau sont interprétés en terme de température). Finalement, il est aussi possible d'évoquer un changement d'altitude des sites de GRIP et de NorthGRIP (changement variable suivant l'extension de la calotte de glace) ou/et un changement dans les sources d'évaporation (lié à l'effet de continentalité).



*Figure 4.7 : Profil d'excès en deutérium, deutérium et  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  à GRIP et à NorthGRIP sur les événements 18, 19 et 20 sur l'échelle de profondeur de NorthGRIP. Les données de la carotte de GRIP ont été interpolées sur l'échelle de profondeur de NorthGRIP avec des points de calage choisis à mi-pente des augmentations et diminutions brutales de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$ .*

Ce dernier point peut-être discuté grâce aux données d'excès en deutérium. Ces valeurs sont environ 2‰ supérieures à NorthGRIP par rapport à GRIP. Cette différence est aussi observée pour l'Holocène (seulement 1‰ [Masson-Delmotte et al., in prep b]) et a été interprétée comme une différence dans les sources des masses d'eau qui précipitent au-dessus de GRIP et au-dessus de NorthGRIP : les régions majeures d'évaporation contribuant aux précipitations au-dessus de NorthGRIP sont 1 ou 2°C plus chaudes que celles contribuant aux précipitation à GRIP. Cependant, pour les 5 derniers siècles, les valeurs en  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  pour GRIP et NorthGRIP diffèrent seulement de 0,5‰ au maximum. Par conséquent, au moins pendant le stade 4, une différence dans la température des régions source ne suffit pas à expliquer les différences de composition isotopique de la glace ; des simulations avec le modèle isotopique de Ciais et Jouzel [1994] montrent qu'une différence de température de -1°C entre NorthGRIP et GRIP est nécessaire, en plus d'une variation de +2°C de la température des régions source pour réconcilier les écarts de  $\delta^{18}O$  de la glace et d'excès en deutérium sur les deux sites. Une autre explication permettant de réconcilier ces deux

enregistrement est de placer GRIP et NorthGRIP sur la même trajectoire des masses d'eau en provenance de l'Atlantique Nord. NorthGRIP étant situé 300 km plus en aval de cette trajectoire, il recevra des précipitations appauvries en  $\delta^{18}\text{O}$  et enrichies en d. Néanmoins, cette explication ne permet pas d'expliquer la totalité des 2‰ de différence en excès en deutérium en glaciaire.

Nous reviendrons au chapitre VI sur les différences en température entre GRIP et NorthGRIP sur cette période. Dans un premier temps, nous pouvons utiliser de façon indépendante les résultats obtenus à NorthGRIP. Pour reconstruire les variations de température locale à NorthGRIP à partir des isotopes de l'eau, nous avons utilisé le modèle isotopique simple de Ciais et Jouzel [1994]. Les paramètres ajustables de la physique de ce modèle (dépendance de la sursaturation à la température, quantité de glace restant dans le nuage) ont d'abord été fixés pour reproduire les valeurs isotopiques actuelles à NorthGRIP ou à GRIP. Nous sommes toujours restés dans les limites des paramètres utilisés par le passé au Groenland par Hoffmann et al. [2001] et Johnsen et al. [1989]. Une fois le modèle ajusté, des études de sensibilité peuvent être conduites pour déterminer la dépendance du  $\delta^{18}\text{O}$  et de d, aux variations de température de site,  $T_{\text{site}}$ , température de source,  $T_{\text{source}}$ , et composition isotopique de l'océan global,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . Ces études conduisent en particulier à exprimer les variations de  $\delta^{18}\text{O}$  et de d selon :

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = 0,88 \Delta T_{\text{site}} - 0,58 \Delta T_{\text{source}}$$

$$\Delta d = -0,16 \Delta T_{\text{site}} + 0,74 \Delta T_{\text{source}}$$

et

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = 0,9 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$$

$$\Delta d = 1,9 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$$

Plus de détails quant à cette calibration sont donnés dans l'article de Masson-Delmotte et al. [in prep a] en annexe de cette thèse (travail en collaboration). Le réglage du modèle a été effectué pour les valeurs actuelles de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et d et les coefficients de sensibilité déterminés sur une gamme de  $-30^\circ\text{C}$  à  $-60^\circ\text{C}$ . Une interpolation linéaire permet d'obtenir les équations présentées ci-dessus.

Nous avons suivi une approche identique pour la dernière période glaciaire sur le site de GRIP (pour lequel nous avons un enregistrement complet de la dernière période glaciaire en excès en deutérium) mais qui reste valable sur le site de NorthGRIP. Pour le réglage optimal des paramètres du modèle, nous nous sommes attachés, cette fois, à reproduire un événement de Dansgaard-Oeschger typique. Nous avons essayé de reproduire les variations

associées de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $d$  sur une compilation des événements de Dansgaard-Oeschger 8, 10 et 12. Notre forçage en température de surface suit l'évolution temporelle du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sur les événements 8, 10 et 12 décrite par Johnsen et al. [2001]. Pour ces événements, l'augmentation de température est de 5 à 7°C si nous appliquons la relation spatiale entre isotopes de l'eau et température [Dansgaard, 1964]. Cependant, nous avons montré que cette relation sous-estimait les variations de température réelles. C'est pourquoi, nous avons choisi d'imposer une augmentation de température de 10°C. Nous avons donc normalisé l'évolution de température sur un événement de Dansgaard-Oeschger pour que l'augmentation principale de température soit de 10°C. En suivant la datation de Johnsen [2001] du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , cela revient à avoir une augmentation de 10°C en 75 ans, une diminution progressive de la température de 2°C en 500 ans puis une diminution de 8°C en 200 ans.

Le réglage optimal du modèle isotopique simple permet de reproduire les valeurs moyennes de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $d$  sur la carotte de GRIP pendant la période glaciaire (Figure 4.8). Quant à l'amplitude de leurs variations, la simulation donne une amplitude trop grande pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et trop faible pour  $d$ . Ceci pourrait être expliqué par notre forçage. En effet, nous avons imposé un réchauffement de 10°C (-46°C à -36°C pour la température de site) et aucune variation pour la température de source (fixée à +22°C, température de la bande tropicale dans les modèles de climat en période glaciaire). Or, d'une part, la température de la source a pu changer lors de cet événement si la source s'est déplacée et, d'autre part, les variations de température associées à l'événement de Dansgaard-Oeschger peuvent être supérieures à 10°C. Cependant, une augmentation/diminution de cette amplitude, si elle permettra d'avoir un meilleur accord sur  $d/\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , accentuera la différence pour  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}/d$ . De même, si nous modifions la température de source pour améliorer l'accord sur l'excès en deutérium, nous dégradons l'accord entre modèle et données sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ .

Pour améliorer l'accord entre modèle et mesures, il faut introduire une correction pour la saisonnalité des précipitations [Masson-Delmotte et al., in prep a]. En effet, si le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  mesuré représente une valeur d'été et non pas une moyenne annuelle dans la période froide, il doit être corrigé de la saisonnalité. Dans ce cas, le « vrai »  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  représentant une moyenne annuelle en période froide est plus bas de 3‰ environ et nous pourrions reproduire, avec nos réglages, les bonnes amplitudes de variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et du  $d$  sous réserve que nous imposions une variation de température de 12°C comme forçage du modèle (en accord avec la reconstruction basée sur les isotopes de l'air). Cet argument de la saisonnalité des

précipitations ne doit pas masquer les autres facteurs négligés dans notre approche : l'influence de l'humidité relative et du vent sur les valeurs isotopiques.

En restant conscients des imperfections de notre approche, nous obtenons le résultat suivant pour nos études de sensibilité entre -35 et -60°C :

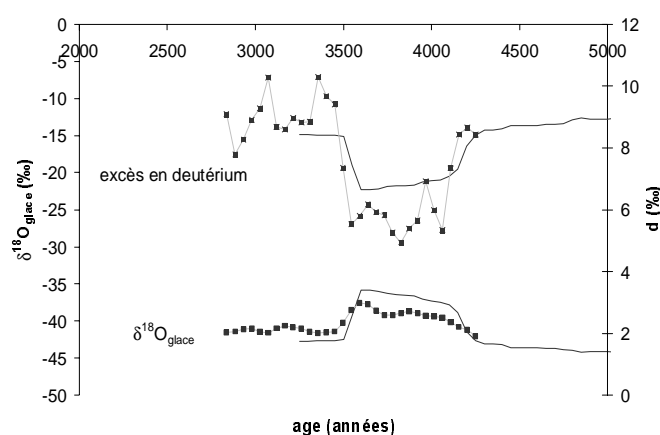
$$\Delta\delta^{18}\text{O} = 0,75 \Delta T_{\text{site}} - 0,54 \Delta T_{\text{source}}$$

$$\Delta d = -0,2 \Delta T_{\text{site}} + 0,97 \Delta T_{\text{source}}$$

et

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = 0,96 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$$

$$\Delta d = 2,1 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$$



*Figure 4.8 : Utilisation du modèle de Ciais et Jouzel [1994] pour reproduire un événement de Dansgaard-Oeschger moyen à GRIP (les données marquées en carrés noirs sont en réalité le résultat d'une compilation des données obtenues sur les Dansgaard-Oeschger 8, 10 et 12 extrapolée pour que la phase chaude dure 500 ans). Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $d$  modélisées sont correctes en valeur absolue avec ce réglage mais l'amplitude des variations n'est pas parfaitement rendue. Le forçage en température est donné dans le texte.*

Les deux études de sensibilité donnent des résultats très similaires. Pour ne pas multiplier les approches, nous reprendrons donc les résultats obtenus et utilisés par Valérie Masson-Delmotte [in prep a]. Une simple inversion des équations données plus haut permet d'exprimer les variations de température de site et de température de source que nous voulons reconstruire :

$$\Delta T_{\text{site}} = 1,32 (\Delta\delta^{18}\text{O} - 0,9 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}) + 1,04 (\Delta d + 1,9 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})$$

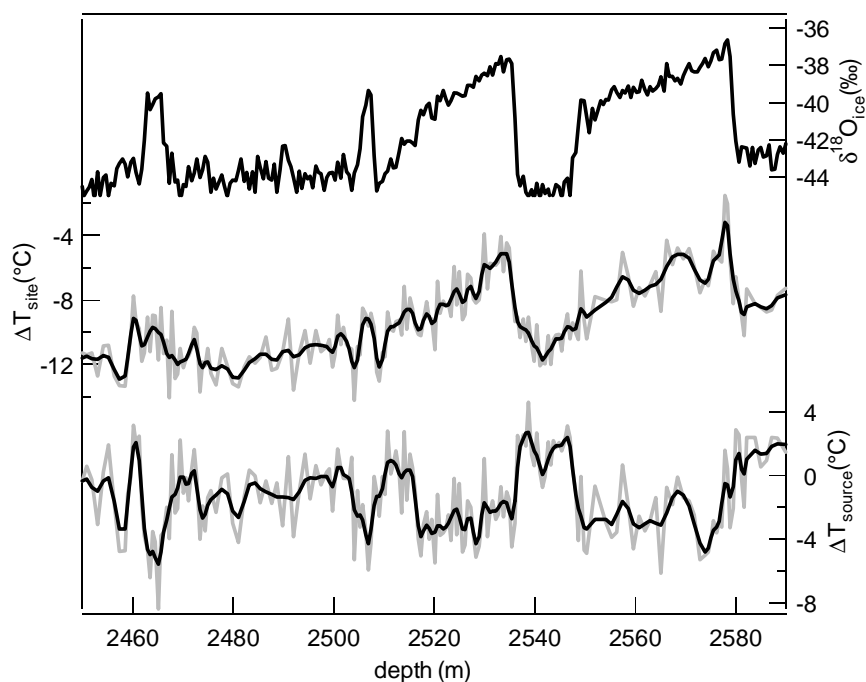
$$\Delta T_{\text{source}} = 0,29 (\Delta\delta^{18}\text{O} - 0,9 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}) + 1,58 (\Delta d + 1,9 \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})$$

Les données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  pour l'océan global sont celles de Waelbroeck et al. [2002] effectuées avec un ensemble de carottes benthiques (dans l'Atlantique Nord et dans le Pacifique équatorial).

Les résultats pour la reconstruction de la variation de température de site et de source sur les événements 18, 19 et 20 sont présentés figure 4.9. Il faut noter que nous n'avons pas corrigé de la saisonnalité des précipitations comme dans Masson-Delmotte et al. [in prep a]. En effet, nous voulons ici séparer les différents biais sur les reconstructions de température. Cette approche isole les biais liés à la température des régions source et à la composition



isotopique de l’océan. Notons que la correction introduite dans Masson-Delmotte et al. [in prep a] a pour effet d’augmenter la valeur de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  dans les équations ci-dessus (i.e. introduction de  $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{corr.sais}}=a.\Delta\delta^{18}\text{O}$  avec  $1 < a < 2$ ). Par conséquent, notre étude peut surestimer la correction due à l’effet de source.



*Figure 4.9 : Reconstruction de l’évolution des températures de site (milieu) et de source(bas) pour les événements de Dansgaard-Oeschger 18, 19 et 20 à partir du profil des isotopes de l’eau (lissage sur 3 m). En haut, le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  est tracé pour comparaison avec la reconstruction de température de site.*

*$\Delta T_{\text{site}}$  et  $\Delta T_{\text{source}}$  sont les différences de températures de site et de source calculée par inversion du modèle de Ciais et Jouzel [1994] par rapport aux températures actuelles.*

La reconstruction a modifié l’évolution de la température locale sur les événements de Dansgaard-Oeschger par rapport à ce qui est communément déduit du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . La phase chaude de l’événement de Dansgaard-Oeschger n’est pas un simple plateau avec une légère diminution progressive de la température. Sur les événements de Dansgaard-Oeschger 19 et 20, notre reconstruction montre qu’elle est caractérisée par un optimum suivi d’une rapide diminution de la température. De même, la phase froide située entre les événements 19 et 20, n’est pas un simple plateau froid mais plutôt un maximum de froid court avant un réchauffement progressif et, finalement, une brusque augmentation de température.

Quant à la reconstruction de la température de source, elle confirme que pendant les phases froides, la température de source est plus chaude, résultant d'un probable déplacement vers le sud des régions d'évaporation. L'amplitude des changements de température source est de 4°C. Pour avoir une telle variation de température avec un déplacement des régions source qui reste raisonnable, il faut que les sources d'évaporation pour NorthGRIP soient situées dans les latitudes tempérées (autour de 45°N). En effet, c'est à ces latitudes que les modèles d'océan (synthèse PMIP, CLIMBER, GISS) simulent un large gradient latitudinal de température alors que les tropiques (de 0 à 30°N) présentent un gradient de température latitudinal plus faible. De plus, les études de Maxwell Kelley [2003], de Gilles Delaygue [1999] et de Werner et al. [2001], entre autres, confirment que la source des précipitations pour le Groenland en période glaciaire est située en grande partie dans les latitudes tempérées (45-50°N) de l'océan Atlantique. Il est cependant difficile avec des modèles isotopiques simples de simuler des valeurs correctes d'excès en deutérium au Groenland avec une température des régions source inférieure à 22°C (voir plus haut et Johnsen et al. [1989]).

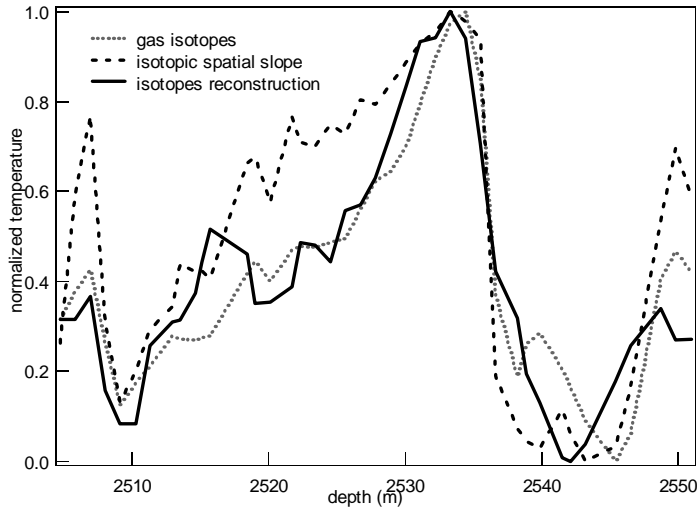
Plutôt que de remettre en question la validité des modèles de climat, il est probable que le modèle isotopique simple de Ciais et Jouzel [1994] et de Johnsen et al. [1989] ne soit pas adapté pour le Groenland. Le modèle de Ciais et Jouzel [1994] a été initialement développé pour le site de Vostok en Antarctique. A Vostok, le profil de température atmosphérique est connu et la relation entre température d'inversion et température au sol bien contrainte ( $T_{inv}=0,67 T_{sol}+1,2$ ). Au Groenland, cette relation n'a pas été étudiée et il est probable que la relation appliquée pour Vostok ne soit plus valable pour le Groenland. Un autre problème qui influence plus particulièrement les valeurs d'excès en deutérium est la définition de la composition isotopique de la première vapeur. L'utilisation des GCM pour donner une composition isotopique à la première vapeur avant d'utiliser le modèle isotopique simple est probablement plus appropriée pour les échelles régionales [Jouzel and Koster, 1996; Armengaud et al., 1998] que l'équation de fermeture [Merlivat et Jouzel, 1979]. Cependant, l'initialisation avec les GCM oblige à prendre en compte l'influence de l'humidité relative sur la composition isotopique en amont du modèle isotopique simple (directement dans le GCM pour la composition isotopique de la première vapeur). En revanche, l'utilisation de l'équation de fermeture qui considère un équilibre isotopique entre les précipitations et l'évaporation permet d'étudier la dépendance de la teneur isotopique de la précipitation à l'humidité relative de la source sans passer par la composition de la première vapeur. Néanmoins, si les différentes initialisations de la composition isotopique de la vapeur par les GCM influent sur la valeur de l'excès en deutérium, elles n'ont pas d'effet sur sa

dépendance à la température de source et de site [Armengaud et al., 1998] (pour reproduire le même excès en deutérium, la région d'évaporation est 5° plus au Nord avec une initialisation par GCM que pour une initialisation avec la condition de fermeture). En résumé, notre choix de la condition de fermeture était imposé par la faible résolution spatiale des GCM mais il reste discutable.

Finalement, il faudrait tenir compte pour le Groenland d'une circulation cyclonique intense (moins intense cependant pendant la période glaciaire à cause de l'extension de la glace qui augmente la continentalité). Cette circulation cyclonique plus intense au Groenland implique que les paramètres microphysiques utilisés pour la description de la distillation doivent être ajustés. Pour Vostok, la distillation est plutôt en système ouvert. Pour le Groenland, en période chaude, la distillation doit se passer en système fermé et, en période glaciaire, la diminution de la cyclogenèse impose que la distillation est sans doute en système ouvert (i.e. moins de conservation d'eau dans les nuages). Nous avons donc choisi des paramètres microphysiques pour les nuages caractéristiques d'un système intermédiaire pour couvrir l'étendue de la gamme de -60°C à -30°C. En toute rigueur, il faudrait modifier les paramètres microphysiques entre période froide (stade) et période chaude (interstade).

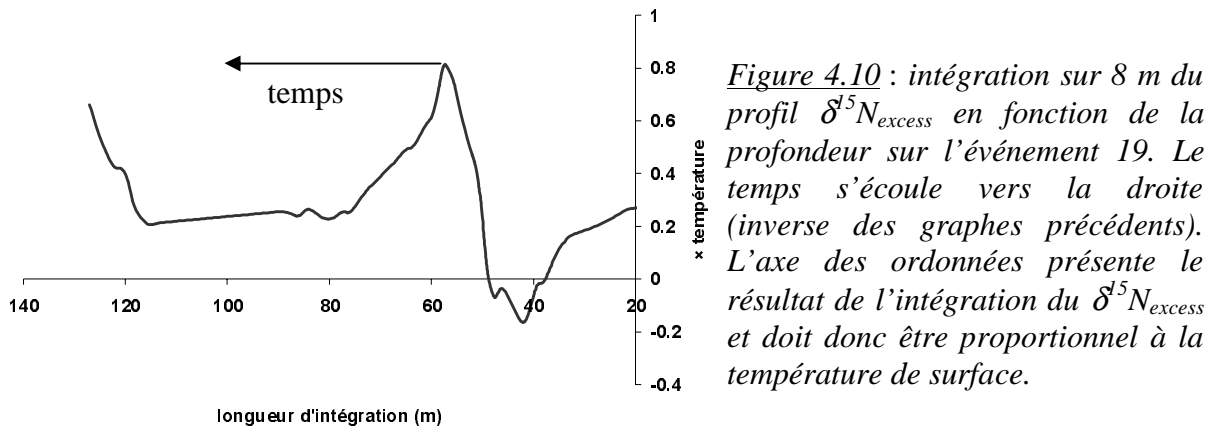
#### **d. Comparaison des différentes reconstructions de température.**

Les deux méthodes de reconstruction de température peuvent être comparées sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 19. Bien sûr, à cause de la saisonnalité des précipitations que nous n'avons pas considérée dans notre deuxième reconstruction de température, les amplitudes de variations de température sont différentes entre les deux méthodes. Nous avons donc normé les différents scénarios ramenant l'amplitude maximale du changement de température à 1 (Figure 4.9).



*Figure 4.9 : Comparaison des différentes reconstructions de température (normalisée) pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 19.*

Les scénarios de température reconstruits indépendamment diffèrent de ce qui est déduit par application de la pente spatiale entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et température. Pour confirmer ce scénario et supprimer la part subjective de notre approche pour la reconstruction à partir des isotopes de l'air (Figure 4.5), nous avons effectué un exercice simple à partir des données de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . En effet, l'évolution de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  est proportionnelle à la différentielle de la température en faisant abstraction de la diffusion de la chaleur (i.e. en reliant linéairement gradient de température dans le névé et variation de température en surface). Nous avons donc intégré le profil de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  en fonction de la profondeur avec un pas de 8 mètres correspondant au  $\Delta$ profondeur moyen. Cette méthode est une très grossière façon de reconstruire le profil de température car nous ne tenons pas compte de la diffusion de la chaleur ni de la variation de  $\Delta$ profondeur (significative entre phase froide et phase chaude). Le résultat est présenté figure 4.10. Encore une fois, la phase froide, C19, est marquée par un événement froid bien marqué et une augmentation en température en deux temps (lente et rapide) séparés par un coup de froid court. La phase chaude commence par un optimum avant une décroissance rapide de la température.



*Figure 4.10 : intégration sur 8 m du profil  $\delta^{15}N_{excess}$  en fonction de la profondeur sur l'événement 19. Le temps s'écoule vers la droite (inverse des graphes précédents). L'axe des ordonnées présente le résultat de l'intégration du  $\delta^{15}N_{excess}$  et doit donc être proportionnel à la température de surface.*

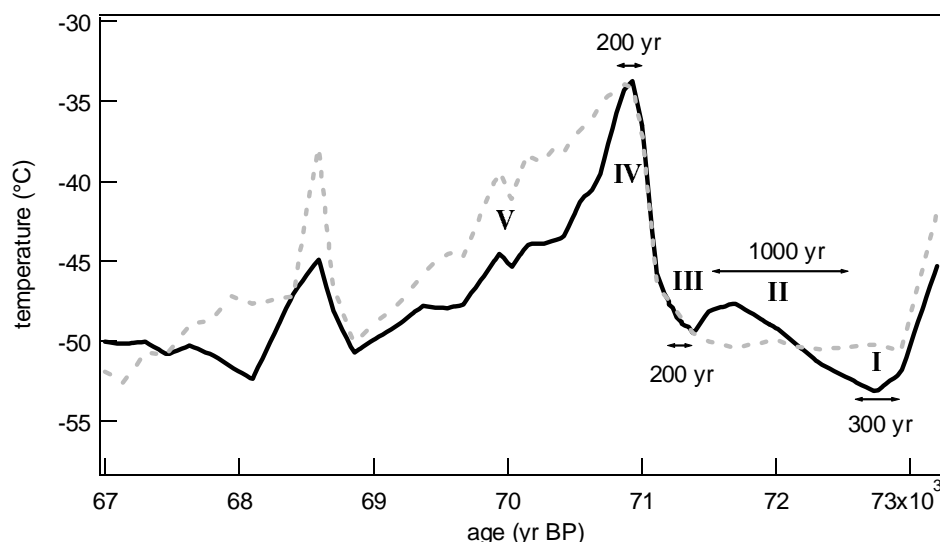
Pour faciliter la comparaison avec des données marines ou continentales, le profil de température reconstruit par les isotopes de l'air est représenté en fonction de l'échelle d'âge ss05 (Figure 4.11). Sur ce profil, le maximum de froid est situé bien avant (plus de 1000 ans) l'augmentation abrupte de température au Groenland. Il est tentant d'associer ce coup de froid au Groenland (300 ans sur ss05, I sur la figure 4.11) à un événement de Heinrich dans l'Atlantique nord. Les simulations avec le modèle CLIMBER pour reproduire la répartition du  $\delta^{18}O$  de la calcite des foraminifères suggèrent en effet que ces événements se traduisent par une diminution d'1 ou 2°C de la température au Groenland et que l'événement de Heinrich 4 (le seul bien contraint par les sédiments marins) dure  $300 \pm 200$  ans [Roche et al., en révisions]. Cependant, les profils marins de l'Atlantique nord indiquent que l'événement de Heinrich H6 a lieu après le Dansgaard-Oeschger 19 plutôt qu'avant [Bond et al., 1993]. Si l'événement froid à NorthGRIP n'est pas relié à un événement de Heinrich, il peut néanmoins être associé à une débâcle d'icebergs car pour chaque phase froide des événements de Dansgaard-Oeschger, une augmentation d'IRD (ice rafted debris) est enregistrée dans l'Atlantique Nord [Bond et al., 1997]. Ce coup de froid de 300 ans (I) pourrait donc être lié à une décharge d'icebergs provoquant un arrêt de la circulation thermohaline dans l'Atlantique Nord (ou un déplacement vers le sud des zones de convection profonde).

D'après notre reconstruction, la température augmente ensuite lentement pendant 1000 ans (II) avant un dernier petit coup de froid (~200 ans, III) et l'augmentation abrupte de température de 16°C en 100 ans. Cette évolution suggère que la circulation thermohaline redémarre plus de 1000 ans après la décharge d'icebergs pour apporter une quantité importante de chaleur sur le Groenland et provoquer le réchauffement abrupt. Ce temps de retard entre l'arrêt de la circulation thermohaline par décharge d'icebergs et redémarrage est logique [Bond et al., 1993]. En effet, la grande quantité d'eau douce apportée par la décharge

doit être mélangée en Atlantique Nord avant que la densité des eaux de surface augmente et permette la plongée des eaux. Après ce réchauffement abrupt, la température au Groenland connaît un maximum de température d'environ 200 ans (IV) avant une rapide diminution de la température (V) indiquant un ralentissement de la circulation thermohaline et/ou une modification de la circulation atmosphérique avec un déplacement vers le sud de la route des dépressions isolant ainsi le Groenland des latitudes plus tempérées.

Le scénario de température que nous proposons pour les hautes latitudes est en accord dans les grandes lignes avec celui obtenu avec un modèle simple d'océan [Paillard et Labeyrie, 1994 ; Mc Ayeal et al., 1993] confirmant le rôle de la circulation thermohaline. Cependant, le petit refroidissement (III) précédant l'augmentation abrupte de température n'est pas modélisée dans Paillard et Labeyrie [1994]. Nous ne pensons pas que cet événement soit une erreur dans notre reconstruction car il est aussi observé avant le réchauffement associé à l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 dans le profil des isotopes de l'eau et dans le profil des isotopes de l'air. Ce refroidissement reflète peut-être une instabilité de la circulation thermohaline en mode « off » ou un refroidissement qui a pu servir de déclenchement pour le redémarrage de la circulation thermohaline (via une augmentation de la glace de mer qui isole le Groenland et augmente la densité des eaux de surface en Atlantique Nord).

Si la circulation thermohaline semble bien justifier le scénario de température, elle ne suffit pas à expliquer le changement de température mesuré (16°C). En effet, avec la seule description de l'océan, le modèle CLIMBER [Petoukhov et al., 2000], ne permet pas d'augmenter de plus de 8°C la température sur le Groenland. Les capacités de ce modèle sont limitées par le fait d'avoir un océan zonal, l'absence de calotte de glace, la mauvaise représentation du cycle hydrologique dans l'atmosphère, la faible résolution spatiale avec 2 à 3 mailles sur le Groenland et une description simpliste de l'atmosphère (essentiellement diffusive). Un moyen de tester le déplacement des ondes atmosphériques (e.g. route de dépressions) pour comprendre le rôle de l'atmosphère serait de mesurer par la même méthode les variations de température associées à un événement de Dansgaard-Oeschger en détail sur les phases froide et chaude sur d'autres carottes du Groenland plus au sud (e.g. sur le forage de Dye 3).



*Figure 4.11 : Evolution temporelle de la température reconstruite par les isotopes de l'air pour l'événement 19. Quelques durées sont indiquées. En pointillés gris est indiquée la reconstruction de la température reliée linéairement au  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$ .*

La reconstruction complète de température sur la séquence d'événements 18, 19 et 20 a donné lieu à un article en préparation donné en annexe du chapitre.

### **e. Les variations climatiques associées (lien avec les autres marqueurs de paléoenvironnement).**

Nous avons proposé une forme particulière pour l'évolution de température au Groenland sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 19 avec un optimum suivant le réchauffement abrupt. Une telle reconstruction de température peut être comparée aux autres marqueurs du paléoclimat.

#### **i. Le méthane.**

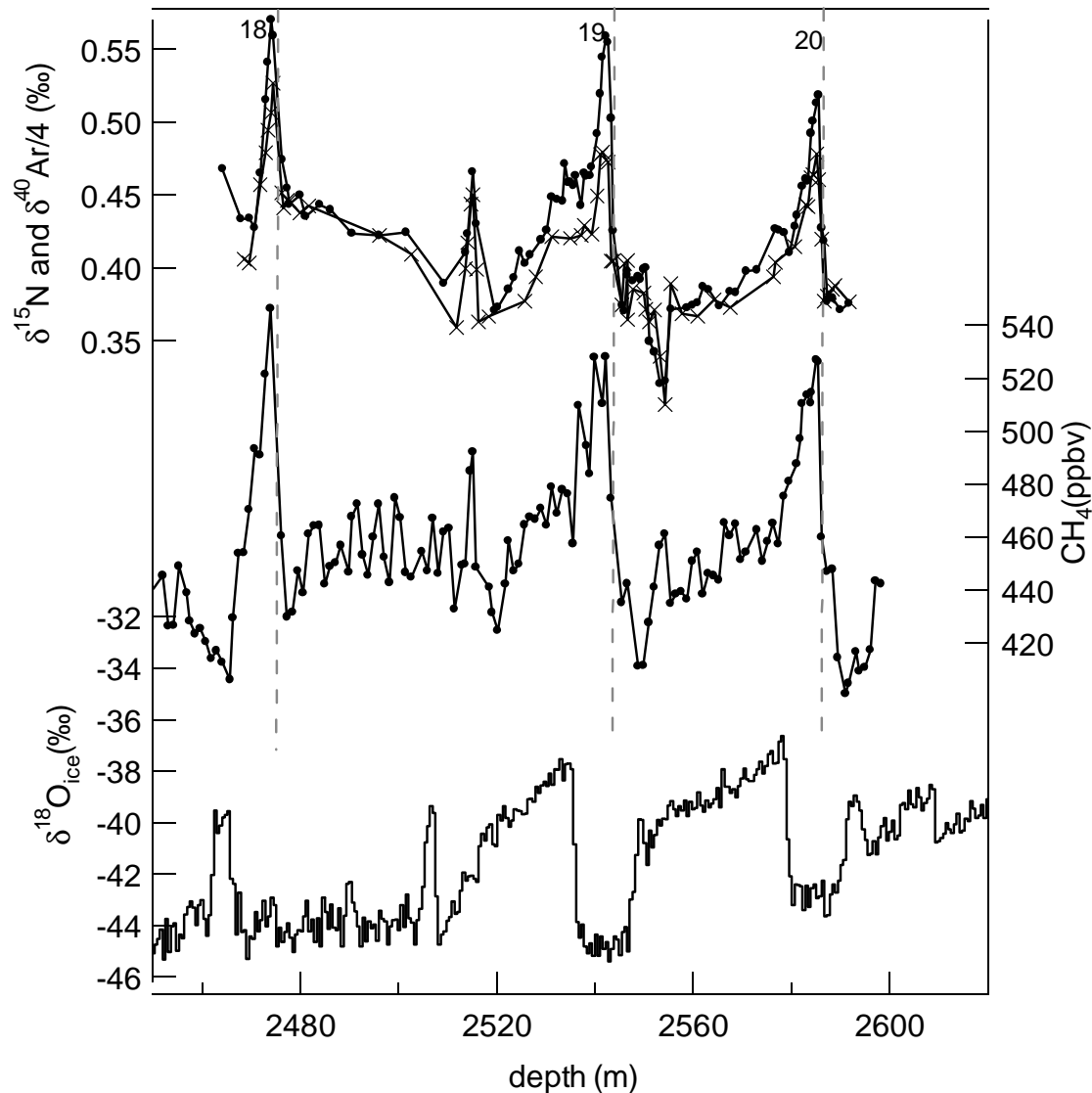
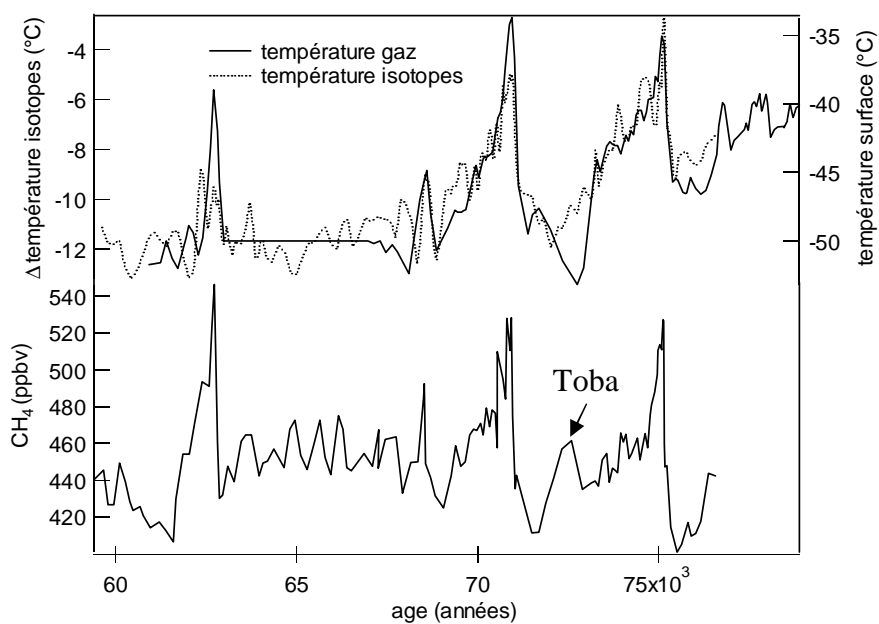


Figure 4.12 : Evolution du  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}/4$ , méthane et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  en fonction de la température sur la séquence d'événements rapides 18, 19 et 20 à NorthGRIP en fonction de la température.

Des mesures de méthane ont été effectuées sur la séquence d'événements de Dansgaard-Oeschger 18, 19 et 20 par Grégoire Floch et Jérôme Chappellaz au LGGE à partir de la carotte de NorthGRIP. Pour déterminer le déphasage entre augmentations de température et de méthane le plus précisément possible, les mesures de méthane ont été effectuées sur des échantillons de glace adjacents à ceux que nous avons utilisés pour l'analyse isotopique de l'air. Lors d'une première étude [Blunier et Brook, 2001] sur la carotte de GRIP, il semblait qu'aucune augmentation de méthane n'était associée aux événements 18,



19 et 20. Pour vérifier qu'une telle conclusion n'était pas liée à une résolution trop faible de l'échantillonnage, Grégoire Floch et Jérôme Chappellaz ont effectué des mesures de méthane sur la série d'événements 18, 19 et 20 tous les 50 cm (même résolution spatiale que pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'air). Les résultats sont très concluants car les événements 18, 19 et 20 sont effectivement associés à une augmentation significative de méthane (Figure 4.12). De plus, la comparaison sur la même échelle de profondeur des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  et de méthane montre que les augmentations de température enregistrées dans le gaz et les augmentations de méthane ont lieu en phase, à la résolution de l'échantillonnage près (40 ans). Ce résultat confirme ce que nous avons constaté sur l'événement 12 à GRIP, ce qui avait été observé pour l'événement 19 à GRIP [Flückiger et al., 2004] et pour la fin du Younger Dryas à GISP2 [Severinghaus et al., 1998] ainsi que la conclusion de Chappellaz et al. [1993] indiquant que la concentration de méthane est un indicateur des variations de température dans l'hémisphère nord.



*Figure 4.13* : Evolution, sur une même échelle d'âge de la température reconstruite d'après les isotopes de l'air (température gaz), d'après les deux isotopes de l'eau (température isotopes) et le méthane.

En plus d'être en phase sur les augmentations rapides avec la température, l'évolution détaillée du méthane sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 19 suit celle de la température reconstruite (Figure 4.13). Au début de la phase chaude du Dansgaard-Oeschger, le méthane marque un pic correspondant à l'optimum de température et les deux diminuent ensuite rapidement, en parallèle. Cependant, le maximum de froid avant l'événement 19 correspond à

une augmentation de méthane. Cette augmentation de méthane semble en réalité liée à un événement volcanique majeur (éruption du Toba) et n'est pas d'origine climatique. En revanche, l'augmentation de température en deux temps suggérée par la reconstruction de température sur l'événement 19 (phase lente puis phase rapide) se traduit par la même évolution pour le méthane.

Cette forte corrélation entre la forme de l'évolution de température aux hautes latitudes et celle du méthane n'est pas applicable pour les autres caractéristiques du signal. En effet, la variation de température la plus forte est celle associée à l'événement de Dansgaard-Oeschger 19 alors que le pic de méthane le plus fort est celui associé au Dansgaard-Oeschger 18. Il semble qu'il n'y ait pas de lien entre l'amplitude en température des événements rapides et le maximum de concentration en méthane. Flückiger et al. [2004] ont montré que les différentes amplitudes pour les variations de méthane en période glaciaire étaient liées au signal de précession confirmant le rôle important des sources tropicales. En effet, le signal de précession influence l'intensité des moussons d'été africaine et asiatique (études de modélisation, e.g. de Noblet et al. [1996a]) et la formation d'un marécage peut se faire en une année si le niveau de précipitations est doublé dans ces régions tropicales (de Noblet, comm. pers.). Une partie du signal peut provenir des latitudes tempérées avec une fonte partielle de la périphérie des calottes lors des réchauffements associés aux événements de Dansgaard-Oeschger pour créer des zones marécageuses. Finalement, la température est susceptible, suivant les régions concernées, d'influencer le cycle hydrologique et donc la production de méthane mais il s'agit de la température des régions tropicales et tempérées et non pas de celle du Groenland. En outre, le faible effet radiatif du méthane pour les variations de teneurs atmosphériques considérées ici (100 ppbv) montre qu'il ne peut pas influencer la température atmosphérique. A priori, le méthane et la température au Groenland n'ont aucune raison d'être fortement corrélés.

En conclusion, nos mesures et celles effectuées au LGGE ont montré que le lien entre les évolutions de température au Groenland et de méthane est fort pendant la dernière période glaciaire (même forme, pas de déphasage). Le mécanisme permettant de relier de façon synchrone les évolutions des basses latitudes (émission de méthane) et hautes latitudes (température au Groenland) ne peut être qu'atmosphérique. Le rôle de l'atmosphère peut aussi être illustrée par nos estimations de l'amplitude des changements de température. En effet, le modèle de complexité intermédiaire, CLIMBER, ne permet pas d'expliquer 16°C de changement de température au Groenland par une simple réponse du système atmosphérique aux changements de circulation thermohaline. Il semble que des processus additionnels ou

d'amplification sont nécessaires pour expliquer l'extension géographique et l'intensité de ces événements de Dansgaard-Oeschger (e.g. rôle des tropiques [Cane et al.,1998], modification du cycle atmosphérique ou hydrologique).

## ii. Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ : signal de volume des glaces ou de végétation?

Nous avons présenté plus haut les mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  effectuées aux mêmes profondeurs que les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ . Ce signal est une combinaison d'un signal de volume total des glaces et d'un signal de productivité de la biosphère (cf chapitre I). Le signal de volume des glaces peut être obtenu de façon indépendante par la composition isotopique de l'oxygène des carbonates des coquilles des foraminifères benthiques. Cependant, les mesures effectuées sur les foraminifères benthiques sont peu détaillées et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$  dépend de la température et de la salinité en plus du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{marin}}$ . De plus, il est impossible de disposer d'une datation commune aux sédiments marins et au gaz piégé dans la glace pour comparer  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ . Enfin, même si cette échelle de temps existait, le temps de résidence atmosphérique de l'oxygène en période glaciaire est mal contraint (de 1000 à plus de 2000 ans) ce qui limite la signification d'une comparaison directe des évolutions de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ .

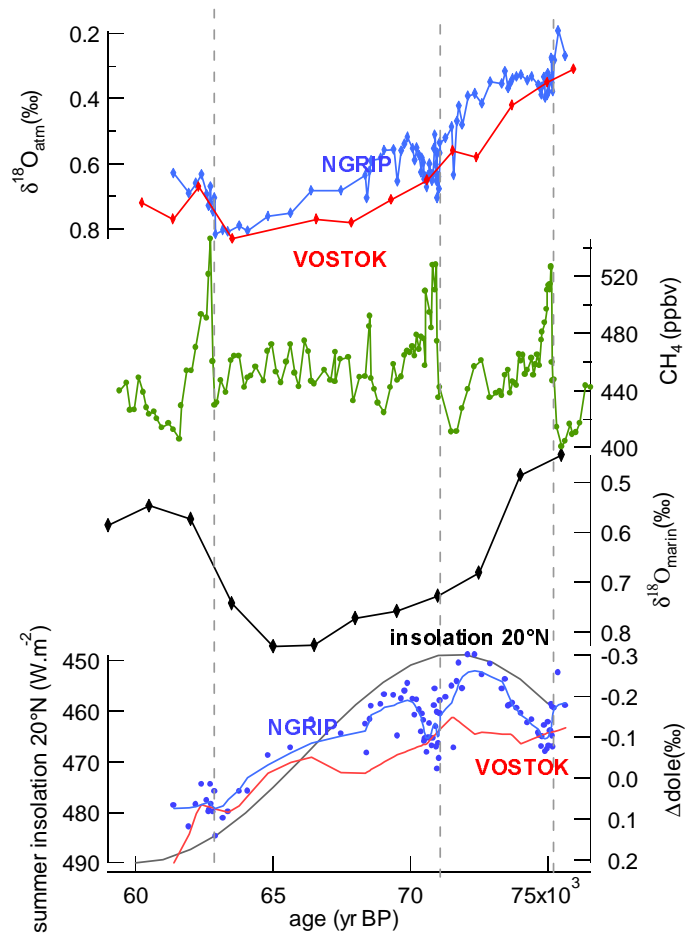


Figure 4.15 : Evolutions du  $\delta^{18}O_{atm}$  à NorthGRIP et Vostok, du méthane à NorthGRIP, du  $\delta^{18}O_{marin}$  déduit du  $\delta^{18}O_{benthique}$  de la carotte V19-30 (Pacifique équatorial, référence utilisée pour calculer l'effet Dole par B. Malaizé et G. Hoffmann [Shackleton et al., 1983 ; Waelbroeck et al., 2002]) et de l'effet Dole calculé pour les carottes de NorthGRIP et de Vostok sur leurs échelles de temps respectives. Les chronologies pour Vostok et la carotte V19-30 ont été obtenues avec un point de calage orbital à -115 000 ans pour marquer l'entrée en glaciation. L'insolation en été à 20°N est indiquée pour comparaison avec l'effet Dole.

Malgré toutes les incertitudes, il est intéressant de comparer les évolutions du  $\delta^{18}O_{atm}$  à NorthGRIP et à Vostok avec l'évolution du  $\delta^{18}O_{benthique}$ . Nous avons ici pris le  $\delta^{18}O_{marin}$  déduit du  $\delta^{18}O_{benthique}$  de la carotte V19-30 dans le Pacifique équatorial qui est représentatif de l'océan global et peut être pris comme référence pour les variations de  $\delta^{18}O_{marin}$  globales dans le stade 4 [Waelbroeck et al., 2002]. En première approximation (Figure 4.15), le  $\delta^{18}O_{atm}$  varie de façon similaire à Vostok et à NorthGRIP même si le profil est plus détaillé à NorthGRIP. Ces évolutions sont parallèles au premier ordre et grossièrement de la même amplitude que les variations de  $\delta^{18}O_{marin}$  malgré un décalage apparent dans les datations (l'augmentation de  $\delta^{18}O_{marin}$  est plus courte que l'augmentation de  $\delta^{18}O_{atm}$ ). Sur le stade 4, les variations de  $\delta^{18}O_{atm}$  sont donc d'abord dues aux variations du volume des glaces. En

calculant la différence entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{marin}}$  pour obtenir les variations d'effet Dole, l'amplitude de variation pour NorthGRIP et Vostok est de 0,2‰ sur l'ensemble du stade 4 et l'effet Dole est minimum pour un maximum d'insolation à 20°N en été en accord avec Malaizé et al. [1999].

Les détails de l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de l'effet Dole à NorthGRIP montrent, au début des événements 19 et 20, une augmentation rapide de 0,15 à 0,2‰. Cette augmentation n'est pas visible sur les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  de Vostok et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{marin}}$  obtenu de la carotte marine. La faible résolution temporelle pour les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à Vostok et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$  empêche d'en tirer une conclusion. Pour expliquer ce signal, trois raisons sont traditionnellement avancées ; il s'agit ici d'identifier la part du signal qui peut être attribuée à chacune :

- (1) Les variations rapides de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur les événements de Dansgaard-Oeschger enregistrés dans la carotte de NorthGRIP résultent d'un problème de conservation ou de piégeage de l'air dans la glace.
- (2) Les variations rapides de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  résultent d'une variation du niveau de la mer global. Cette hypothèse implique que le signal transmis par la photosynthèse et respiration marines à l'atmosphère est un signal de  $\delta^{18}\text{O}$  marin global. Or la biosphère marine n'est pas répartie de façon homogène dans l'océan global (elle se situe plutôt en surface). En toute rigueur, elle transmet un signal de  $\delta^{18}\text{O}$  marin local qui peut être légèrement différent du  $\delta^{18}\text{O}$  marin global dépendant surtout du volume des glaces. Nous n'avons actuellement aucun moyen d'estimer la part du signal local dans le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . C'est pourquoi, nous n'envisagerons que le rôle du volume des glaces.
- (3) Les variations rapides de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  résultent de processus biosphériques.

La première hypothèse est motivée par les observations des chapitres II et III qui suggèrent que des variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  peuvent être observées quand la glace est mal conservée (fond de GRIP) ou lors du processus de fermeture des pores (effusion qui expulse préférentiellement les molécules d'oxygène). Pour tester cette hypothèse, nous avons mesuré les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sur la même séquence climatique (Figure 4.16). Pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 19,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  diminue en moyenne de 3‰. Or, pour les processus d'effusion ou de perte de gaz, nous avons montré qu'une variation de 1‰ de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  pouvait expliquer une variation de 0,01‰ de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . L'augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  observée ici (0,15-0,2‰) ne peut donc pas être expliquée à plus du cinquième par un processus physique dans la

glace. De plus, les évolutions de  $\delta O_2/N_2$  et de  $\delta^{18}O_{atm}$  ne sont pas parallèles même sur l'événement 19.

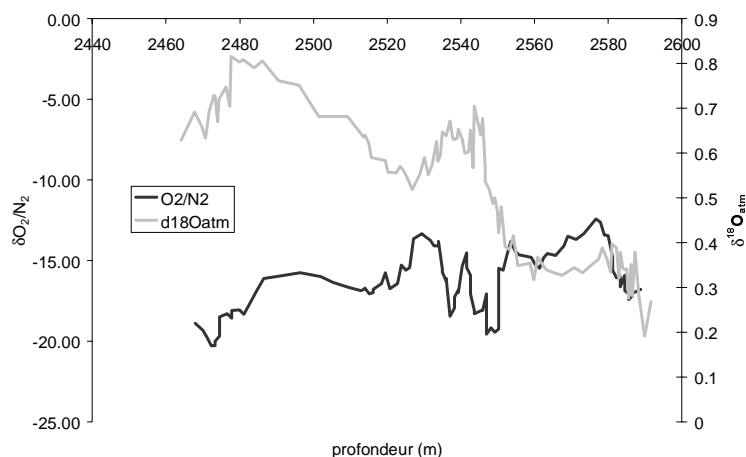
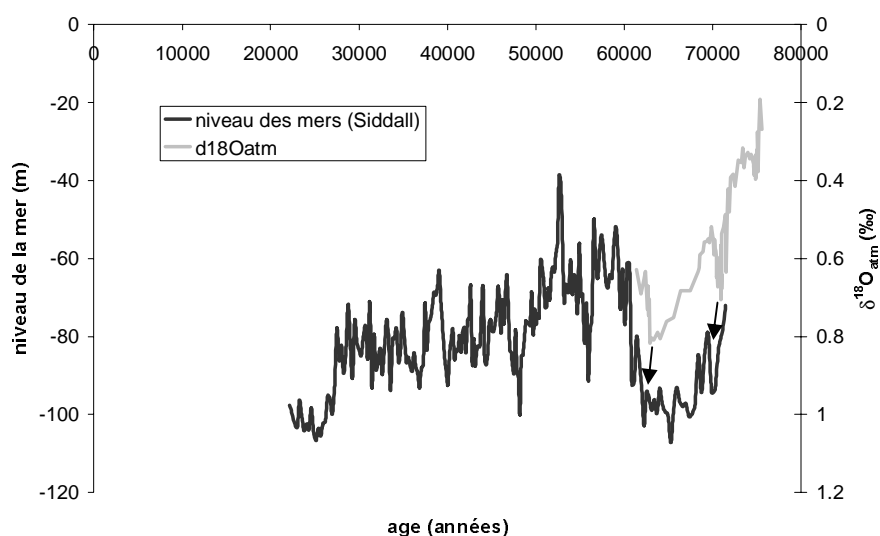


Figure 4.16 : Evolution du  $\delta O_2/N_2$  à NorthGRIP (lissé sur 3 points) comparé à celle du  $\delta^{18}O_{atm}$  sur les mêmes échantillons.

Pour l'hypothèse (2), une augmentation de 0,15‰ de  $\delta^{18}O_{atm}$  due à une variation de niveau de la mer doit être associée à un changement de 10-15 mètres de niveau marin sur un événement de Dansgaard-Oeschger (pour rappel, le changement glaciaire interglaciaire est de 120 m). Ces données sont en accord avec les résultats de Chappell [2002] sur des terrasses coralliennes qui associent une variation de 10 à 20 m de niveaux des mers à chaque événement de Heinrich. Les données de  $\delta^{18}O_{benthique}$  obtenues par Siddall et al. [2003] sur des sédiments marins en mer rouge, par Pahnke et al. [2004] à l'est de la Nouvelle-Zélande et par Chapman et Shackleton [1999] au sud de l'Islande suggèrent que des variations allant jusqu'à 40 m de variations de niveaux des mers en une centaines d'années pendant la dernière période glaciaire sont possibles.

La superposition des résultats de Siddall aux nôtres sur une échelle de temps permet de comparer directement variations de  $\delta^{18}O_{atm}$  et de niveau des mers (Figure 4.17). Elle montre que nos variations de  $\delta^{18}O_{atm}$  sur la séquence d'événements 18, 19 et 20 se retrouvent dans les variations de niveau des mers déduites par Siddall avec la bonne amplitude suggérant des variations de 15 m de niveau des mers pendant l'événement 19. Cependant, de nombreuses variations de niveau des mers suggérées par Siddall ne sont pas visibles dans le profil  $\delta^{18}O_{atm}$  (peut-être à cause d'une résolution trop faible). De plus, les mesures de  $\delta^{18}O_{benthique}$  des sédiments marins de Siddall sur la Mer Rouge peuvent être biaisées. En effet, le  $\delta^{18}O_{benthique}$  dépend de façon complexe de la salinité, de la température et de la teneur isotopique de l'eau de mer [e.g. Waelbroeck et al., 2002]. Si le système de mousson change pendant les

événements rapides (suggéré entre autres par Wang et al. [2001]), le  $\delta^{18}\text{O}$  des précipitations est influencé sur le Proche Orient et la composition isotopique de l'eau de la Mer Rouge (système relativement petit) en est modifié. Dans ce cas, les variations mesurées par Siddall ne doivent pas être attribuées uniquement à des variations de niveaux des mers. L'estimation de Chappell [2002] de 10 à 20 m de changement de niveau des mers maximal pour les événements de Heinrich semble plus raisonnable. Enfin, des simulations d'événements rapides avec le modèle de CLIMBER en période glaciaire associent des variations de niveau de la mer maximales de deux mètres (ce modèle n'intègre cependant pas la calotte antarctique et sous estime les variations de niveau des mers en ne considérant que la calotte laurentienne).



*Figure 4.17 : Evolution du niveau des mers reconstruit par les mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{benthique}$  dans la mer rouge [Siddall et al., 2003] et comparée à l'évolution de notre  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ .*

En résumé, les données existantes ne permettent pas d'attribuer de façon certaine les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$  à celles du niveau des mers. Cependant, au moins pour une partie, la variation de  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$  semble liée à une variation de volume des glaces. Comme le  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$  varie à la même profondeur que le  $\delta^{15}\text{N}$  et, étant donné qu'à cette époque, le  $\Delta_{age}$  et le temps de résidence de l'oxygène atmosphérique sont égaux à 500 ans près, nos résultats suggèrent que la variations du volume des glace est synchrone avec la variation de température au Groenland. Nous proposons donc le mécanisme suivant : pendant la phase chaude des événements de Dansgaard-Oeschger, le taux d'accumulation augmente aux hautes latitudes (en accord avec l'augmentation de température) et les calottes grossissent significativement. D'après la figure 4.15, sur l'événement 19, cette phase de croissance de la calotte (augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ ) dure de 1000 à 1500 ans avant une débâcle qui serait responsable

de la chute du signal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Ce mécanisme est très hypothétique car les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  ne peuvent pas être attribuées de façon certaine à des variations de taille des calottes de glace.

La troisième hypothèse invoque des variations de la productivité de la biosphère globale pour expliquer une augmentation de 0,15‰ du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  qui serait donc due à une variation d'effet Dole. Les nombreux processus permettant un enrichissement du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'oxygène atmosphérique peuvent être invoqués pour expliquer cette augmentation. Nous avons utilisé les valeurs données par Hoffmann et al. [2003] pour décrire l'effet Dole en période glaciaire (effet Dole terrestre de 30‰ ; effet Dole océanique de 17‰ ; rapport des productions terrestre sur océanique de 0,5) et un taux de résidence de l'oxygène atmosphérique de 2000 ans en période glaciaire. Dans cette hypothèse, une augmentation de 11% en 200 ans de la productivité terrestre par rapport à la productivité marine peut expliquer l'augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  observée sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 19.

Une telle augmentation de productivité terrestre est en accord avec de nombreux indicateurs paléoenvironnementaux (les pollens montrent des changements de type de végétation entre steppe aride et forêt mixte de tempérés autour de la Méditerranée pour les Dansgaard-Oeschger [Combourieu Nebout et al., 2002 ; Sanchez-Goñi et al., 1999], le  $\delta^{13}\text{C}$  des spéléothèmes suggère une reprise de la végétation pendant la phase chaude d'un Dansgaard-Oeschger après sa destruction lors de la phase froide en Dordogne [Genty et al., 2003], les moussons sont largement modifiées sur la Chine [Wang et al., 2001], les variations de méthane et de  $\text{N}_2\text{O}$  suggèrent aussi de grandes modifications sur le couvert de végétation et l'activité des sols...). De plus, les études sur la végétation (Nicolas Viovy, Nathalie de Noblet, comm. pers.) montrent qu'une reprise rapide en quelques centaines d'années de la végétation de type forêt à la place de la steppe sur de larges régions (étendue de 30° en latitude) aux latitudes tempérées est possible avec une augmentation de température et des précipitations. Avec un tel changement de l'environnement, la productivité terrestre totale peut effectivement augmenter de plus de 10%.

Cependant, lors d'un événement de Dansgaard-Oeschger, l'humidité augmente et diminue la part de l'effet Dole terrestre (moins d'évapotranspiration). Cet effet est difficilement quantifiable en l'absence de données plus précises sur les événements de Dansgaard-Oeschger. Nous retiendrons seulement que l'augmentation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est compatible avec une augmentation importante de la productivité de la biosphère terrestre, en accord avec les données continentales disponibles.



En conclusion, les données décrivant les événements de Dansgaard-Oeschger sont encore insuffisantes pour trancher entre les explications (2) et (3). L'explication basée sur des variations rapides de niveau marin semble confirmée par des données de sédiments benthiques mais le mécanisme permettant de produire des variations aussi importantes est à explorer plus avant. Il nécessite un couplage important entre calotte et climat pour avoir une variation en phase de volume de glace et de température au Groenland. Pour mieux contraindre un tel mécanisme, il serait intéressant de connaître l'évolution de la calotte et de la température en Antarctique. L'explication basée sur une variation de biosphère terrestre est attrayante car elle permet de réconcilier des données continentales avec des réactions prévisibles de la végétation. Cependant, un indicateur indépendant de la productivité de la biosphère au niveau marin, continental ou global serait intéressant pour donner à cette explication plus de poids.

#### 4) Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exploré les possibilités offertes par l'analyse isotopique de l'air dans la glace du Groenland pour reconstruire les scénarios de température de surface et lier ces scénarios avec les autres marqueurs de l'environnement. Une telle étude n'est possible qu'à l'aide d'un modèle performant de densification du névé et de diffusion de la température [Goujon et al., 2003].

Nous avons montré que la combinaison des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et du modèle permet de quantifier de façon indépendante des problèmes de datation les variations de température associées aux événements de Dansgaard-Oeschger. Pour aller plus loin dans la reconstruction précise du scénario de température, il est nécessaire d'avoir une datation bien contrainte. En perspective, les informations que nous pouvons obtenir pour la datation via nos mesures d'isotopes de l'air au Groenland doivent permettre par la suite non seulement de choisir entre plusieurs datations existantes (cette étude) mais aussi d'améliorer les datations en intégrant les autres paramètres disponibles sur les carottes de glace (espèces chimiques pour le comptage de couches,  $^{10}\text{Be}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\text{CH}_4$  pour la corrélation). Ce style d'approche intégrée pour les datations existe déjà pour l'Antarctique [Parrenin et al., 2001] mais ne prend pas en compte le  $\delta^{15}\text{N}$  à cause des difficultés à interpréter ce signal dans les sites très froids (Chapitre 3). Pour le Groenland, le  $\delta^{15}\text{N}$  permet clairement d'apporter des informations supplémentaires.

Après cette partie plus technique, nous avons démontré que la relation entre isotopes de l'eau et température au Groenland était biaisée par les températures des régions d'évaporation

et l'extension des calottes de glace (probablement la calotte laurentienne). En utilisant deux méthodes indépendantes corrigeant de l'effet de saisonnalité des précipitations et de la température de source, nous avons reconstruit le scénario de température sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 19. Celui-ci s'est révélé différent de ce qui est suggéré par le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . La phase froide n'est pas un plateau mais un maximum de froid suivi d'une augmentation de température qui se fait en deux phases (lente et abrupte). La phase chaude est caractérisée par un optimum précoce de température qui dure 200 ans. Cette évolution pour les événements de Dansgaard-Oeschger est en accord dans les grandes lignes avec les scénarios de températures proposés par les modèles d'océan montrant le rôle important de la circulation thermohaline. Cependant, de fortes rétroactions (déplacement de la route des dépressions) et une amplification atmosphérique sont nécessaires pour expliquer l'amplitude du changement de température sur le Groenland. Enfin, l'évolution de température suit l'évolution de la concentration de méthane suggérant des connections hautes/basses latitudes via l'atmosphère pour expliquer les augmentations synchrones des températures aux hautes latitudes et du méthane majoritairement produit par les marécages tropicaux.

L'enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  effectué pour la première fois de façon détaillée sur une séquence d'événements de Dansgaard-Oeschger suggère une variabilité importante du volume des calottes et/ou de la productivité de la biosphère en accord avec d'autres données marines, associant des variations de 10-15 m de niveau marin aux événements rapides, et avec les données paléoenvironnementales, confirmant une dynamique rapide de la végétation continentale.

Ce chapitre montre les capacités de notre méthode à reconstruire les scénarios de température au Groenland ainsi que le lien entre la température et d'autres paramètres climatiques (gaz à effet de serre, volume des glaces, productivité de la végétation). Nous reprendrons les résultats obtenus sur le stade 4 dans le chapitre VI qui fera une synthèse de l'évolution des événements de Dansgaard-Oeschger au début de la période glaciaire.



**Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements.**

A. Landais<sup>1\*</sup>, N. Caillon<sup>1\*</sup>, C. Goujon<sup>2</sup>, A.M. Grachev<sup>3</sup>, J.M. Barnola<sup>2</sup>, J. Chappellaz<sup>2</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup> and M. Leuenberger<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> IPSL/LSCE, CEA/CNRS, l'Orme des merisiers, 91191 Gif s/ Yvette, France

<sup>2</sup> LGGE, CNRS, 53 Rue Molière, 38 402 St Martin d'Herès, France

<sup>3</sup> SCRIPPS Institution of Oceanography, 9500 Gilman Drive UCSD, La Jolla CA 92039-0244, U.S.A

<sup>4</sup> Climate Institute, Bern, Switzerland

\* both authors contributed equally to the paper

corresponding author : landais@lsce.saclay.cea.fr

Keywords: ice core, Dansgaard-Oeschger, firn, thermal diffusion, temperature quantification, Greenland, glacial period, rapid climatic change.

Ms number : BARD #336

Sous Presse dans Earth and Planetary Science Letters

## Abstract

The description of rapid climatic changes during the last glacial period at high northern latitudes has been largely documented through Greenland ice cores that are unique climatic and environmental records. However, Greenland ice isotopic records are biased temperature proxies and it is still a matter of debate whether changes in the high latitudes lead or lag rapid changes elsewhere. We focus here on the study of the mid-glacial Dansgaard Oeschger event 12 (45 kyr BP) associated to a large  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  change in the GRIP (Greenland Ice core Project) ice core. We use combined measurements of  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  in entrapped air associated with a recently developed firn densification and heat diffusion model to infer (i) the phasing between methane and temperature increases and (ii) the amplitude of the temperature change. Our method enables us to overcome the difficulty linked with rapid accumulation change in quantifying the temperature change. We obtain a  $12\pm 2.5^\circ\text{C}$  temperature increase at the beginning of DO event 12 thus confirming that the conventional use of water isotopes in the Greenland ice cores largely underestimates the actual amplitude of rapid temperature change in central Greenland. In agreement with previous studies, methane and temperature increase are in phase at the sampling resolution of that part of our profile (90 years).

## Introduction

Twenty four rapid climatic changes during the last glacial period have been largely documented in the North Atlantic by ice cores, deep-sea and continental records during the last 20 years (e.g. [1,2,3,4]). The succession of these rapid events has been related to shifts in the thermohaline circulation modes [5] drastically affecting the North Atlantic region. Some of these shifts appear to be triggered by fresh water inputs through abrupt iceberg discharges probably induced by ice sheet instabilities [6,7]. Through the high resolution record given by Greenland ice cores, each Dansgaard-Oeschger event (hereafter DO event) is reflected as a rapid temperature increase probably caused by a resumption of the thermohaline circulation followed by a slow return to cold conditions induced by fresh water inputs in North Atlantic. However, if the role of both ocean modes and ice rafted events is central for the sequence of those Dansgaard-Oeschger events, some questions remain unresolved. Indeed, if the thermohaline circulation stability is invoked to explain the occurrence of the abrupt warming in the high latitudes [5], it is also suggested that tropical instabilities might have played a role to induce North Atlantic climatic variations [8].

Ice core records from Summit (Greenland Ice core Project, Greenland Ice Sheet Project 2) have provided a wealth of information on DO events. The water isotopes, here  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  [2,9,10] and chemical records both reveal dramatic and widespread reorganization of

atmospheric transport. Ice cores have also revealed strong changes in atmospheric greenhouse gas levels as recorded in air bubbles: both CH<sub>4</sub> [11], mainly produced by tropical and boreal wetlands, and N<sub>2</sub>O [12,13], originating from terrestrial soils and the oceans, clearly undergo strong variations associated with DO events (more than half of a glacial-interglacial change) thus indicating large-scale climatic reorganisations. In order to better understand the causality and the sequence of DO events, it is crucial to determine whether high latitudes temperature is modified before or after greenhouse gases concentration. However, because air is enclosed in ice around 70 meters below the surface in Greenland (depth of the firn close-off under present-day conditions), the air is younger than the surrounding ice at each depth level. Therefore, the difference,  $\Delta\text{age}$ , between the age of the ice and the age of the gas must be precisely evaluated. The use of a densification model [14,15,16] enables us to estimate the phasing between methane and temperature as deduced from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record. However, the associated uncertainty is up to 10% of the  $\Delta\text{age}$ , that is to say at least 100 years for the onset of a DO event in GRIP mainly because of accumulation rates uncertainties. This is a major limiting factor to accurately determine the phasing between Greenland temperature and gas concentration increases using  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  as a temperature proxy.

A second problem that we are facing lies in the estimation of rapid DO event temperature change from the isotopic composition of the ice,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . Fractionations along the water trajectory between the evaporative regions and the high latitudes where snow precipitates produce a linear relation between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and mean annual temperature that is well obeyed in Greenland and Antarctica :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}} = \alpha \cdot T + \beta$$

Dansgaard [17] found a  $\alpha_{\text{spatial}}$  value of 0.67 over Greenland. This present-day spatial relationship is also well captured both by simple isotopic model [18] and by general circulation models including water isotopes [19]. Using this relationship as a paleothermometer relies on the assumption that the spatial relationship does not change with time and consequently that the spatial and temporal slopes are similar [20] which is clearly not the case for Central Greenland as shown from comparison with independent estimates of temperature changes.

Such an independent estimate has been achieved by two borehole temperature profile inversions at GISP2 and GRIP [21,22]. This method showed that the interpretation of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile using the spatial slope underestimates the Last Glacial Maximum (-21kyr)/Holocene temperature change by about 12°C (i.e. by 100%). The temporal slope at Summit (GRIP, GISP2) during the last glacial maximum is then half the spatial slope:  $\alpha_{\text{temporal}}=0.32$  for the LGM. For the LGM/modern change, atmospheric general circulation model simulations suggest that this discrepancy is probably due to changes in the seasonality of the precipitation between glacial and interglacial periods with a huge decrease of winter snowfall during glacial periods [23,24,25]. A new method to reconstruct rapid temperature

changes, based on air isotopic measurements gave estimates of the temporal relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature for particular abrupt climatic changes at the beginning and at the end of the last glacial period (DO event 19 [26], Bølling-Allerød [16,27,28]). The relationship appears to be intermediate between the current one and the LGM/today warming (note that we do not consider the marine isotopic correction on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  because of uncertainties in the marine  $\delta^{18}\text{O}$  changes during rapid events [29]). Variations of the temporal slope during the last glacial period are easily conceivable because changes in the origin and the seasonality of Greenland precipitation can be modulated for instance by the volume of the Laurentide ice sheet.

In order to bring a new constraint on quantitative temperature estimates during the full glacial period, we use here this recently developed method [26,27,30,31] based on the thermal diffusion of gases in the polar firn to estimate rapid surface temperature changes. This method is the only one currently available to get quantitative estimates of rapid temperature changes during the last glacial period. The method based on borehole temperature inversion is unable to resolve rapid climatic changes because of the smoothing of the temperature signal by heat diffusion in the ice sheet. We applied this method to DO event 12 at GRIP (~ -45 kyr). This rapid event was chosen to bring a new constraint on paleotemperature reconstructions in full glacial period at the mid-time between Bølling-Allerød and DO event 19 for which similar measurements are available [16,26,27,28]. Moreover, DO event 12 is associated to a large signal in GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (4.6‰ to be compared to the 7‰ associated with the LGM-modern change) which corresponds to a 6.8°C change if using the spatial relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature [17]. This large warming reflects a switch from a very cold phase (Heinrich event 5 as recorded in marine sediments through ice rafted debris from iceberg discharge [32]). It is well suited for our method since it is associated with a large transient vertical temperature gradient in the firn that will in turn fractionate the gaseous species through molecular diffusion that is 10 times faster than heat diffusion. The  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  isotopic anomalies reflecting the rapid temperature changes are then directly measured in the air trapped in the ice. In addition to a quantitative estimate of the temperature change, methane and temperature evolution are measured on the same depth scale, enabling the direct determination of the phasing by the combined gas measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and methane (we neglect the difference of diffusion coefficient between  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  and  $\text{CH}_4$ , which would amount to only a few years of age difference between both signals at close-off). To quantify such rapid surface temperature changes, previous studies have been conducted using  $\delta^{15}\text{N}$  alone [26,30] or the combination of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  [27]. In the present paper we follow the method first introduced by Severinghaus and Brook [27] using both  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  to isolate the thermal fractionation signal from its gravitational counterpart and we invert the thermal signal to quantify the past surface temperature variation through a recently developed firn densification model including heat diffusion [16]. This methodology is applied on detailed

$\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  and  $\text{CH}_4$  measurements performed on the GRIP ice core (resolution range: 20 cm to 1 m) at the depths corresponding to DO event 12. Sensitivity studies conducted on the speed of the temperature change enable us to estimate the uncertainty of this integrated method.

### **Method.**

Argon and nitrogen have constant isotopic composition in the atmosphere at the timescale considered here [33,34]. Consequently, changes in  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  levels in ice cores air can only result from the fractionation process in the firn (superimposed gravitational and thermal effects). The gravitational signal is proportional to the mass difference between the two considered isotopes, other conditions being similar. It is then four times greater for  $\delta^{40}\text{Ar}$  (ratio  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ) than for  $\delta^{15}\text{N}$  (ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ). In the following we will therefore scale the  $\delta^{40}\text{Ar}$  by four to directly compare the gravitational signals. Today,  $\delta^{15}\text{N}$  or  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  change due to gravitational effect only amounts to  $\sim 0.3\text{‰}$  in GRIP [14].

The thermal fractionation results from an instantaneous vertical temperature gradient in the firn that drives the heaviest isotopes towards the coldest firn end according to:

$$\delta = \Omega \Delta T$$

where  $\Omega$  is a thermal diffusion coefficient [ $\text{‰} \cdot \text{K}^{-1}$ ] that has to be determined for each isotopic pair [35,36] and  $\Delta T$  the firn temperature gradient [K]. A 10 K temperature gradient in the firn leads to respectively a  $\sim 0.15\text{‰}$  and  $\sim 0.40\text{‰}$  thermal anomaly for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$ . During the warming part of a DO event (several degrees within a hundred years) such transient temperature gradients arise in the firn and the heavy gas species are driven towards the cold deeper firn where the gas isotopic anomaly is isolated. After the warming phase, the firn becomes homogeneous in temperature and the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  signals are supposed to decrease toward the gravitational signal level. In other words, the thermal fractionation results in a  $\delta^{15}\text{N}/\delta^{40}\text{Ar}$  signal that can be viewed as the derivative of the surface temperature with respect to time.

The  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  anomalies are not the result of a thermal effect alone because the dynamics of firn densification has to be accounted for. Indeed, changes in firn depth are expected to take place in response to rapid warming and associated accumulation changes. From thermodynamic considerations, we know that the accumulation rate must have significantly increased during a DO event (for the warm phase of DO event 12, the accumulation rate is supposed to be twice that of the cold phase [37]). Firn densification models [16,14] therefore forecast a 20 m deepening of the close-off depth corresponding to the warming of the DO events resulting in a larger gravitational signal (20% increase). As a consequence each positive  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  anomalies corresponding to a DO event are the combinations of both thermal and gravitational effects. The approach developed by Lang et al. [26] and Leuenberger et al. [30], associates the  $\delta^{15}\text{N}$  measurements with a densification and



heat diffusion model [14]. They modify the temperature and accumulation scenarios taking into account a dependence of accumulation rate to temperature deduced from Clausius-Clapeyron laws to reproduce both the full  $\delta^{15}\text{N}$  signal associated with the DO event and the  $\Delta\text{age}$ . However, as pointed out in [26], the high uncertainty associated with the accumulation rate estimate (up to 100%, [38]) is a strong limitation to precise temperature reconstructions especially during cold glacial conditions. Indeed, Greenland accumulation rate variations do not only depend on local temperature but reflect large scale reorganisations of the atmospheric circulation [39].

A way to separate the thermal and the gravitational effects and thus to get rid of the uncertain accumulation rate variation is to use the combined isotopic records,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  as developed by Severinghaus and Brook [27]. It enables us to define the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  only dependent of the firn transient temperature as:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar}/4 = (\Omega_{\text{N}}(T) - \Omega_{\text{Ar}}(T)/4) \cdot \Delta T$$

The recent determination of accurate values for the thermal diffusion coefficients for the pairs  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  is a prerequisite to estimate the temperature gradient in the firn and then the surface temperature changes [35,36].

The instantaneous vertical temperature gradient  $\Delta T$  in the firn is then determined using  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . However,  $\Delta T$  has to be converted into temporal changes of surface temperature as it is damped by heat diffusion in the firn. Severinghaus and Brook [27] use a simple heat diffusion model in a firn with constant depth that is forced by a step shape temperature increase. The temperature scenario is then adjusted to fit the measurements with the modeled  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . One weakness of this approach is to consider an instantaneous increase for the DO event warming while we know from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  that the warming can last up to 100 years. This approximation underestimates the surface temperature variations and that is the reason why, Severinghaus et al. [40] modify the temperature forcing shape in relating it linearly to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  evolution with respect to time. The second questionable point of this approach is the choice of a constant depth for the firn during the DO event. Indeed, the deepening of the firn increases the depth on which heat diffusion takes place and, again, this approach can slightly underestimate the surface temperature change. Our approach follows the one by Severinghaus et al. [40] with a more complex firn densification model that dynamically associates heat diffusion and firn densification laws [16]. This model is classically forced by surface temperature and accumulation rate as deduced from the water isotopic profile to respect the dynamics of climate changes and to have a firn dynamical evolution with time according to those surface conditions. Goujon et al. [16] already applied this model to the Bølling Allerød measurements performed by Severinghaus and Brook [27] but the lack of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  data made the temperature variation quantification difficult. However, their estimate is significantly different (16°C) than the value (11°C) derived by Severinghaus and others [27,28] suggesting a high dependency of the temperature reconstitution on the scenario and firn model. In this

study, to estimate the temperature variation associated to the DO event 12, numerous  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  measurements have been performed and sensitivity studies are conducted using varying surface temperature scenarios as model inputs to explore the dependency of the temperature change quantification on such scenarios.

### **Analytical results.**

Thirty eight duplicates measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and 30 measurements of  $\delta^{40}\text{Ar}$  (duplicates over the thermal anomaly) were conducted over the depth range from 2270 to 2370 m in the GRIP ice core (Figure 1). For  $\delta^{15}\text{N}$ , a melt refreeze technique was used to extract the air from the ice samples (10g), and  $\delta^{40}\text{Ar}$  was measured from 40g ice samples after a wet extraction and adsorption of all gases except noble gases through a getter (alloy of zirconium and aluminium heated to 900 and 200°C [28]). Isotopic measurements were performed on a MAT 252 and corrections were applied to take into account (i) the formation of  $\text{CO}^+$  of mass 28-29 that interferes with the  $\delta^{15}\text{N}$  measurements, and (ii) the influences of the ratios  $\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\text{Ar}/\text{N}_2$  on the mass spectrometer source sensitivity, and then on the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements. The analytical uncertainty for our  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  was calculated through the pooled standard deviation from replicates and results respectively in 0.005‰ and 0.018‰ for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Figure 1 shows clearly the positive  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  anomalies associated to DO event 12 warming as well as the sharp methane concentration rise on a common depth scale. The 41 methane measurements were performed at LGGE using an automated and recently improved wet extraction method (Chappellaz et al., in prep).

### **Discussion**

#### **Timing of atmospheric methane change relative to temperature**

Figure 1 shows the methane concentration increase corresponding to DO event 12. The sharp increase of methane from 450 to 550 ppbv confirms the results by Flückiger et al. [13] over DO event 12 on the NorthGRIP ice core. Over the whole event,  $\text{CH}_4$  evolution closely follows the one of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  suggesting a strong link between temperature and this greenhouse gas. As for DO event 8 and for the last Termination, the  $\text{CH}_4$  transition associated with the DO event 12 warming takes place in two steps: a first gradual increase (by 30 to 50 ppbv over ~1 kyr) concomitant with a slow and modest  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase, followed by a rapid jump (by 90 to 100 ppbv over ~100 yr) toward the maximum level of the interstadial. The time resolution of the  $\text{CH}_4$  profile from NorthGRIP (~60 yr) is slightly better than in our studies [13]. It provides a duration for the  $\text{CH}_4$  main transition of about 120 yr, i.e. comparable to our findings. The resolution of our methane sampling is about 90 yr over the main increase; this puts an upper limit on the phasing estimate between the temperature increase as recorded in the gas by  $\delta^{15}\text{N}$  and the methane increase. Within this limit, methane and temperature increases are in phase. This is in agreement with the phase relationship

revealed by Severinghaus et al. [41] on the Bølling-Allerød and Flückiger et al. [13] on DO event 19. But this contradicts the suggestion of a methane lead by several hundred years over the same DO event 12 observed on the GISP2 ice core [42]. The reason for this discrepancy is unclear: it could result from the sampling step or from outliers within the CH<sub>4</sub> series on GISP2 ice.

### Quantification of the temperature change

Goujon et al. [16] already applied their model for the conditions of GISP2 at Summit (30 km from GRIP) and the model parameters are very close for the two sites. The basal temperature given in the literature is -8.6°C for GRIP [22]. We relate the past surface temperature,  $T_s$ , to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile through a linear relationship with a constant slope  $d\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/dT_s = \alpha = 0.32$  in agreement with the previous estimates on Summit [21,22] for the last glacial maximum. Finally, the accumulation rate was taken from the revised estimate by Johnsen et al. [43]. The validation of those model inputs is first achieved by comparing the present-day temperature profile in the GRIP borehole [44] to the modelled one; the discrepancy is less than 0.6°C over the entire ice column and less than 0.2°C in the firn column. The accumulation rate can be tested through our gas measurements by comparing the depth location of the thermal anomaly in the model and in the measurements. The measurements (Figure 1) indicate a 10 m  $\Delta$ depth between the temperature increase as recorded in the ice ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) and in the air ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$ ). This  $\Delta$ depth is the result of the firn close-off depth that isolates the gas thermal anomaly at higher depth than the surface  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase and of the ice thinning rate due to ice sheet flow at the considered depth (~2330 m for DO event 12). Using the previous accumulation rate from Johnsen et al. [37], the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  anomalies are predicted 13 m deeper than the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase indicating the warming in the ice, i.e. a depth shift significantly different from the measured  $\Delta$ depth. We therefore choose the use of the revised accumulation rate by Johnsen et al. [43] with 15% lower values during the warm phase of each DO event that allows to reconcile the measured and modelled  $\Delta$ depths (varying the temperature scenarios can not bring them in agreement). Based on that model tuning, sensitivity experiments are conducted by varying locally, over DO event 12, the surface temperature scenario, other things being equal to keep the modeled borehole temperature profile similar to the measured one. The aim is to reproduce the correct transient temperature gradient in the firn with the model and then the measured  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . For a first approach, the temperature forcing was chosen to follow the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  evolution through a linear relationship with a local  $\alpha$  value ranging from 0.26 to 0.70 as described in Goujon et al. [16]. Relating  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature linearly for the DO event with a constant  $\alpha$  value is somehow arbitrary; however we assume for this first approach that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  is qualitatively linked to surface temperature and consequently that their variations must have the same shape. Figure 2 displays the best fit between model and measurements with this simple method, and corresponds to a slope  $d\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/dT_s = \alpha = 0.40$  for DO event 12. Indeed a comparison between the amplitude of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$

anomalies between the model and the measurements shows a very nice agreement suggesting that the surface temperature scenario described above ( $\alpha=0.40$  over DO event 12,  $\alpha=0.32$  elsewhere resulting in the surface temperature scenario shown in figure 2) is close to the true past temperature variation. However, the comparison of the peak shapes is less satisfying especially at the beginning and after the increase corresponding to the warming of DO event 12. At the beginning of the increase, three points marked by crosses between diamonds and triangles can not be reproduced by the model. They correspond to the increase of  $\delta^{15}\text{N}$  at the beginning of the warming while the  $\delta^{40}\text{Ar}$  signal remains flat. Such  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  evolution can not be reproduced by the model and can not be explained by a different diffusion time for argon and nitrogen since it is not observed for thermal diffusion in firn experiments [45]; however, it is not a measurement artefact since similar measurements performed on other DO events show the same evolution [46]. Moreover, after the peak maximum, the measurements show a slow  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  decrease while the modelled signals decrease rapidly. This discrepancy can be explained by either an overestimation of the firn heat conductivity or a bad estimation of the accumulation rate or of the surface temperature forcings but Goujon et al. [16] constrained the firn heat conductivity through measurements in current polar firns and sensitivity experiments (not shown here) lead to the conclusion that  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  are not influenced by a change in accumulation rate and that such variations result only in different modeled  $\Delta\text{depth}$ . Consequently, we suspect that our assumption in relating the surface temperature to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  linearly is questionable. This conclusion is in agreement with deuterium excess measurements indicating a rapid change of hydrological cycle for the water precipitating over GRIP during a Dansgaard-Oeschger event. The change of source temperature modifies the final  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  for a constant GRIP surface temperature because of the change of the distillation history. Indeed the 2‰ decrease in deuterium excess associated with the warming of DO event 12 is estimated to account for a 1 to 2°C overestimation of the temperature increase for DO event 12 depending on the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ -temperature relationships [47]. That is the reason why, in the following, we prefer to constrain the surface temperature history through the inversion of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  without any relationship with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ .

$\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  as deduced from the measurements shows a negative value around -0.015‰ before DO 12 (2 points marked as diamonds in figure 2). The model also predicts this decrease because, according to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile, there is a slight cooling before the main warming making the  $\delta^{40}\text{Ar}$  signal higher than the  $\delta^{15}\text{N}$  one. We consequently choose this negative  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  value as the reference level before the warming (note that such a choice is of main importance for the temperature change estimate; another choice for the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  level before the warming would lower it). For the warming, the measured  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  shows a plateau with 4 points around 0.04‰ (4 triangles on figure 2). These extremes values are the result of the rapid temperature change corresponding to the warming of DO event 12. We then try to reproduce the amplitude of this  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  change (between the points marked with diamonds

and the points marked with triangles) with the model forced with different surface temperature scenarios. As we assumed that surface temperature has not to be linearly related to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , we run the model with different surface temperature increase amplitudes and durations. Figure 3 shows an overview of the range of surface temperature changes (6.6-17.2°C) and warming durations (0-300 years while the conventional dating by Johnsen et al. [43] gives a 75 years estimation). The variation of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  as inferred from the measurements is 0.054‰. The uncertainty associated to this  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  variation can be inferred from the analytical uncertainties of measurements. First, we calculate the standard deviation associated to the four points of the plateau (triangles) around 0.0395‰ and the one associated to the two negative values (diamonds) around -0.0145‰ using the quadratic error:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\delta^{15}\text{N}}^2 + \frac{\sigma_{\delta^{40}\text{Ar}}^2}{16}}$$

Then, the standard deviation associated to the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  variation is calculated using the variance associated to the maximum value (triangles) and the one of the minimum value (diamonds) as:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1,4}^{\text{triangles}} \sigma_i^2}{4} + \frac{\sum_{i=1,2}^{\text{diamonds}} \sigma_i^2}{2}$$

With the exact analytical uncertainties associated to the specific initial and final  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements, the final standard deviation value for the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  variation is 0.008‰. The  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  variation with the associated standard deviation was then added on figure 3 to show the possible amplitudes of the warming taking into account different speeds for the temperature increase. We restrict the temperature increase durations to a range from 30 to 150 years. Indeed, we assume that the true surface temperature change can not be more than twice as rapid or twice as slow than the one deduced from the Johnsen et al. [43] dating. Over this duration range and according to the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  estimation (0.054±0.008 ‰), we have a direct estimation of the amplitude of the warming at the beginning of DO event 12 of 12.0±2.5°C (Figure 3). This temperature change is almost twice the 6.8°C change estimated by the water isotopes. It should be noticed that taking a surface temperature duration too different from the one inferred by the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile could lead to a significant different temperature change estimation. As an example, using a step function for the temperature increase as used by Severinghaus and Brook [27] would conclude to a 10°C temperature change. Part of the discrepancy between the temperature change estimation for the Bølling-Allerød by Grachev and Severinghaus [27,28] (11°C) and by Goujon et al. [16] (16°C) is indeed explained by the different surface temperature scenarios used; however, a large part is due to the relative scarcity of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  data that led the authors to choose different "best fits" between data and model outputs. Beyond the sensitivity experiments conducted in the frame of this study, we have also performed tests with different accumulation rate variations over DO event 12 and, as expected from the use of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ , it does not show any influence on the

amplitude of the temperature change inferred while it significantly modifies the  $\Delta$ depth as pointed out above. Finally, we restrain our  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  inversion to the quantification of the rapid temperature change because (i) we have a low frequency sampling elsewhere over DO event 12 and since (ii) we did not perform duplicate  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements except over the increasing part of the signal thus reducing our analytical precision elsewhere.

The temperature change of 12°C for DO event 12 first confirms that the spatial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}} - T_s$  relationship clearly underestimates surface temperature changes associated to rapid climatic event in the middle of the last glacial period in Greenland. Secondly, it gives a new constraint for the amplitude of DO events warmings in addition to the Bølling-Allerød (~16 kyrs BP, 11°C [27,28] to 16°C [16]) and the DO event 19 (~70 kyrs BP, 16°C [26]). Our method combining detailed  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  measurements and firnification and heat diffusion modelling has the advantage to reduce the uncertainty on the amplitude of the temperature change deduced. By comparison with the other DO events, the relationship between water isotopes and surface temperature underestimates the temperature change amplitude by about 76% for DO event 12, comparable to the 60-87% for the Bølling-Allerød and 70% for the DO event 19. For the Last Glacial Maximum, the underestimation is 100% (note that this underestimation falls to 70% if we take into account the global marine isotope change between LGM and Holocene to correct the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ). We have currently very few precise estimations of the temperature during the last glacial and it is therefore difficult to conclude on the evolution of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ -temperature relationship all along this period. The current comparison between the different events and LGM prevent us to conclude on a clear variability of the spatial relationship bias along the glacial period. However, such effect is expected since atmospheric circulation around Greenland went through different climatic conditions at that time. In particular, the ice sheets in North Atlantic varied between small extensions (i.e. total ice sheet extension equivalent to a -60 m of sea level at -50 kyr) to large extension (total ice sheet extension equivalent to a -120 m sea level during the LGM) and probably influenced the atmospheric circulation around Greenland [48].

## Conclusion

We have shown here a new methodology to estimate temperature histories during rapid events together with a detailed study of DO event 12 to resolve the question of phasing between methane concentration and temperature increases. We combine the precise measurements of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  and methane in the air trapped in the GRIP ice core at depths covering the DO event 12 with the use of a newly developed model associating ice and firn densification with heat diffusion. The methane increase was shown to be in phase with the surface temperature increase at a 90 years time resolution thus consistent with previous works performed on other time periods but in conflict with earlier findings from GISP2 ice on the same DO event. Through the combined measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  and the use of firn

modeling, we estimate the surface temperature warming to be  $12 \pm 2.5^\circ\text{C}$  for DO event 12. We also show that this estimate is not influenced if the speed of the warming is changed by a factor of two with respect to the conventional dating. Our temperature change estimate is also independent of the accumulation rate variation and enables us to better constrain the relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature during the full glacial period. We suggest that this relationship could be variable between different climatic periods in relation with possible reorganisations of the hydrological cycle. One way to explore further this variability is to study complete sequences of DO events following the methodology applied to the particular DO event 12.

### **Acknowledgments :**

This work was supported by EC within the Pole-Ocean-Pole project (EVK2-2000-22067), the Commissariat à l'Energie Atomique, the French Centre National de la Recherche Scientifique, the Programme National d'Etudes de la Dynamique du Climat, and the Institut Paul Emile Victor. It is a contribution to the Greenland Ice Core Project (GRIP) organized by the European Science Foundation. We thank J. Severinghaus and C. Huber for helpful discussions, K. Cuffey and an anonymous reviewer for useful comments and all GRIP participants for their cooperative effort. This is LSCE contribution 1206.

### **References :**

- [1] W. Dansgaard, S. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, C.U. Hammer, and H. Oeschger, North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores, in *Climate processes and climate sensitivity*, edited by J.E. Hansen, and T. Takahashi, Am Geophys Union, Washington, 1984, pp. 288 - 298.
- [2] W. Dansgaard, S.J. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N.S. Gunderstrup, C.U. Hammer, J.P. Steffensen, A. Sveinbjörnsdottir, J. Jouzel, and G. Bond, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record., *Nature*, 364 (1993), 218-220.
- [3] M. Elliot, L. Labeyrie, and J.-C. Duplessy, Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard-Oeschger temperature oscillations (60-10 ka), *Quaternary Science Reviews*, 21 (2002), 1153-1165.
- [4] D. Genty, D. Blamart, R. Ouahdi, M. Gilmour, A. Baker, J. Jouzel, and S. Van-Exter, Precise timing of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature*, 421 (2003), 833-837.

- [5] A. Ganopolski and S. Rahmstorf, Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature*, 409 (2001), 153-158.
- [6] G. Bond, W. Broecker, S. Johnsen, M. J., L. Labeyrie, J. Jouzel, and G. Bonani, Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature*, 365 (1993), 143-147.
- [7] G. Bond and R. Lotti, Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last glaciation, *Science*, 267 (1995), 1005-1010.
- [8] M. Cane, A Role for the Tropical Pacific, *Science*, 282 (1998), 59-61.
- [9] S.J. Johnsen, H.B. Clausen, W. Dansgaard, K. Fuhrer, N.S. Gunderstrup, C.U. Hammer, P. Iverssen, J. Jouzel, B. Stauffer, and J.P. Steffensen, Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core, *Nature*, 359 (1992), 311-313.
- [10] P.M. Grootes, M. Stuiver, J.W.C. White, S.J. Johnsen, and J. Jouzel, Comparison of the oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature*, 366 (1993), 552 - 554.
- [11] E.J. Brook, T. Sowers, and J. Orchado, Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110 000 years, *Science*, 273 (1996), 1087-1090.
- [12] J. Flückiger, A. Dällenbach, T. Blunier, B. Stauffer, T.F. Stocker, D. Raynaud, and J.M. Barnola, Variations in Atmospheric N<sub>2</sub>O Concentration During Abrupt Climatic Changes, *Science*, 285 (1999), 227-230.
- [13] J. Flückiger, T. Blunier, B. Stauffer, J. Chappellaz, R. Spahni, K. Kawamura, J. Schwander, T.F. Stocker, and D. Dahl-Jensen, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 18 (2004).
- [14] J. Schwander, T. Sowers, J.M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, and B. Malaizé, Age scale of the air in the summit ice: implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.*, 102, D16 (1997), 19,483-19,493.
- [15] L. Arnaud, J.-M. Barnola, and P. Duval, Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets, in *Physics of Ice Core Records*, edited by T.Hondoh, Sapporo, 2000, pp. 285-305.



- [16] C. Goujon, J.-M. Barnola, and C. Ritz, Modeling the densification of polar firn including heat diffusion : Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites, *J. Geophys. Res.*, 108, D24 (2003).
- [17] W. Dansgaard, Stable Isotopes in Precipitation, *Tellus*, 16 (1964), 436-468.
- [18] P. Ciais, and J. Jouzel, Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes, *Journal of Geophysical Research*, 99, D8 (1994), 16.793-16.803.
- [19] G. Hoffmann, J. Jouzel, and V. Masson, Stable water isotopes in atmospheric general circulation models, *Hydrological Processes*, 14 (2000), 1385-1406.
- [20] J. Jouzel, R.B. Alley, K.M. Cuffey, W. Dansgaard, P. Grootes, G. Hoffmann, S.J. Johnsen, R.D. Koster, D. Peel, C.A. Shuman, M. Stievenard, M. Stuiver, and J. White, Validity of the temperature reconstruction from ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102, C12 (1997), 26471 - 26487.
- [21] K.M. Cuffey, G.D. Clow, R.B. Alley, M. Stuiver, E.D. Waddington and R.W. Saltus, Large Arctic temperature change at the Winconsin-Holocene glacial transition, *Science* 270 (1995), 455 - 458.
- [22] D. Dahl-Jensen, K. Mosegaard, G.D. Gunderstrup, G.D. Clow, S.J. Johnsen, A.W. Hansen, and N. Balling, Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science*, 282 (1998), 268-271.
- [23] P.J. Fawcett, A.M. Aguttdottir, R.B. Alley and C.A. Shuman, The Younger Dryas termination and North Atlantic deepwater formation: insights from climate model simulations and Greenland ice core data, *Paleoceanography* 12(1997), 23-38.
- [24] G. Krinner, C. Genthon, and J. Jouzel, GCM analysis of local influences on ice core  $\delta^{18}\text{O}$  signals, *Geophys. Res. Lett.*, 24 (1997), 2825-2828.
- [25] M. Werner, U. Mikolajewicz, M. Heimann and G. Hoffmann, Borehole versus isotope temperatures on Greenland : Seasonality does matter, *Geophysical Research Letters* 27,5 (2000), 723-726.

- [26] C. Lang, M. Leuenberger, J. Schwander, and S. Johnsen, 16°C rapid temperature variation in central Greenland 70,000 years ago, *Science*, 286 (1999), 934-937.
- [27] J.P. Severinghaus and J. Brook, Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286 (1999), 930-934.
- [28] J.P. Severinghaus, A. Grachev, B. Luz, and N. Caillon, A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with application to past firn thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (2003), 325-343.
- [29] M. Siddall, E.J. Rohling, A. Almogi-Labin, C. Hemleben, D. Meishner, I. Schmelzer and D.A. Smeed, Sea-level fluctuations during the last glacial cycle, *Nature* 423 (2003), 853-858,
- [30] M. Leuenberger, C. Lang, and J. Schwander, Delta<sup>15</sup>N measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences: A case study for the 8200 B.P. event on GRIP ice, *J.Geophys.Res.*, 104, D18 (1999), 22,163-22,170.
- [31] N. Caillon, J. Severinghaus, J.M. Barnola, J. Chappellaz, J. Jouzel, and F. Parrenin, Estimation of temperature change and gas age - ice age difference, 108 Kyr BP, at Vostok, Antarctica, *J.Geophys.Res.*, 106, D23 (2001), 31,893-31,901.
- [32] G. Bond, H. Heinrich, W.S. Broecker, L. Labeyrie, J. MacManus, J. Andrews, S. Huon, R. Jantschik, S. Clasen, C. Simet, K. Tedesco, M. Klas, G. Bonani, and S. Ivy, Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period., *Nature*, 360 (1992), 245-251.
- [33] A. Mariotti, Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural <sup>15</sup>N abundance measurements, *Nature*, 303 (1983), 685-687.
- [34] T. Staudacher and C.J. Allegre, Terrestrial xenology, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60 (1982), 389-406.
- [35] A.M. Grachev and J.P. Severinghaus, Laboratory determination of thermal diffusion constants for <sup>29</sup>N<sub>2</sub>/<sup>28</sup>N<sub>2</sub> in air at temperature from -60 to 0°C for reconstruction of magnitudes of abrupt climatic changes using the ice core fossil-air paleothermometer, *Geochimica et cosmochimica acta*, 67 (2003).

- [36] A.M. Grachev and J.P. Severinghaus, Determining the Thermal Diffusion Factor for  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  in Air to Aid Paleoreconstruction of Abrupt Climate Change, *The Journal of Physical Chemistry*, 107 (2003), 4636-4642.
- [37] S.J. Johnsen, H.B. Clausen, W. Dansgaard, N.S. Gundestrup, A. Sveinbjörnsdottir, J. Jouzel, C.U. Hammer, U. Andersson, D. Fisher, and J. White, The  $\delta^{18}\text{O}$  record along the GRIP deep ice core and the problem of possible Eemian climatic instability, *J. Geophys. Res.*, 102, C12 (1997), 26397 - 26410.
- [38] G. Wagner, C. Laj, J. Beer, C. Kissel, R. Muscheler, J. Masarik, and H.-A. Synal, Reconstruction of the paleoaccumulation rate of central Greenland during the last 75 kyr using the cosmogenic radionuclides  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{10}\text{Be}$  and geomagnetic field intensity data, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 193 (2001), 515-521.
- [39] W.R. Kapsner, R.B. Alley, C.A. Shuman, S. Anandakrishnan and P.M. Grootes, Dominant influence of atmospheric circulation on snow accumulation in Greenland over the past 18,000 years, *Nature* 373 (1995), 52-54.
- [40] J.P. Severinghaus, A. Grachev, M. Spencer, R. Alley, and E. Brook, Ice core gas thermometry at Dansgaard-Oeschger 8, in *EGS-AGU*, edited by EOS, Nice (2003).
- [41] J.P. Severinghaus, T. Sowers, E. Brook, R. Alley, and M. Bender, Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, 391 (1998), 141-146.
- [42] J.P. Severinghaus, E.J. Brook, and A. Grachev, Abrupt interstadial warming lagged a rapid atmospheric methane concentration increase at the onset of interstadial 12 (45 ky BP), *EOS, Transactions, AGU*, 81 (2000).
- [43] S.J. Johnsen, D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, J.P. Steffensen, H.B. Clausen, H. Miller, V. Masson-Delmotte, A.E. Sveinbjörnsdottir, and J. White, Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye 3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP, *J. Quat. Sci.*, 16 (2001), 299-307.
- [44] G.D. Clow, R.W. Saltus, and E.D. Waddington, A new high-precision borehole-temperature logging system used at GISP2, Greenland, and Taylor Dome, Antarctica., *Journal of Glaciology*, 42 (1996), 576-584.

[45] Severinghaus, J.P., A. Grachev, and M. Battle, Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2 (2001), Paper number 2000GC000146.

[46] A. Landais, J.M. Barnola, C. Goujon, J. Jouzel, C. Caillon, J. Chappellaz, and S. Johnsen, Quantification of surface temperature changes during rapid climatic events 18-20 from air isotopic measurements in NorthGRIP ice and precise phasing with CH<sub>4</sub> variations, in *EGS-AGU*, edited by EOS, Nice (2003).

[47] J. Jouzel, M. Stievenard, V. Masson-Delmotte, S. Johnsen, A. Sveinbjornsdottir, and J.W.C. White, The GRIP deuterium-excess record, in *EGS-AGU*, edited by EOS, Nice (2003).

[48] Rind, D., Components of the ice age circulation, *J. Geophys. Res.*, 92 (1987), 4241-4281.

## Captions

### **Figure 1**

GRIP DO event 12 records:

top panel:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  with a 55 cm depth spatial resolution [2],

mid panel:  $\delta^{15}\text{N}$  (solid line) and  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (dotted line)

bottom panel: CH<sub>4</sub> with respect to depth.

The  $\Delta$ depth inferred from the depth difference between the temperature increase recorded in the ice (increase of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) and the temperature increase recorded in the gas ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  increases) is 10 m.

### **Figure 2**

Comparison between measured and simulated gas isotopic profiles during DO event 12 on a depth scale.

a :  $\delta^{15}\text{N}$  (solid line) and  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (dotted line) measurements.

b :  $\delta^{15}\text{N}$  (solid line) and  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (dotted line) simulated with a firn densification and heat diffusion model [16] forced by the accumulation rate calculated by Johnsen et al. [43] and by a "best-guess" surface temperature history derived from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile ( $\Delta T = \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{ice}} / 0.4$ ).

c :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  deduced from the combined measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar}/4$ , crosses, diamonds and triangles with associated error bars) and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  deduced from the simulated  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  (solid lines). The  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  variation between the two diamonds and the four triangles is the result of the rapid temperature increase. Note that the plateau made by the association of the four triangles marking the warm phase confirm that we clearly capture the maximum of the transient temperature gradient even if we do not have any points in the rapid  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  increase.

d : Surface temperature scenario deduced from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile ( $d\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/dT = 0.40$  over the DO event 12).

The output resolution of the model is 50 cm to respect the sampling frequency for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements.

Note that the modeled amplitudes of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  are slightly shifted with respect to the measurements before the onset of the warming. Such differences are probably due to changes in accumulation rate or in the relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature. A change in the convective zone could also bring in better agreement the model and the measurements at that period. The use of the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  combined to the firn densification model enables us to get rid of such uncertainties; indeed, sensitivity experiments performed with different accumulation rate and convective zones (not shown here) lead to the conclusion that those parameters do not influence the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  values.

### **Figure 3**

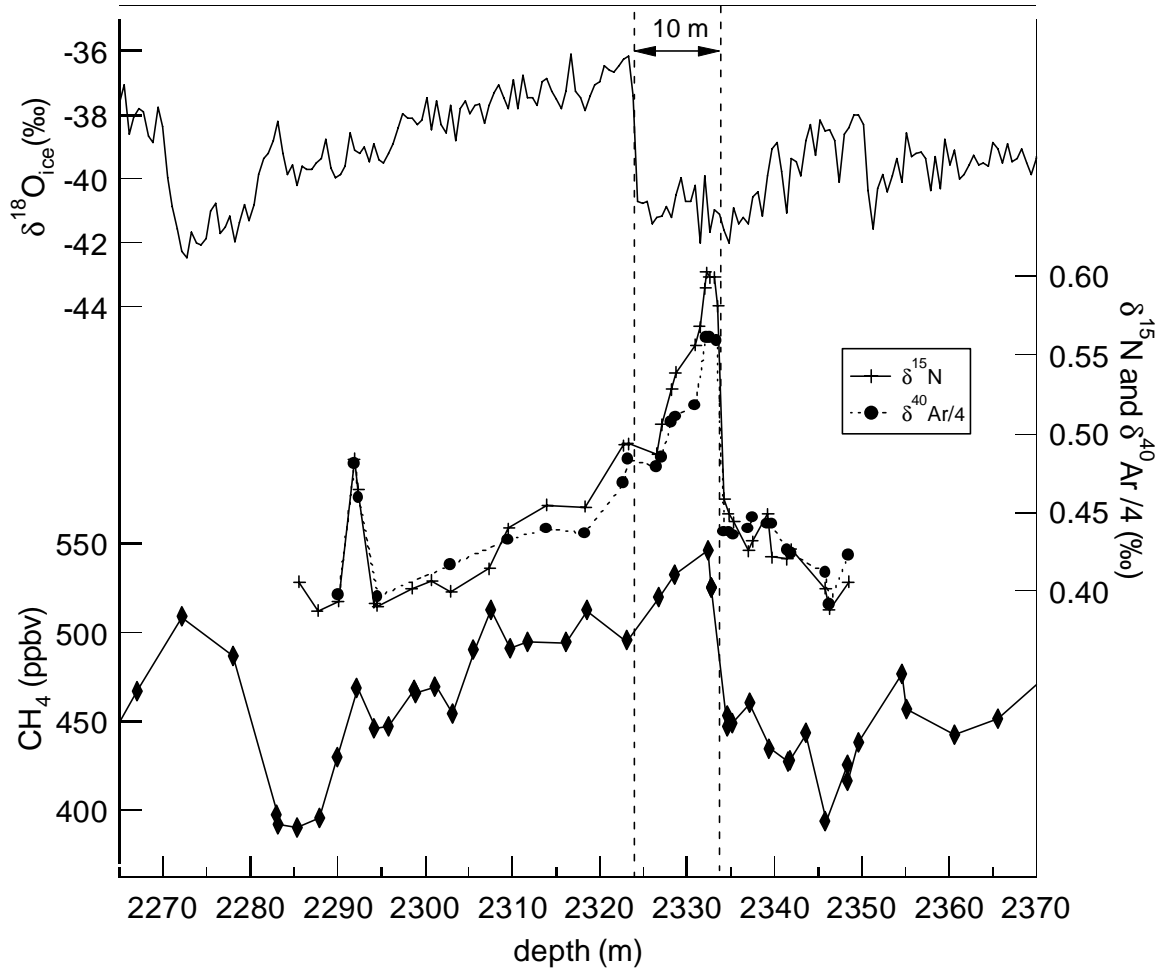
Sensitivity of modelled  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  (X axis) to different scenarios of surface temperature increase for DO event 12: different duration for the warming (Y axis) and amplitudes of the warming ("isotherms") were imposed over a large range of values (duration: 10-300 years; temperature: 6.6 to 17.2°C). The accumulation rate variation over the transition is from Johnsen et al. [43] and additional sensitivity tests not shown here confirm that it has no influence and consequently that the use of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  to infer past temperature changes enables us to get rid of the accumulation rate constrain.

The value of the observed  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  variation ( $0.054 \pm 0.008\text{‰}$ ) is reported (solid line and shaded area) and we restrain the possible surface temperature change duration between 30 and 150 years. The best fit is obtained for a  $12 \pm 2.5^\circ\text{C}$  temperature change.

For reference, the indication of the 6.8°C temperature change as deduced from the spatial relationship between water isotopes and surface temperature is shown in bold line.

The choice of a different accumulation rate [37] or a different convective zone does not modify this figure and therefore the conclusion of the paper.

**Figure 1**



**Figure 2**

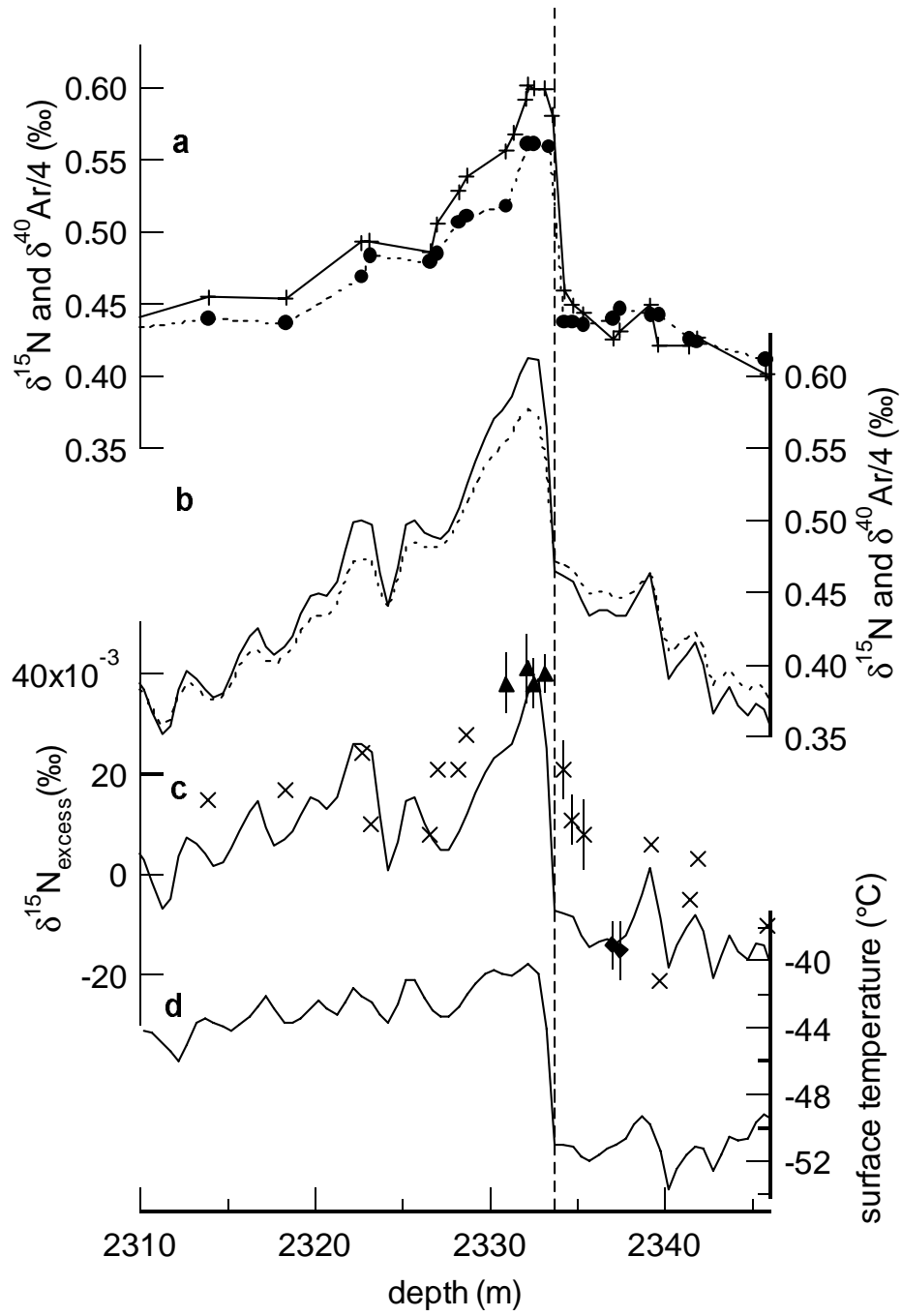
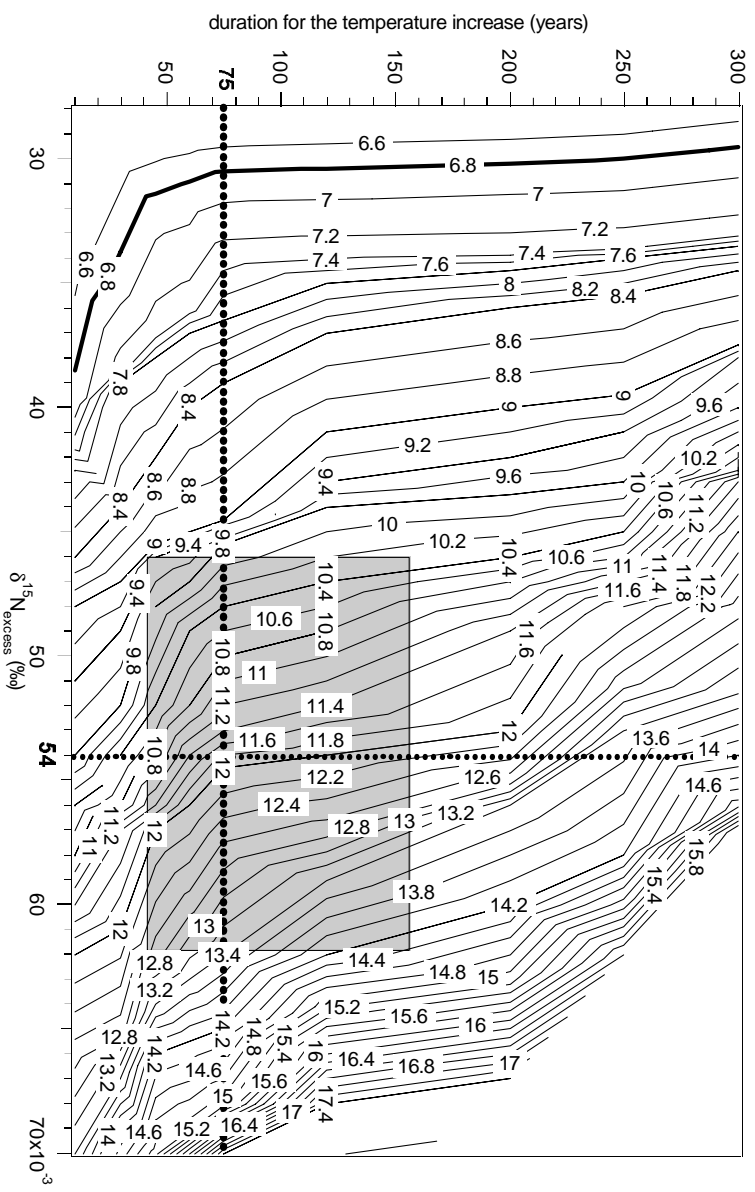




Figure 3



C.R. Géosciences

Geophysique externe, climat et environnement (Climat)

**Analyse isotopique de l'air piégé dans la glace pour quantifier les variations de température**

Amaelle Landais<sup>1\*</sup>, Nicolas Caillon<sup>1</sup>, Jeff Severinghaus<sup>2</sup>, Jean-Marc Barnola<sup>3</sup>, Céline Goujon<sup>3</sup>, Jean Jouzel<sup>1</sup> and Valérie Masson-Delmotte<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS 1572, Institut Pierre-Simon Laplace DSM, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup> Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093-0244, USA

<sup>3</sup> Laboratoire de Glaciologie et de Geophysique de l'Environnement, CNRS, 54 rue Molière - Domaine Universitaire - BP 96, 38402 St Martin d'Hères Cedex France

\*  
tel 01 69 08 46 72  
fax 01 69 08 77 16  
landais@lsce.saclay.cea.fr

Mots clés : carottes de glace, isotopes de l'air, névé, période glaciaire.

Sous Presse dans les comptes-rendus de l'Académie des Sciences (Géoscience)





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 963–970



Geophysique externe, climat et environnement (Climat)

## Analyse isotopique de l'air piégé dans la glace pour quantifier les variations de température

Amaelle Landais<sup>a,\*</sup>, Nicolas Caillon<sup>a</sup>, Jeff Severinghaus<sup>b</sup>, Jean-Marc Barnola<sup>c</sup>,  
Céline Goujon<sup>c</sup>, Jean Jouzel<sup>a</sup>, Valérie Masson-Delmotte<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, UMR CEA–CNRS 1572, Institut Pierre-Simon-Laplace, DSM, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0244, États-Unis

<sup>c</sup> Laboratoire de glaciologie et de géophysique de l'environnement, CNRS, Domaine Universitaire, 54, rue Molière, BP 96, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France

Reçu le 3 novembre 2003 ; accepté le 16 mars 2004

Disponible sur Internet le 10 juin 2004

Présenté par Claude Lorius

### Résumé

Les mesures isotopiques des glaces polaires montrent une succession de réchauffements rapides pendant la dernière période glaciaire au Groenland. Cette méthode sous-estime l'amplitude des variations de température. Une nouvelle méthode, basée sur la diffusion thermique des gaz dans le névé, permet de quantifier les variations de température de surface grâce aux fractionnements isotopiques associés. Notre méthode d'extraction de l'air de la glace et de mesure spectrométrique permet d'obtenir des précisions de 0,006 et de 0,020‰ pour  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Cette technique a permis d'estimer à  $16 \pm 1,5^\circ\text{C}$  la variation de température de surface lors d'un événement climatique rapide (–70 000 ans). **Pour citer cet article : A. Landais et al., C. R. Geoscience 336 (2004).**

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Isotopic measurements of air trapped in ice to quantify temperature changes.** Isotopic measurements in polar ice core have shown a succession of rapid warming periods during the last glacial period over Greenland. However, this method underestimates the surface temperature variations. A new method based on gas thermal diffusion in the firn manages to quantify surface temperature variations through associated isotopic fractionations. We developed a method to extract air from the ice and to perform isotopic measurements to reduce analytical uncertainties to 0.006 and 0.020‰ for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$ . It led to a  $16 \pm 1.5^\circ\text{C}$  surface temperature variation during a rapid warming (–70 000 yr). **To cite this article: A. Landais et al., C. R. Geoscience 336 (2004).**

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots-clés :** paléoclimat ; variabilité climatique rapide ; carottes de glace ; névé, événements de Dansgaard–Oeschger ; Groenland

**Keywords :** paleoclimate; rapid climatic variability; ice core; firn, Dansgaard–Oeschger events; Greenland

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [landais@lscce.saclay.cea.fr](mailto:landais@lscce.saclay.cea.fr) (A. Landais).

### Abridged English version

Water isotopes in ice cores enabled to reconstruct past temperature variations over Greenland (110 000 years before present [4]) and over Antarctica (420 000 years before present [15]). The Greenland record shows a succession of at least 23 rapid warming periods ( $\sim 10^\circ\text{C}$  in less than 100 years) called Dansgaard–Oeschger (DO) events. Those events are described in numerous other paleoenvironmental records (marine [5] and continental [7]) and their combination with modeling studies [6] shows the influence of thermohaline circulation variations for the mechanisms of DO events. However, many questions remain unsolved to understand the triggering of those events.

Greenland ice cores brought a high-resolution record of the sequence of DO events during the last glacial period. However, because of biases induced by source temperature and seasonality of the precipitations [11,12], the reconstruction of past temperature over Greenland can be underestimated by a factor of 2 [2]. Because air is enclosed around 100 meters deep under the ice sheet surface, the air is always younger than the surrounding ice at each depth level. The phasing between temperature increase as deduced from water isotopes in the ice and greenhouse gases concentration is therefore determined through an ice densification model with an uncertainty up to 150 years in Greenland. Isotopic analysis of gases trapped in ice core [14,17,18] enables to solve both problems: quantification of rapid temperature variations results from the combined measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  and because temperature variations are measured in the gas, the phasing between greenhouse gases and temperature appears directly on a depth scale.

Nitrogen and argon have constant isotopic compositions in the past atmosphere: the fractionation in air-trapped in ice is the result of molecular diffusion in the firn only. The fractionation is of two types illustrated in Fig. 1, which shows isotopic composition of air pumped in the NorthGRIP firn in Greenland. The gravitational fractionation ( $\delta_{\text{grav}} = \Delta mgz/RT$ , slope between 20 and 70 m in Fig. 1) reflects the migration of heavier isotopes towards the bottom end of the firn because of gravity. In addition to gravity, when a temperature gradient,  $\Delta T$ , occurs in the firn, the heavier isotopes migrate toward the coldest end as a result of thermal fractionation ( $\delta_{\text{therm}} = \Omega \Delta T$  with  $\Omega$

a thermal coefficient experimentally determined for each isotopes pair). The hump on the top of Fig. 1 reflects this thermal effect: gas sampling was performed in summer when the surface temperature is warmer than the temperature at 5 m depth, corresponding to the mean annual temperature. For a DO event (surface temperature variation of  $10^\circ\text{C}$ ), we expect a  $\delta_{\text{therm}}$  of the order of 0.15‰ for  $\delta^{15}\text{N}$  and 0.4‰ for  $\delta^{40}\text{Ar}$ . To be able to determine temperature variation of the order of one degree, we developed a method inspired by Severinghaus [18] that permits to measure  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  with an associated uncertainty of 0.006 and 0.020‰ [13].

This method was applied to the determination of the temperature variation amplitude for a DO event 70 000 years before present. A first estimation was given by Lang et al. [14] using  $\delta^{15}\text{N}$  measurements (Fig. 2) and a model combining ice densification and gas and heat diffusion [16]. The model was forced with different surface temperature scenarios to reproduce first the  $\delta^{15}\text{N}$  profile and secondly the  $\Delta_{\text{depth}}$  between temperature increases as measured in the ice through water isotopes ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) and in the gas ( $\delta^{15}\text{N}$ ). However, variations in the past accumulation rate (uncertainty around a factor 2 during DO event 19 [22]) influences the  $\Delta_{\text{depth}}$  and the modeled  $\delta^{15}\text{N}$  profile through the gravitational fractionation. Lang et al. [14] chose therefore to link the accumulation rate to temperature through the Clausius–Clapeyron thermodynamic law. An other approach was developed by Severinghaus and Brook [18] that used the combined measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  to extract the thermal signal from the total one through the calculation of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar}/4 = (\Omega_{\text{N}} - \Omega_{\text{Ar}}/4)\Delta T$ . However, the temperature gradient in the firn,  $\Delta T$ , is not the same as the surface temperature variation because of heat diffusion in the firn. Severinghaus and Brook [18] used therefore a simple model of heat diffusion and gas in a firn with constant depth. The surface temperature forcing is a step function that is adjusted to obtain  $\Delta T$  in the firn and then the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  value corresponding to measurements. This approach still presents two defaults: first, the temperature increase is not as sharp as a step function and secondly the firn does not have a constant depth during a DO event. Our study follows the method by Severinghaus and Brook [17] but we use an ice densification model including heat diffusion developed by Goujon

et al. [8]. The temperature and accumulation-rate forcings are related to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  to reflect the dynamics of past climate and the linear relationship between surface temperature and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  is adjusted in order that the modeled  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  reproduces the measurements. We measured  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  every 50 cm in the gas trapped in the NorthGRIP ice core over the depth covering DO event 19. An excellent agreement between modeled and measured  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  has been found for a temperature variation of  $16 \pm 1.5^\circ\text{C}$  (Fig. 2) in agreement with the estimation by Lang et al. [14] on the GRIP ice core of  $16 \pm 1.8^\circ\text{C}$ .

## 1. Introduction

Les études de paléoclimatologie ont utilisé de façon privilégiée les carottes polaires pour estimer les variations de température à la surface du globe au cours des 420 000 dernières années en Antarctique et 110 000 ans au Groenland [4,15]. Pendant la dernière période glaciaire (–100 000 à –20 000 ans), l’enregistrement du Groenland montre une succession d’au moins 23 réchauffements rapides ( $\sim 10^\circ\text{C}$  en moins de 100 ans), qui sont à peine perceptibles dans l’enregistrement antarctique. Ces événements extrêmes sont au cœur de nombreuses recherches en paléoclimatologie à partir des enregistrements marins [5] et continentaux [7] et de la modélisation du système climatique couplé océan et atmosphère [6]. Les variations d’intensité de la circulation thermohaline sont un élément clef pour comprendre le mécanisme de ces événements rapides, mais la cause reste mal connue, ce qui laisse subsister des interrogations quant au climat du futur : de tels événements extrêmes sont-ils possibles pendant la période interglaciaire relativement stable que nous connaissons depuis 10 000 ans ?

Les carottes de glace apportent une information continue et à haute résolution sur les paléotempératures à partir des isotopes de l’eau. Cependant, des biais liés à la complexité du cycle atmosphérique de l’eau (température de source [11] et saisonnalité des précipitations [12]) empêchent la méthode de reconstruction de température à partir des isotopes de l’eau d’être quantitative au Groenland [2]. En outre, l’air piégé dans la calotte permet de reconstruire les teneurs atmosphériques en gaz à effet de serre. L’air est piégé dans la glace à une centaine de mètres sous la surface ;

par conséquent, à chaque niveau de profondeur, l’air est plus jeune que la glace. Cette différence d’âge doit être calculée avec un modèle de densification du névé (100 m de partie poreuse en surface de la calotte), avec une erreur associée de l’ordre de 10 % [8,16]. Cette erreur rend difficile l’étude des déphasages entre température et concentration en gaz à effet de serre. Mesurer les isotopes piégés dans l’air permet de résoudre ces deux problèmes [17,18] : les variations rapides de température au Groenland pendant la dernière période glaciaire peuvent être quantifiées et les déphasages entre gaz à effet de serre et température deviennent directement accessibles sur la même échelle de profondeur. Cette méthode de paléothermométrie à partir de l’air piégé dans les glaces polaires est basée sur la mesure conjointe des isotopes de l’azote et de l’argon,  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ .

Azote et argon ont des teneurs isotopiques constantes dans l’atmosphère du passé [20,21]. C’est pourquoi, les fractionnements mesurés dans l’air piégé dans la glace sont dus à des processus physiques liés à la diffusion moléculaire dans le névé. Cette diffusion est contrôlée par la force de gravité qui entraîne les isotopes les plus lourds vers le fond du névé et par le gradient de température dans le névé qui concentre les espèces les plus lourdes vers son extrémité froide. Ces deux effets peuvent être exprimés chacun par leur fractionnement associé. Le fractionnement gravitationnel s’exprime par :  $\delta_{\text{grav}} = \Delta mgz/RT$  où  $g$  est le champ de pesanteur,  $z$  la profondeur du névé,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température moyenne dans le névé et  $\Delta m$  la différence de masse entre les deux isotopes considérés. Typiquement, pour un névé actuel au centre du Groenland, le fractionnement  $\delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$  est de l’ordre de 0,3‰ et de 1,2‰ pour le  $\delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}}$ . Le fractionnement thermique s’exprime par  $\delta_{\text{therm}} = \Omega \Delta T$ , où  $\Delta T$  est la différence de température entre les deux extrémités du névé et  $\Omega$  un coefficient de fractionnement thermique propre à chaque paire isotopique. Ce coefficient a été mesuré empiriquement pour  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  et  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  dans la gamme de température utilisée en paléoclimatologie (–60 °C à 0 °C) par Grachev et Severinghaus [9,10]. Pour un gradient de température dans le névé de 10 °C (ordre de grandeur des variations de température rapides au Groenland pendant la dernière période glaciaire) autour d’une température moyenne de 235 K, les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  attendues sont de 0,15‰

et 0,4‰, ce qui impose une précision analytique 10 fois inférieure pour obtenir une information suffisante à partir de ce signal. Il faut noter que des spectromètres de masse fonctionnant en statique ont une précision de l'ordre de 1 % pour le  $\delta^{40}\text{Ar}$ . L'utilisation d'un spectromètre de masse en dynamique nous permet d'atteindre la précision attendue. Nous nous intéressons principalement aux variations de température, donc au signal de fractionnement thermique. Pour isoler ce signal du fractionnement total, il nous faut connaître les deux fractionnements  $\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}} + \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}}$  et  $\delta^{40}\text{Ar} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}} + \delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}}$ . La détermination du gradient de température sera alors :  $\Delta T = (\delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar}/4) / (\Omega_{\text{N}} - \Omega_{\text{Ar}}/4)$ .

La méthode expérimentale développée au laboratoire et inspirée du travail pionnier de Severinghaus [17,18] permettant d'extraire et de mesurer avec une grande précision les isotopes de l'air extrait de la glace pour les applications de paléoclimatologie avec un spectromètre de masse dynamique MAT 252 a été détaillée précédemment [13] et permet d'atteindre, de façon comparable aux résultats du SCRIPPS Institute [17,18], une précision de 0,006 et 0,02‰ pour  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ , si la glace est correctement préservée. Cette précision repose sur un réglage optimal du spectromètre de masse (linéarité, sensibilité), un temps de mesure important du même échantillon (40 min) et une calibration précise des corrections à apporter pour corriger des interférences de masse (par exemple, la formation de  $\text{CO}^+$ , de masse 29, dans la source du spectromètre de masse influe sur la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ ). De telles précautions permettent de réduire l'erreur analytique de 0,02 à 0,006‰ pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ . De plus, pour la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , l'adsorption des gaz interférents (autres que les gaz rares) par un système de getter permet de réduire l'incertitude analytique de 0,1 à 0,02‰. Sans détailler plus la méthode expérimentale, nous illustrons ici les fractionnements physiques à partir de mesures isotopiques d'air dans le névé. Une application sur un événement climatique rapide (Dansgaard–Oeschger 19, –70 000 ans) sur de l'air piégé dans une carotte groenlandaise (NorthGRIP) permet alors de déduire la variation de température de surface associée. À partir de cet exemple et d'une comparaison avec des études précédentes, nous montrons l'intérêt de la mesure conjointe des isotopes de l'argon et de l'azote.

## 2. Résultats

### 2.1. Fractionnement dans le névé

Pour comprendre les processus de fractionnement dans le névé et donc retrouver à partir de l'air piégé dans la glace des informations de paléothermométrie, des études préalables sont nécessaires dans l'air du névé. Nous avons effectué des mesures isotopiques de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air directement pompé dans le névé de NorthGRIP (Fig. 1). Il est d'abord à noter qu'à une profondeur de 2,5 m, la composition isotopique de l'air est différente de celle de l'air atmosphérique; par conséquent, la zone convective attendue dans la partie supérieure du névé sous l'effet des vents de surface est nécessairement inférieure à 2,5 m de profondeur, en accord avec les mesures très détaillées effectuées dans des névés en Antarctique à Dome C [13], au pôle Sud [1] et à Siple Dome [19]. Les résultats illustrent clairement les processus de fractionnement détaillés dans l'Introduction. À partir de 20 m, la relation linéaire entre  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction de la profondeur reflète le fractionnement gravitationnel, fonction de la différence de masse entre les deux isotopes, toutes choses étant égales par ailleurs. De 0 à 20 m, la bosse est le résultat d'un fractionnement thermique. En effet, les prélèvements ont été effectués en été avec une température de surface relativement élevée. La température à 5 m de profondeur est plus basse, reflétant la température moyenne annuelle, homogène dans le reste du névé. Du fait de ce gradient de température dans la partie supérieure du névé, les isotopes les plus lourds migrent vers l'extrémité la plus froide, vers 5 m de profondeur. Ce fractionnement est proportionnel au coefficient de fractionnement thermique, différent pour chaque paire d'isotopes. Ces effets gravitationnels et thermiques avaient été déjà clairement illustrés par des études comparables dans l'air du névé [1,13,19]. En revanche, les résultats du névé de NorthGRIP suggèrent l'existence d'une zone non diffusive dans les 5 m les plus profonds du névé : dans cette zone, l'air peut encore être pompé, mais la diffusion semble stoppée, car les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  sont stables ou ont tendance à diminuer avec la profondeur. Cette zone non diffusive est aussi mise en évidence sur le site du pôle Sud [1], mais semble absente à Dome C [13].

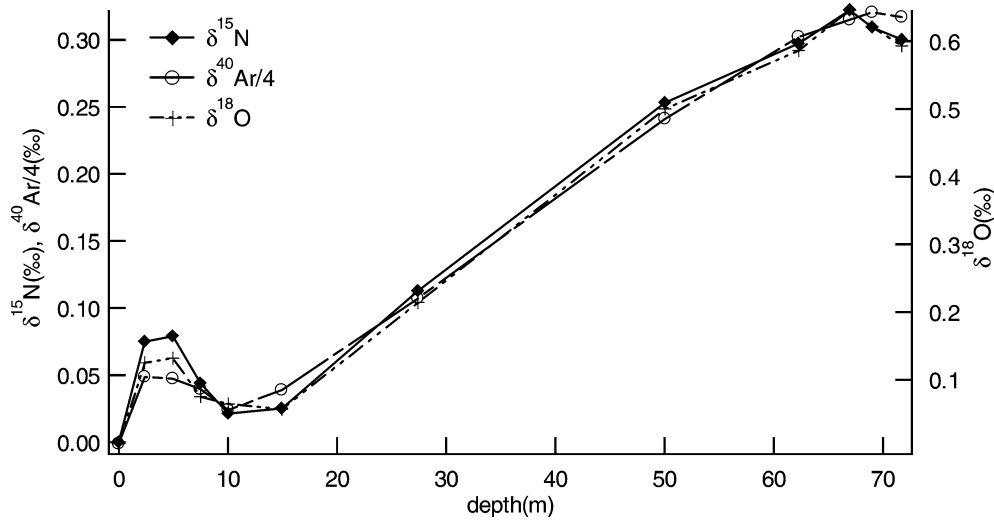


Fig. 1. Évolution des compositions  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  en fonction de la profondeur pour de l'air pompé directement au niveau du névé sur le site groenlandais de NorthGRIP.

Fig. 1. Air isotope repartition in the NorthGRIP firn.

## 2.2. Amplitude de la variation de température sur un événement rapide ( $-70\,000$ ans)

Plusieurs estimations de variations passées de température ont été effectuées à partir de la composition isotopique de l'air piégé dans la glace. D'un côté, la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  seul est associée à un modèle de densification du névé de la calotte et de diffusion du gaz et de la température [14]. D'un autre côté, la mesure conjointe de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  est couplée à un modèle simple de diffusion de la chaleur dans un névé [17].

La première méthode contraint la variation de température par deux approches complémentaires. Le modèle est forcé en température de surface pour reproduire, d'une part, le profil  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré et, d'autre part, la différence de profondeur ( $\Delta\text{depth}$ ) entre l'augmentation de température enregistrée dans le gaz ( $\delta^{15}\text{N}$ ) et dans la glace ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ), le réchauffement étant enregistré à une profondeur plus basse dans l'air que dans la glace. Il reste cependant une grande inconnue : le taux d'accumulation. En effet, l'estimation de la différence de profondeur par le modèle de densification est très dépendante du taux d'accumulation. De même, le signal  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace constitue la somme d'un signal thermique et d'un signal gravitationnel, qui est fortement lié au taux d'accumulation via l'épaisseur du névé. La variation du taux d'accumulation

est mal connue et, selon les estimations, peut varier d'un facteur 2 [22] entraînant 30 % d'erreur sur le  $\Delta\text{depth}$  et le signal  $\delta^{15}\text{N}$ . Dans l'étude de Lang et al. [14], le taux d'accumulation est relié directement à la température par une loi basée sur la loi de thermodynamique de Clausius–Clapeyron.

La deuxième méthode utilise les mesures conjointes de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Pour s'affranchir du signal gravitationnel dépendant du taux d'accumulation, Severinghaus et Brook [17] calculent le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar}/4 = (\Omega_{\text{N}} - \Omega_{\text{Ar}}/4)\Delta T$  dépendant uniquement du gradient de température dans le névé. Ce gradient de température ne correspond pas directement à la variation de température en surface de la calotte à cause de la diffusion de chaleur : il est plus faible que le changement de température. Pour prendre en compte l'expression de la diffusion de la chaleur dans la calotte de glace, Severinghaus et Brook [17] ont mis en place un modèle simple de diffusion de la chaleur et des gaz dans un névé à profondeur constante (donnée indépendamment par un modèle de densification). Le forçage en température est exprimé à travers une fonction échelon dont l'amplitude est ajustée pour qu'en sortie, la valeur du gradient de température dans le névé,  $\Delta T$ , et donc le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  (calculé avec les valeurs  $\Omega_{\text{N}}$  et  $\Omega_{\text{Ar}}$  de Gratchev et Severinghaus [9,10]) correspondent au signal mesuré. Cependant, le modèle



mis en place présente deux défauts : d'abord, le névé a une profondeur qui augmente transitoirement lors d'un événement de réchauffement rapide ; ensuite, l'augmentation de température n'est pas aussi abrupte que la modélisation par une fonction échelon le suggère ; elle se fait en une centaine d'années.

Pour améliorer les estimations de variations rapides de température, nous utilisons la méthode inspirée de Severinghaus et Brook [17] en mesurant conjointement  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans le but de calculer le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . Pour la modélisation du signal, nous utilisons un modèle créé par Goujon et al. [8], proche de celui utilisé par Lang et al. [14] : il allie densification du névé et de la glace sur toute la profondeur de la carotte à la diffusion de la chaleur. Le forçage en surface de température et de taux d'accumulation est relié au profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  par des relations linéaire et exponentielle aux coefficients variables, pour pouvoir modifier l'amplitude du forçage en gardant la dynamique du climat passé. Ce modèle simule alors les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  à partir des valeurs de  $\Omega_{\text{N}}$  et de  $\Omega_{\text{Ar}}$  obtenues par Gratchev et Severinghaus [9, 10]. Comme nous isolons simplement de ce modèle le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ , nous nous affranchissons de toutes les erreurs inhérentes au module de densification du névé et conservons uniquement la partie correspondant à la diffusion de la chaleur. Cette dernière partie est nécessairement bien contrainte, car elle repose sur une équation de physique bien connue.

Parmi les événements rapides qui ont ponctué la dernière période glaciaire dans l'hémisphère nord, nous avons choisi l'étude de l'événement de Dansgaard–Oeschger 19 (–70 000 ans) déjà examiné par Lang et al. [14] (Fig. 2). D'après le profil des isotopes de l'eau sur les carottes de glace du Groenland, cet événement rapide est celui qui est associé à la plus grande variation de température pendant la dernière période glaciaire [4]. En appliquant la relation entre les actuelles température de surface et composition isotopique de la neige [3], il est conventionnellement associé à un réchauffement de 10,5 °C. Nous avons effectué des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  tous les 50 cm sur la gamme de profondeur correspondant à l'événement 19 enregistré dans le gaz sur la carotte de NorthGRIP (Fig. 2). Le calcul de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  a ensuite été effectué et le modèle associant densification et diffusion de la chaleur a été appliqué avec différents forçages en température pour reproduire ce signal.

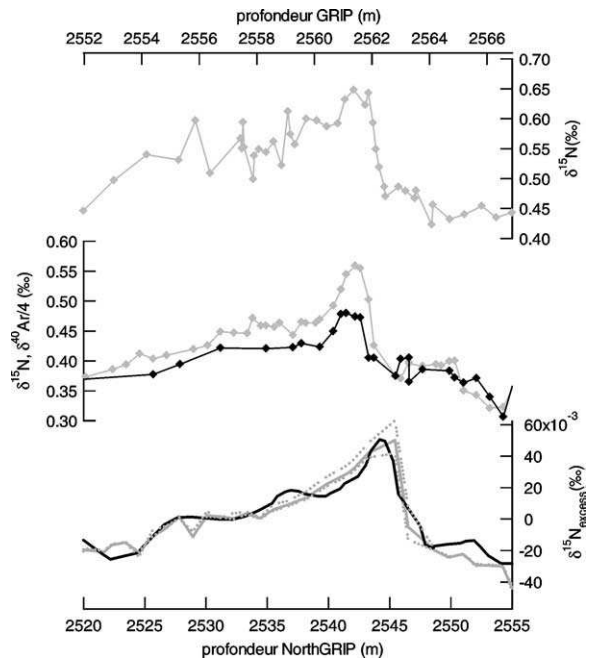


Fig. 2. En haut : mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace de la carotte de GRIP [14] en fonction de l'échelle de profondeur en haut. Au milieu : mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  (gris) et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (noir) dans l'air piégé dans la glace de NorthGRIP (échelle de profondeur en bas) effectuées au LSCE dans le cadre de cette étude. En bas :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  calculé dans le cadre de notre étude (noir) comparé au  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  simulé par le modèle de Goujon et al. [8] (gris) en fonction de l'échelle de profondeur de la carotte de NorthGRIP en bas. Les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  montrées sont issues du modèle forcé avec une variation de température en surface de 16 °C (ligne continue), 14,5 °C et 17,5 °C (pointillés). Il est à noter que la représentation des profils sur une même échelle d'âge est impossible actuellement, car les chronologies respectives diffèrent notablement sur l'événement de Dansgaard–Oeschger 19.

Fig. 2. Quantification of the temperature change associated to the Dansgaard–Oeschger 19 event. Top:  $\delta^{15}\text{N}$  air measurements in the GRIP core [14]. Middle:  $\delta^{15}\text{N}$  (gray) and  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (black) air measurements in the NorthGRIP core (this study). Bottom: comparison between measured and modeled  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  in NorthGRIP with different surface temperature scenarios (this study).

Un bon accord est obtenu pour une amplitude de variation de température associée de  $16 \pm 1,5$  °C, d'après la Fig. 2. Cette incertitude est cependant fortement dépendante du modèle utilisé et démontre l'intérêt de développer un modèle de densification et de diffusion de la chaleur le plus complet possible. Il est en effet à noter qu'une estimation de la variation de température sans tenir compte de la diffusion de

température dans le névé indique une augmentation de 12 °C seulement. L'estimation de 16 °C obtenue avec le modèle complet de Goujon et al. [8] correspond à celle de Lang et al. [14] sur la carotte de GRIP (16 ± 1,8 °C), indiquant que la relation inspirée des lois de la thermodynamique pour relier le taux d'accumulation à la température constitue une bonne approche.

### 3. Conclusion

Les études de paléoclimatologie nécessitent de mesurer les rapports isotopiques  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  et  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , avec une grande précision, dans l'air piégé dans les glaces polaires. La méthode de mesures conjointes de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'air piégé dans la glace se révèle être appropriée pour déterminer les variations rapides de température de surface au cours du passé. Appliquée à un événement climatique rapide il y a 70 000 ans, nous avons déterminé une variation de température de 16 ± 1,5 °C à la surface du Groenland en 150 ans. De telles contraintes en température dans le passé permettent de mieux comprendre les mécanismes climatiques associés, qui sont très certainement non linéaires pour que de telles variations extrêmes de température en un temps excessivement court se produisent.

### Remerciements

Ce travail a été effectué avec le soutien du CEA, du CNRS (PNEDC) et de projets européens (CRYO-STAT; POP, EVK2–2000–22067). Nous remercions également Dominique Raynaud et Jakob Schwander pour leurs commentaires constructifs. Ceci est la contribution n° 1104 du LSCE.

### Références

- [1] M. Battle, M. Bender, T. Sowers, P.P. Tans, J.H. Butler, J.W. Elkins, J.T. Ellis, T. Conway, N. Zhang, P. Lang, A.D. Clarke, Atmospheric gas concentration over the past century measured in air from firn at the South Pole, *Nature* 383 (1996) 231–235.
- [2] D. Dahl-Jensen, K. Mosegaard, G.D. Gunderstrup, G.D. Clow, S.J. Johnsen, A.W. Hansen, N. Balling, Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science* 282 (1998) 268–271.
- [3] W. Dansgaard, Stable isotopes in precipitation, *Tellus* 16 (1964) 436–468.
- [4] W. Dansgaard, S.J. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N.S. Gunderstrup, C.U. Hammer, J.P. Steffensen, A. Sveinbjörnsdóttir, J. Jouzel, G. Bond, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature* 364 (1993) 218–220.
- [5] M. Elliot, L. Labeyrie, J.-C. Duplessy, Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard–Oeschger temperature oscillations (60–10 ka), *Quat. Sci. Rev.* 21 (2002) 1153–1165.
- [6] A. Ganopolsky, S. Rahmstorf, Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature* 409 (2001) 153–158.
- [7] D. Genty, D. Blamart, R. Ouahdi, M. Gilmour, A. Baker, J. Jouzel, S. Van-Exter, Precise timing of Dansgaard–Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature* 421 (2003) 833–837.
- [8] C. Goujon, J.-M. Barnola, C. Ritz, Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) D24.
- [9] A.M. Grachev, J.P. Severinghaus, Determining the thermal diffusion factor for  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  in air to aid paleoreconstruction of abrupt climate change, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 4636–4642.
- [10] A.M. Grachev, J.P. Severinghaus, Laboratory determination of thermal diffusion constants for  $^{29}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$  in air at temperature from –60 to 0 °C for reconstruction of magnitudes of abrupt climatic changes using the ice-core fossil-air paleothermometer, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 3.
- [11] G. Hoffmann, J. Jouzel, S. Johnsen, Deuterium excess records from central Greenland over the last millenium: hints of a North Atlantic signal during the Little Ice Age, *J. Geophys. Res.* 106 (D13) (2001) 14256–14274.
- [12] G. Krinner, C. Genthon, J. Jouzel, GCM analysis of local influences on ice core d signals, *Geophys. Res. Lett.* 24 (22) (1997) 2825–2828.
- [13] A. Landais, N. Caillon, J.P. Severinghaus, J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température : méthode et limites, Notes des Activités Instrumentales de l'IPSL, Note n°39, novembre 2003.
- [14] C. Lang, M. Leuenberger, J. Schwander, S. Johnsen, 16 °C rapid temperature variation in central Greenland 70 000 years ago, *Science* 286 (1999) 934–937.
- [15] J.R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature* 399 (1999) 429–436.
- [16] J. Schwander, T. Sowers, J.-M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, B. Malaizé, Age scale of the air in the summit ice: implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.* 102 (D16) (1997) 19483–19493.

- [17] J.P. Severinghaus, J. Brook, Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science* 286 (1999) 930–934.
- [18] J.P. Severinghaus, T. Sowers, E. Brook, R. Alley, M. Bender, Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature* 391 (1998) 141–146.
- [19] J.P. Severinghaus, A. Grachev, M. Battle, Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2 (2001), paper No. 2000GC000146.
- [20] T.A. Sowers, M.L. Bender, D. Raynaud, Elemental and isotopic composition of occluded O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polar ice, *J. Geophys. Res.* 94 (D4) (1989) 5137–5150.
- [21] T. Staudacher, C. Allègre, Terrestrial xenology, *Earth Planet. Sci. Lett.* 60 (1982) 389–406.
- [22] G. Wagner, C. Laj, J. Beer, C. Kissel, R. Muscheler, J. Masarik, H.-A. Synal, Reconstruction of the paleoaccumulation rate of central Greenland during the last 75 kyr using the cosmogenic radionuclides <sup>36</sup>Cl and <sup>10</sup>Be and geomagnetic field intensity data, *Earth Planet. Sci. Lett.* 193 (2001) 515–521.

**A continuous record of temperature evolution over a whole sequence of Dansgaard-Oeschger during Marine Isotopic Stage 4 (76 to 62 kyr BP).**

A. Landais<sup>1</sup>, J.M. Barnola<sup>2</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, J. Chappellaz<sup>2</sup>, N. Caillon<sup>1</sup>, C. Huber<sup>3</sup>, M. Leuenberger<sup>3</sup> and S. Johnsen<sup>4</sup>.

1 - IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur -Yvette, France.

2 - LGGE, CNRS, 53 Rue Molière, 38 402 St Martin d'Herès, France

3 - Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

4 - Department of Geophysics, Juliane Maries Vej 30, University of Copenhagen, DK-2100, Copenhagen, Denmark

Soumis à Geophysical Research Letters le 5 Août 2004.

**Our knowledge of the temperature evolution over Dansgaard-Oeschger events (DO events) in Greenland is currently restricted to the amplitude of some rapid warmings. We present here a joint method to infer a continuous temperature record over the period 76 to 62 kyr BP, encompassing a sequence of three DO events (18, 19 and 20). On the new NorthGRIP ice core, we combine two paleothermometry method based (i) on the isotopic measurements of gases and (ii) on the joint analysis of  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ , allowing us to reconstruct both their amplitude and shape. Our temperature scenario is significantly more instable than the ice  $\delta^{18}O$  record but agrees with predicted high latitude temperature evolution from a simple Binge-Purge conceptual model. The high amplitude of temperature changes (16°C for DO event 19) suggests that strong atmospheric feedbacks amplify the northern Atlantic temperature answer to the thermohaline circulation variations.**

The last glacial cycle was characterized by millennial scale climate fluctuations well described in the North Atlantic region through numerous marine and continental records<sup>1,2,3,4</sup>. The GRIP and GISP2 Summit ice cores<sup>5,6</sup> and the newly drilled NorthGRIP<sup>7</sup> ice core located 300 km north exhibit 25 rapid Dansgaard-Oeschger events (DO) during the last glacial period. They are characterized by rapid, e.g. in less than 100 years, and large, up to 16°C<sup>8</sup> warmings over Greenland.

Ice cores have already provided a wealth of information on DO events in Greenland through the water isotopes for temperature changes, chemical records for atmospheric circulation and analysis of air bubbles for changes in greenhouse gases<sup>9,10,11</sup> (CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O). However, temperature reconstruction from water isotopes suffers from large biases mainly due to the seasonality of the precipitation and changes in the oceanic source of Greenland snow<sup>12,13,14,15,16</sup>. Whereas the latter can be estimated from the combined measurement of  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  through the deuterium excess parameter ( $d = \delta D - 8 * \delta^{18}O$ ), we need additional information to account for the influence of seasonality. One elegant way to overcome this difficulty is to use the isotopic composition of the air trapped in ice, a method based on the thermal diffusion of gases (nitrogen and argon), up to now applied to estimate the amplitude of rapid temperature increases<sup>8,17,18,19</sup>. This confirms that the conventional use of water isotopes based on the spatial slope  $\alpha_s$  (i.e the  $\Delta\delta^{18}O_{ice}/\text{temperature}$  slope calculated from present-day surface data) underestimates Greenland temperature change. The temporal slope  $\alpha_t = \Delta\delta^{18}O_{ice}/\Delta T$  (at a given site between two different climates) is lower than  $\alpha_s$  by up to a

factor of 2. We have recently refined this approach, using a powerful firnification and heat diffusion model<sup>20</sup> to quantify the temperature increases associated with large DO event 12<sup>21</sup>. We again point out to such underestimation of Greenland temperature changes.

Here, we go beyond the simple quantification of the temperature increase at the beginning of a DO event, using a very detailed set of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements over a sequence of three DO events (18, 19 and 20). It enables us to bring strong constraints on the complete scenario of temperature evolution over this period (76 to 62 kyr BP roughly corresponding to Marine Isotope Stage 4) with rapid ice sheet growth (half the interglacial / last glacial maximum change<sup>22,23</sup>) and significant general cooling. We have also measured a continuous deuterium profile in the ice which combined with the existing  $\delta^{18}\text{O}$  record allows to correct for the source temperature effects<sup>15,24,25</sup>. For the first time, this comprehensive study allows precise estimation of the temperature change over a sequence of DO events (which, in Greenland, is not possible from water isotopes alone).

The  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  profiles (Figure 1) show a sharp peak corresponding to each warming. As a result of the instantaneous temperature gradient in the firn, the thermal fractionation drives the heaviest isotopes towards its coldest end<sup>17</sup>. Part of the signal is also due to the gravitational fractionation that varies largely during the warming phase of a DO event because of the simultaneous changes of temperature and accumulation rate. Instead, the combined use of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  enables to identify separately the thermal and gravitational signals, the temperature gradient in the firn being simply proportional to the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar}/4$ <sup>18,21</sup>. We then use a firnification model accounting for the diffusion of heat in the firn and in the underlying ice sheet<sup>20</sup> to estimate the surface temperature change without a-priori on the shape of the temperature fluctuations<sup>21</sup>.

The deuterium-excess profile shows a strong antiphase with  $\delta^{18}\text{O}$ . We follow Johnsen et al.<sup>26</sup> in interpreting this feature as reflecting a significant warming of the oceanic source region for NorthGRIP precipitation during the cold phase of a DO event, probably induced by a southward displacement of this evaporative region. To reconstruct a temperature scenario over Greenland from  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of ice, we have inverted a Rayleigh-type isotopic model<sup>27</sup> as currently done for interpreting co-isotopic profiles both from Greenland<sup>15,16</sup> and Antarctica<sup>24,25</sup>. Site and source temperatures,  $T_{\text{site}}$  and  $T_{\text{source}}$ , are estimated from combined  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  measurements<sup>note1</sup>.

We have recently shown that the amplitude of the temperature change can be inferred from  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  independently of the accumulation rate and of the duration of the event itself<sup>21</sup>.

Following this approach, temperature changes are estimated to be of 11°C, both for DO 18 and DO 20, and of 16°C for DO19 ( $\sigma = \pm 2,5^\circ\text{C}$ ). This latter estimate is consistent with that derived for the same event at GRIP using  $\delta^{15}\text{N}$  profile alone<sup>8</sup>. The corresponding  $\alpha_t$  (expressed in ‰/°C) are of 0.3, 0.4 and 0.5 for DO 18, 19 and 20 respectively, well below  $\alpha_s$  (present-day value of 0.67<sup>28</sup>) in agreement with previous estimates<sup>8,18,19,20,21,29,30</sup> and likely due to precipitation seasonality<sup>12,13</sup>. Interestingly, the decrease of  $\alpha_t$  with time parallels the observed sea-level decrease during Marine Isotope stage 4 (74 to 59 kyr BP), suggesting a link between precipitation seasonality and the build-up of the Laurentide and Fennoscandian ice sheets with an associated southward deviation of the winter storm tracks and a drastic decrease of winter snowfall in central Greenland.

Previous studies<sup>8,18,19,20,21,29</sup> have restricted their analysis to the warming phase of DO events whereas our new study extends the temperature reconstruction to a whole sequence of three DO events. In addition to the amplitude of the rapid warming, we show, for the first time, that the complete temperature scenario can be reconstructed through the combined use of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ ,  $\Delta\text{depth}$  (the depth difference between the warming recorded in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and in the  $\delta^{15}\text{N}$ ) and  $\delta^{15}\text{N}^{\text{note2}}$ . The use of a constant  $\alpha_t$  (for a given DO event) does not enable a correct representation of the  $\delta^{15}\text{N}$  profile for DO 19 and 20 (Figure 2). Moreover, our deuterium excess data suggest large reorganisations of the hydrological cycle between the cold and warm phases (Figure 1). In order to better reproduce the measured  $\delta^{15}\text{N}$  profile, we then assume that  $\alpha_t$  varies with time, i.e. that the temperature is no longer linearly related to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , keeping the constraint on the amplitude of the rapid warmings imposed by  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  values (11, 16 and 11°C for DO events 18, 19 and 20). Numerous sensitivity experiments were performed modifying step by step the initial temperature scenario deduced from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . The best fit (Figure 2) corresponds to a minimal area between modelled and measured  $\delta^{15}\text{N}$  profiles.

The shape of the gas derived temperature record differs from the one inferred from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  assuming a constant  $\alpha_t$ . We illustrate this point on DO event 19 where more detailed  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements were performed. Whereas the cold and long phase (1500 yr) preceding the rapid DO warming is flat from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (Figure 3), the “true” gas temperature depicts a cold dip lasting ~300 yr (I) followed by a 5°C temperature increase in ~1000 yr (II) and a last cooling (1°C in ~200 years, III). The main rapid 16°C warming (~ 100 yr) is followed by a short maximum (IV lasting only 200 yr) and then by a cooling much more rapid than suggested by  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ .

This shape well agrees with that independently derived from combined  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  data (Figure 2), including the temperature increase in two main steps, I and II (but not the small intervening cooling, III) and the shortness of the temperature maximum (IV). A similar relatively small amplitude for the event 19a is also obtained. However, our water isotope interpretation which allows correcting for  $T_{\text{source}}$  changes fails in reproducing changes inferred from the  $\delta^{15}N_{\text{excess}}$  probably because this approach does not account for changes in seasonality. As others<sup>12,13,14,15,16</sup>, we conclude that both changes precipitation origin and seasonality should be taken into account when interpreting Greenland water isotope data. In addition, we point out that not only the amplitude but also the shape of the temperature changes can be affected.

Our reconstructed temperature scenario provides for the first time a quantitative view of a DO event sequence over Greenland. The DO cold phase is viewed as a decreased northward heat transport by the ocean, associated with a weakened thermohaline circulation (THC) driven by the discharge of icebergs from the Laurentide or the Fennoscandian ice sheet<sup>2,31,32</sup>. The short cold maximum (I) lasting ~300 years should thus correspond to the duration of the associated discharge<sup>32</sup> (in agreement with modeling estimate<sup>33</sup>). The following slow warming (~1000 years, II) suggests that no large changes in the THC and in the atmospheric circulation occurred at that time. As suggested by Bond et al.<sup>1</sup>, the fresh water input is possibly reduced during this period due to the landward retreat of the ice sheet after the iceberg discharge<sup>34</sup>. It leads, after 1000 years, to a restart of the THC and associated atmospheric feedbacks that bring the accumulated heat in low latitudes towards northern Atlantic and are at the origin of the large and rapid warming (16°C in ~100 years). After this heat input (the temperature maximum lasts ~500 years), this transient state slowly relaxes back to cooler values.

This reconstructed Greenland temperature scenario essentially follows the high latitude temperature evolution predicted by simple models<sup>35</sup>. However, the sharp cooling of 1°C in 200 years preceding the main temperature increase is missing in the different modelling approaches<sup>31,35</sup>. This cooling should reflect an instability in the THC “off mode” or a triggering for the restart through sea-ice formation.

The THC switching between “off” and “on” modes satisfyingly explains the shape of our inferred Greenland temperature changes. It is however not sufficient to account for its large amplitude (16°C). Studies performed with coupled climate model of intermediate complexity with a crude representation of the atmosphere<sup>31</sup> suggests that the switching on of the THC explains no more than a 8°C warming over Greenland. We therefore conclude that



strong atmospheric feedbacks such as displacement of storm tracks or cyclogenesis extent or between cold and warm phases, must have occurred in association with these THC changes.

*Note1: In order to evaluate quantitatively the sensitivities of  $\delta^{18}O_{ice}$  and  $d$  to  $T_{site}$  and  $T_{source}$ , we have tuned the parameters of a Mixed Cloud Isotopic Model<sup>27</sup> to fit NorthGRIP mean modern  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  values. This model was then run for varying site and source conditions including  $T_{source}$ , wind speed, relative humidity and sea-water isotopic composition  $\delta^{18}O_{sw}$ . A multiple linear regression analysis was then performed over a large range of  $T_{site}$  ( $-60^{\circ}C$  to  $-30^{\circ}C$ ) and  $T_{source}$  ( $10^{\circ}$  to  $25^{\circ}C$ ), leading to the following relationships:*

$$\Delta\delta^{18}O = 0.88 \Delta T_{site} - 0.58 \Delta T_{source} + 0.9 \Delta\delta^{18}O_{sw}$$

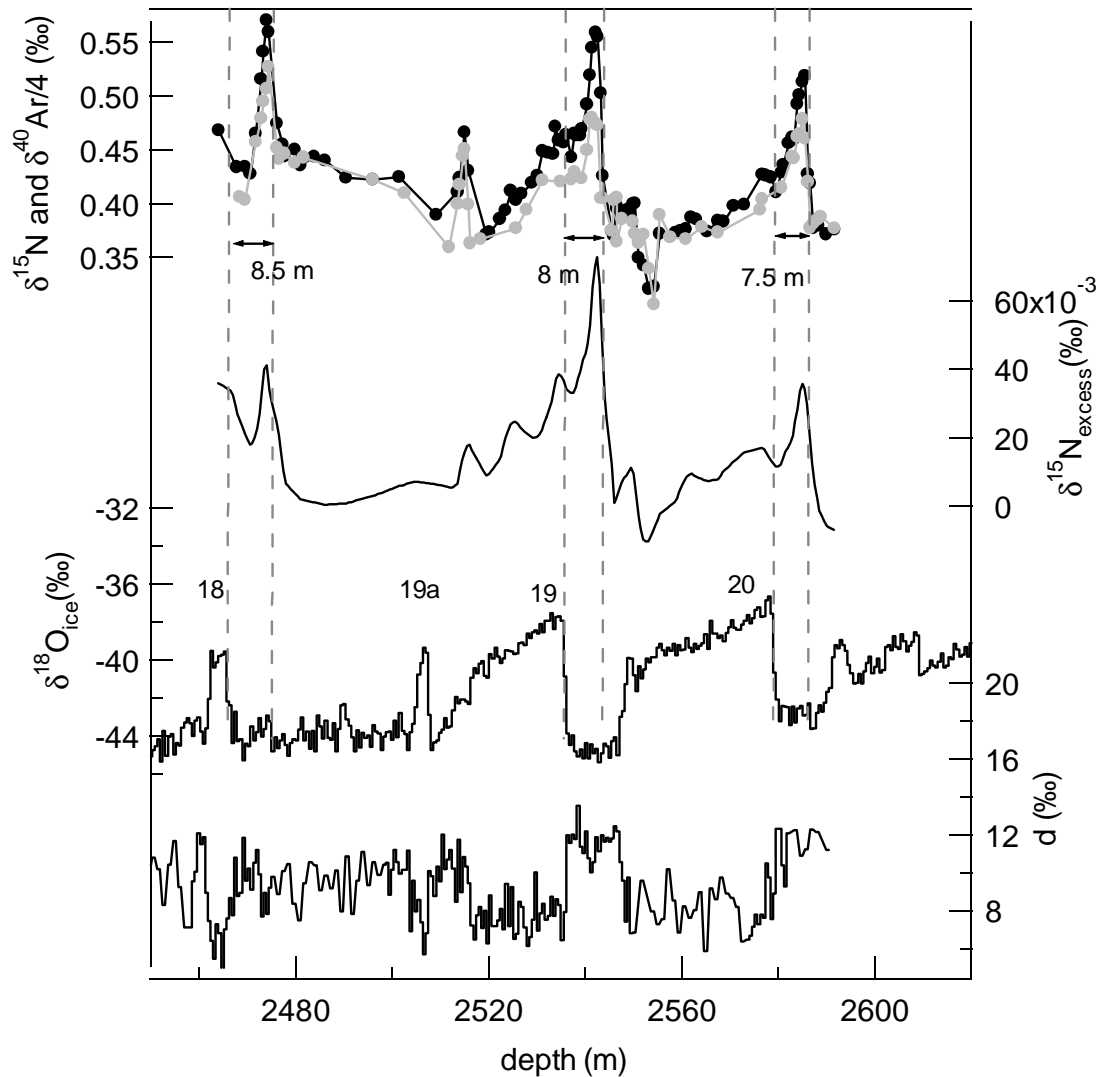
$$\Delta d = -0.16 T_{site} + 0.74 \Delta T_{source} - 1.9 \Delta\delta^{18}O_{sw}$$

*( $\Delta$  designs anomalies from modern conditions. The analysis showed that the influence of the relative humidity and of the wind speed can be neglected given other sources of uncertainties). The relationships (1) and (2) allow to calculate  $T_{site}$  and  $T_{source}$ , expressed as a function of  $\delta^{18}O_{corr}$  and of  $d_{corr}$  which include the term linked with the oceanic composition change. We take the  $\delta^{18}O_{sw}$  for the global ocean<sup>23</sup>. We aware that taking the global oceanic composition to correct for the  $\delta^{18}O$  of the water source could result in some bias but the locations of the evaporative regions are not defined. We use then the following expression for the local temperature reconstruction:*

$$\Delta T_{site} = 1.32 \Delta\delta^{18}O_{corr} + 1.04 \Delta d_{corr}$$

*Note2: The rapid temperature changes affect the  $\delta^{15}N$  as well as the  $\delta^{15}N_{excess}$ . The  $\delta^{15}N_{excess}$  variations give the amplitude of the biggest rapid temperature changes without constraints from the duration of the warming and the accumulation rate<sup>21</sup>. When the  $\delta^{15}N_{excess}$  variations are smoother (i.e. when the temperature changes are slower), the temperature scenario should preferentially be inferred through the  $\delta^{15}N$  since (i) the analytical uncertainty is too high on  $\delta^{15}N_{excess}$  and (ii) the  $\delta^{15}N$  gravitational signal<sup>17</sup> brings some additional information on slow temperature change ( $\delta^{15}N_{grav} = \Delta mgz/RT$ ,  $\Delta m$  being the mass difference between both isotopes,  $g$  the gravity field on the Earth,  $R$  the gas constant,  $z$  the firn diffusive depth and  $T$  the mean firn temperature). However, the influence of accumulation rate on  $z$  and then on  $\delta^{15}N$  can no more be neglected for slow temperature changes. Sensitivity experiments were performed that show that the accumulation rate and thinning function affect as well the modelled  $\Delta depth$ . As a consequence, the accumulation rate and the temperature can be constrained through  $\delta^{15}N$  profile.*

*The mean temperature is the first order effect to influence the  $\delta^{15}N$ : a 0.05‰ change in  $\delta^{15}N$  can be inferred by a 3.5°C change in the absolute temperature or a 40% change in the accumulation rate. The accumulation rate has a larger significant influence on  $\Delta\text{depth}$ : assuming no change in the thinning function, a 15% change in accumulation rate results in a 30% change in  $\Delta\text{depth}$  while the absolute temperature changes the  $\Delta\text{depth}$  by 15% for a 6°C change. The dating ss05 was developed independently for NorthGRIP following the dating methodology applied for GRIP<sup>36,37,38</sup>. It enables us to reproduce the correct  $\Delta\text{depth}$  and agrees with the absolute dating with speleothems<sup>4,39</sup>. Using this NorthGRIP dating, we modified step by step the surface temperature scenario deduced from the  $\delta^{18}O_{\text{ice}}$  with additional rapid temperature changes when  $\delta^{15}N_{\text{excess}}$  variations were recorded and slow temperature changes when the  $\delta^{15}N_{\text{excess}}$  profile was flat to reproduce the measured  $\delta^{15}N$  profile (note that the  $\delta^{15}N_{\text{excess}}$  profile should be reproduced too but the associated analytical uncertainty is too high to keep it as a strong constraint). The best fit is obtained when minimizing the area between modelled and measured  $\delta^{15}N$  profiles. The surface temperature scenario has to respect the 11, 16 and 11°C rapid warmings for DO 18, 19 and 20.*



*Figure 1 :*

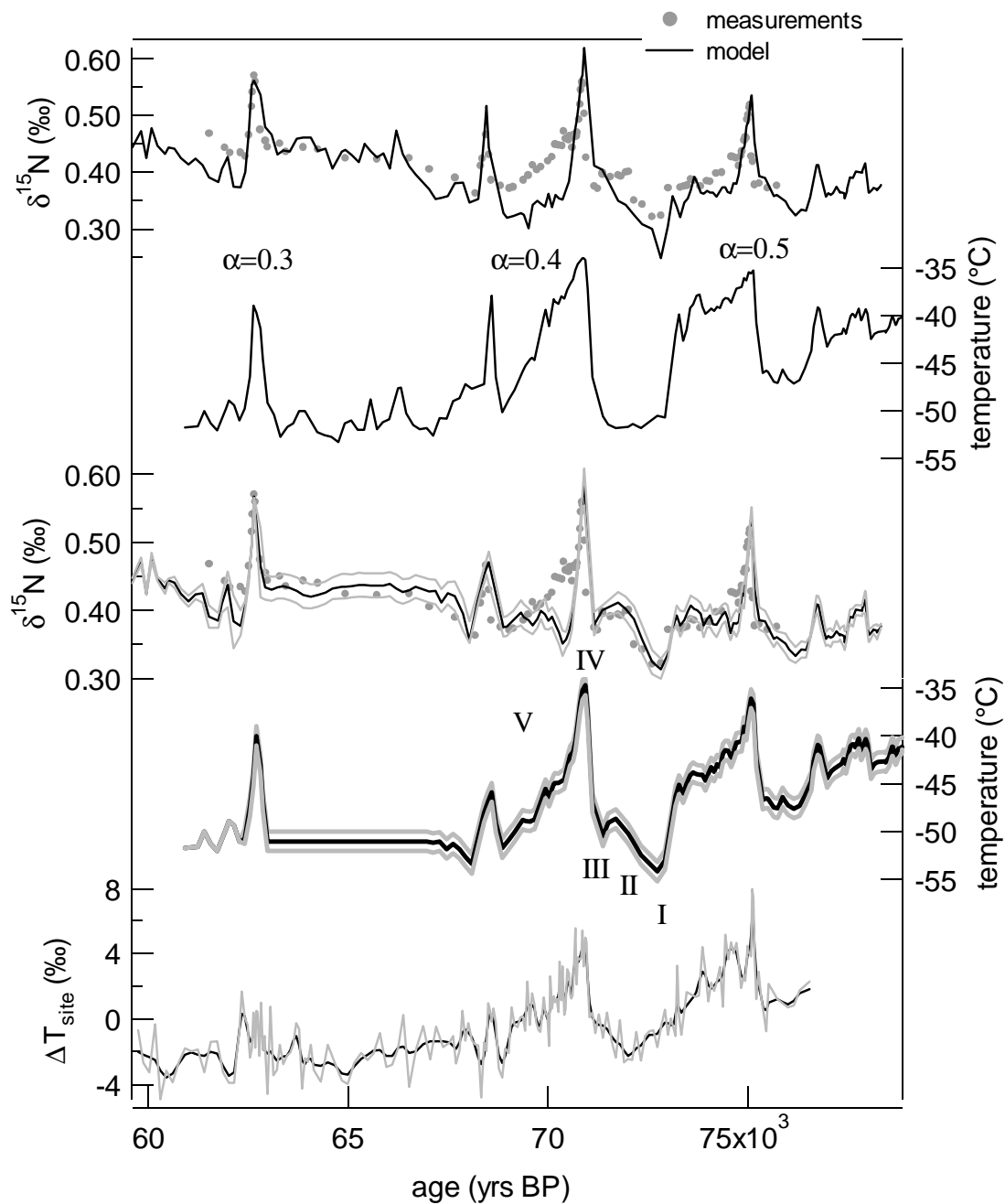
*First panel:*  $\delta^{15}\text{N}$  (black) and  $\delta^{40}\text{Ar}$  (grey) measurements performed on the DO events 18, 19 and 20. The analytical uncertainty is 0,006‰ for  $\delta^{15}\text{N}$  and 0,025‰ for  $\delta^{40}\text{Ar}$ .

*Second panel:* Evolution of the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  smoothed over 4 points.

*Third panel:*  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$

*Fourth panel:* deuterium excess over the NorthGRIP sequence of DO events 18, 19 and 20.

The exact  $\Delta\text{depth}$  corresponding to the warming of each Dansgaard-Oeschger event is indicated (both side arrows).



*Figure 2: Temperature reconstructions.*

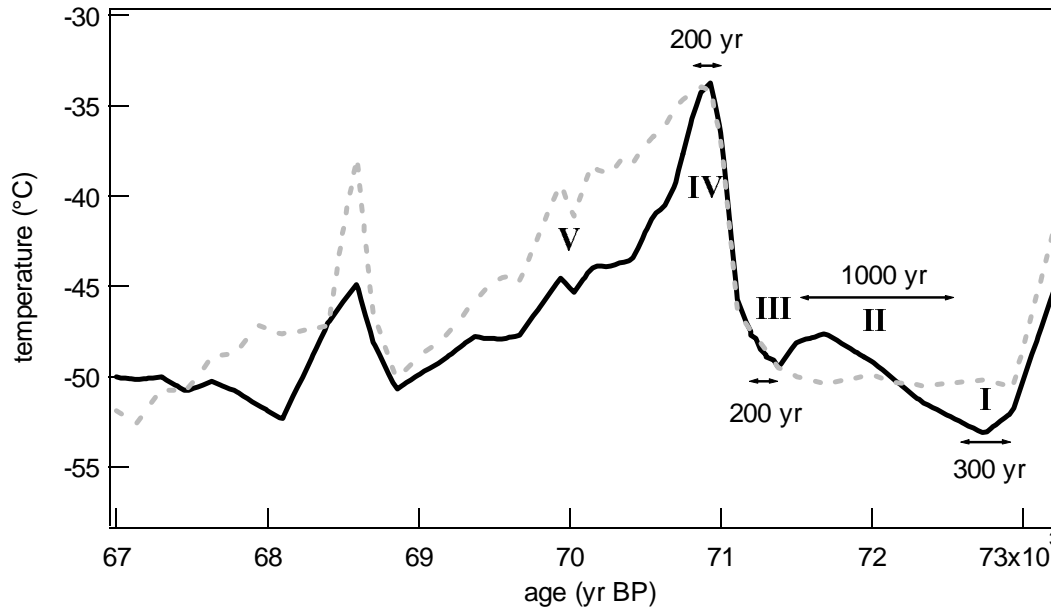
*First panel: measured  $\delta^{15}\text{N}$  compared to modelled  $\delta^{15}\text{N}$  with a temperature scenario (second panel) adjusted (i) to respect the amplitude of the temperature changes associated to the three DO events and determined by the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  profile, (ii) to best fit the  $\delta^{15}\text{N}$  profile but (iii) in assuming that for each DO event, the relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature ( $\alpha$ ) was constant.*

*Second panel:* Surface temperature scenario used as input of the Goujon et al. [2003] model to produce the  $\delta^{15}\text{N}$  profile obtained on top.

*Third panel:* measured  $\delta^{15}\text{N}$  compared to modelled  $\delta^{15}\text{N}$  with a temperature scenario (fourth panel) adjusted (i) to respect the amplitude of the temperature changes associated to the three DO events and determined by the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  profile, (ii) to best fit the  $\delta^{15}\text{N}$  profile and (iii) by removing any constraint on the relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and temperature. In light grey, the modelled  $\delta^{15}\text{N}$  were obtained with a temperature scenario  $-1^\circ\text{C}$  (highest  $\delta^{15}\text{N}$  values) or  $+1^\circ\text{C}$  (lowest  $\delta^{15}\text{N}$  values) compared to the optimal one. The agreement over phase V could not be improved by any temperature scenario. We suspect that the accumulation rate determination should be revised over this especially strong DO event.

*Fourth panel:* Surface temperature scenarios used as inputs of the Goujon et al.<sup>20</sup> model to produce the  $\delta^{15}\text{N}$  profiles obtained on top. We took a convective zone of 2 m in the model description in agreement with today firn measurements). By increasing the convective zone to 10 m, we decrease the mean temperature by  $3^\circ\text{C}$  but do not change the temperature scenario. Moreover, it leads to a 2 m shift in the  $\Delta\text{depth}$  in contradiction with our air isotopic measurements.

*Fifth panel:* Mean centred site temperature variations ( $\Delta T_{\text{site}}$ ) over the sequence of Dansgaard-Oeschger 18, 19 and 20 obtained by inversion of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , deuterium excess (in NorthGRIP) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (global ocean) profiles with sensitivity coefficients in Note 1.



*Figure 3: Focus on the gas temperature reconstruction over DO 19 (solid line) with some durations indicated for the sequence of events. The temperature scenario inferred from the  $\delta^{18}O_{ice}$  keeping the amplitude for the warming constrained from the  $\delta^{15}N_{excess}$  is shown in dotted grey line.*

References:

1. G. Bond, et al., *Nature* **365**, 143-147 (1993).
2. M. Elliot, L. Labeyrie, J.-C. Duplessy, *Quaternary Science Reviews* **21**, 1153-1165 (2002).
3. M. F. Sanchez-Goñi, F. Eynaud, J.-L. Turon, N. J. Shackleton, *Earth and Planetary Science Letters* **171**, 123-137 (1999).
4. D. Genty, et al., *Nature* **421**, 833-837 (2003).
5. W. Dansgaard, et al., *Nature* **364**, 218-220 (1993).
6. P. M. Grootes, M. Stuiver, J. W. C. White, S. J. Johnsen, J. Jouzel, *Nature* **366**, 552 - 554 (1993).
7. NorthGRIP community members, *Nature* (in revision).
8. C. Lang, M. Leuenberger, J. Schwander, S. Johnsen, *Science* **286**, 934-937 (1999).
9. J. Chappellaz, et al., *Nature* **366**, 443-445 (1993).
10. T. Blunier, E. J. Brook, *Science* **291**, 109-112 (2001).
11. J. Flückiger, et al., *Glob. Biogeochem. Cycles* **18** (2004).

12. P. J. Fawcett, A. M. Agutsdottir, R. B. Alley, C. A. Shuman, *Paleoceanography* **12**, 23-38 (1997).
13. G. Krinner, C. Genthon, J. Jouzel, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 2825-2828 (1997).
14. E. A. Boyle, *Geophys. Res. Letters* **24**, 273-276 (1997).
15. G. Hoffmann, J. Jouzel, S. Johnsen, *Journal of Geophysical Research* **106**, 14.256-14.274 (2001).
16. V. Masson-Delmotte, et al.,  $\delta^{18}\text{O}$  in natural archives, possible influence of precipitation seasonality both at glacial interglacial and decadal time scales, E. Trans, Ed., AGU, Montreal (Jt. Assem. Suppl., 2004).
17. J. Severinghaus, T. Sowers, E. Brook, R. Alley, M. Bender, *Nature* **391**, 141-146 (1998).
18. J. P. Severinghaus, J. Brook, *Science* **286**, 930-934 (1999).
19. M. Leuenberger, C. Lang, J. Schwander, *J. Geophys. Res.* **104**, 22,163-22,170 (1999).
20. C. Goujon, J.-M. Barnola, C. Ritz, *J. Geophys. Res.* **108** (2003).
21. A. Landais, et al., *Earth and Planetary Sciences Letters* (in press).
22. N. J. Shackleton, *Quaternary Science Reviews* **6**, 183-190 (1987).
23. C. Waelbroeck, et al., *Quaternary Science Reviews* **21** (2002).
24. B. Stenni, et al., *science* **293**, 2074-2077 (2001).
25. F. Vimeux, K. M. Cuffey, J. Jouzel, *Earth and Planetary Science Letters* **203**, 829-843 (2002).
26. S. J. Johnsen, W. Dansgaard, J. W. C. White, *Tellus* **41B**, 452-468 (1989).
27. P. Ciais, J. Jouzel, *Journal of Geophysical Research* **99**, 16.793-16.803 (1994).
28. W. Dansgaard, *Tellus* **16**, 436-468 (1964).
29. J. P. Severinghaus, A. Gratchev, B. Luz, N. Caillon, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 325-343 (2003).
30. J. Jouzel, *Science* **286**, 910-911 (1999).
31. A. Ganopolski, S. Rahmstorf, *Nature* **409**, 153-158 (2001).
32. G. Bond, et al., *Science* **278**, 1257-1266 (1997).
33. D. Roche, D. Paillard, E. Cortijo, *Nature* (in revision).
34. D. R. MacAyeal, *Paleoceanography* **8**, 767-773 (1993).
35. D. Paillard, L. Labeyrie, *Nature* **372**, 162-164 (1994).

36. S. J. Johnsen, D. Dahl-Jensen, W. Dansgaard, N. S. Gundestrup, *Tellus* **47b**, 624 - 629 (1995).
37. S. J. Johnsen, et al., *J. Geophys. Res.* **102**, 26397 - 26410 (1997).
38. S. J. Johnsen, et al., *J. Quat. Sci.* **16(4)**, 299-307 (2001).
39. Y. J. Wang, et al., *Science* **294**, 2345-2348 (2001).





## CHAPITRE V

### L'enregistrement du dernier interglaciaire au Groenland

#### 1) Introduction.

Le chapitre précédent était consacré à la variabilité climatique rapide en période glaciaire au Groenland. Cette étude est motivée par la compréhension des mécanismes et causes associés aux événements rapides. Dans ce cadre, il importe de savoir si la variabilité climatique rapide est caractéristique des périodes glaciaires ou si elle a existé dans des périodes interglaciaires comparables à l'Holocène. Depuis 10 000 ans, seul un événement de refroidissement rapide de quelques degrés (3 à 7°C au Groenland d'après les isotopes de l'air [Leuenberger et al., 1999 ; Kobashi et al., 2003]) a interrompu notre période interglaciaire, il y a 8200 ans. Qu'en est-il des périodes interglaciaires précédentes ?

Les enregistrements climatiques des périodes interglaciaires précédentes ont une faible résolution temporelle. L'intérêt d'utiliser les carottes de glace est d'en produire un enregistrement continu et détaillé. Comme pour la dernière période glaciaire et l'événement à 8200 ans, l'enregistrement du dernier interglaciaire au Groenland est d'un grand intérêt car la variabilité climatique rapide liée aux variations de circulation thermohaline est surtout visible en Atlantique Nord. La carotte de glace européenne de GRIP, située au sommet de la calotte Groenlandaise présente un profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  susceptible de couvrir la dernière période interglaciaire. L'interprétation directe de ce profil suggérerait que cette période avait connu un climat aussi instable que la dernière période glaciaire [GRIP project members, 1993]. Cette interprétation a été ensuite remise en question à cause de problèmes glaciologiques à proximité du socle rocheux. Quelle interprétation faut-il retenir pour le fond de la carotte de GRIP ? Si le mélange de glace près du socle rocheux est effectif, n'est-il pas néanmoins possible d'utiliser cette carotte pour décrire le climat du dernier interglaciaire au Groenland ?

Si la question de la variabilité climatique rapide pendant le dernier interglaciaire au Groenland ne peut pas être complètement résolue grâce à la carotte de GRIP, il reste que cette carotte permet d'obtenir des informations climatiques uniques. Les différents indicateurs paléoclimatiques suggèrent que cette période était plus chaude et associée à un niveau des mers plus haut que l'actuel. La température était-elle aussi plus chaude sur le Groenland ? De plus, pour expliquer la différence de niveau marin, la taille des calottes lors du dernier interglaciaire est nécessairement inférieure à l'actuelle. Il est légitime d'imaginer une fonte au moins partielle du Groenland associée au réchauffement. Les données obtenues sur le fond de

la carotte de GRIP peuvent nous renseigner sur l'extension de la glace au Groenland pendant le dernier interglaciaire.

Dans une première partie, nous allons revenir sur la définition du dernier interglaciaire à adopter à partir des différentes archives climatiques, dont les carottes de glace. Ensuite, nous présenterons les questions soulevées par l'enregistrement du dernier interglaciaire sur la carotte de GRIP. A partir d'un premier article paru dans *Journal of Geophysical Research*, nous mettrons en évidence le mélange à petite échelle de la glace dans le fond de la carotte de GRIP rendant impossible l'interprétation directe du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à des fins de paléoclimatologie. Pour aller plus loin, nous présenterons, à travers un deuxième article paru dans la même revue, l'utilisation conjointe du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et du méthane piégé dans la glace, comme traceurs globaux, pour reconstruire une séquence discontinue du dernier interglaciaire au Groenland. A partir d'une telle reconstruction, nous discuterons quelques tendances sur l'évolution climatique et glaciologique du Groenland pendant le dernier interglaciaire.

## 2) Une définition du dernier interglaciaire ?

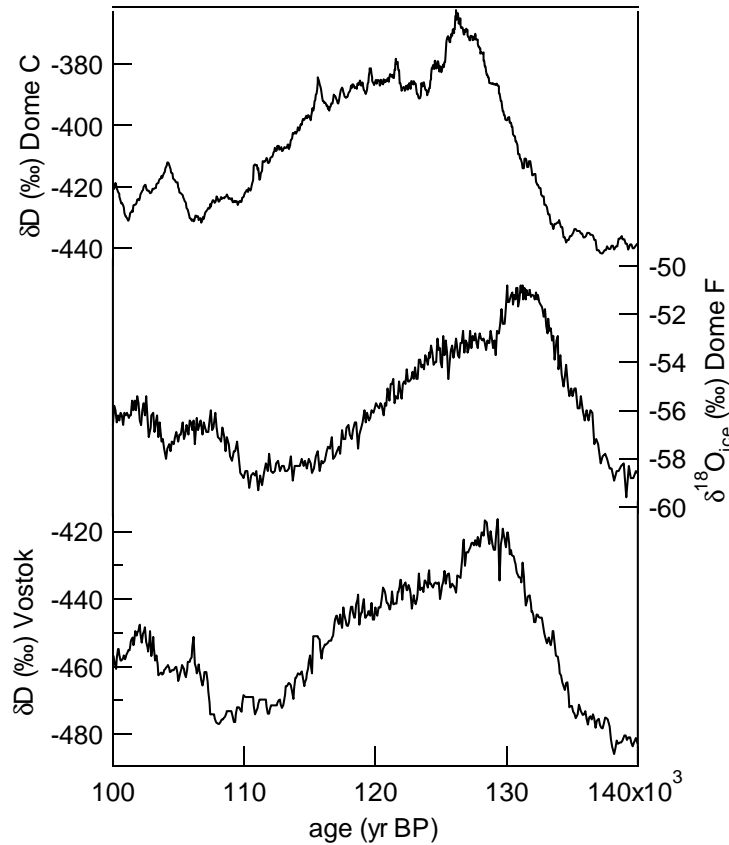
La compréhension de la période interglaciaire que nous traversons et l'estimation de sa durée sont basées sur la connaissance des interglaciaires précédents. Les paramètres orbitaux de la terre indiquent que notre interglaciaire est caractérisé par une faible variation de l'insolation qui va se prolonger dans les 25 000 ans à venir. Cette situation est exceptionnelle. Du point de vue des variations de l'insolation, le meilleur analogue pour notre interglaciaire est celui qui s'est déroulé il y a plus de 400 000 ans et qui a duré plus de 20 000 ans (Marine Isotopic Stage 11) [Berger et Loutre, 2002 ; Raynaud et al., 2003 ; Mc Manus et al., 2003]. Cependant, le manque actuel de données paléoenvironnementales rend l'étude du dernier interglaciaire (Marine Isotope Stage 5e) primordiale car plus facilement accessible.

D'après les enregistrements marins, le dernier interglaciaire est défini comme une période de niveau marin relativement haut dans les sédiments marins et daté de 130 000 à 116 000 ans avant l'actuel [Imbrie et al., 1984 ; Martinson et al., 1987 ; Shackleton et al. 2002]. Cette définition du dernier interglaciaire sur la base du niveau marin n'est pas universelle. En effet, les enregistrements continentaux, en particulier polliniques, définissent la période interglaciaire en Europe par une forte présence de forêt (en opposition à la steppe) sous le terme Eémien qui n'a pas toujours la même durée. En Allemagne (Bispingen, [Müller, 1974]) et aux Pays-Bas où le nom Eémien a été originellement utilisé [Zagwijn, 1983 ; van Leeuwen et al., 2000], l'Eémien dure 11 000 ans. La présence de pollens représentatifs d'un

peuplement essentiellement par les arbres en Europe du Sud (incluant la France) indique un Eémien plus long de -126 000 à -107 000 ans [Sanchez-Goni et al., 1999 ; Kukla et al., 2002 ; de Beaulieu et Reille, 1992 ; Shackelton et al., 2002 ; Tzedakis et al., 2003]. Pour éviter toute confusion, nous utiliserons par la suite le terme dernier interglaciaire pour désigner le maximum de niveau marin qui est un indicateur des glaciations, c'est à dire le stade 5e.

Une synthèse du dernier interglaciaire est présentée par Kukla et al. [2002]. Il se caractérise par un niveau de la mer sans doute plus haut que l'actuel (de 0 à 13 mètres selon les estimations et un maximum à -125 000 ans [Muhs et al., 2002]). D'après des études de modélisation basées sur le profil de température à GISP2, Cuffey et Marshall [2000] suggèrent que la calotte de glace était très réduite pendant le dernier interglaciaire ce qui permet d'expliquer une différence de niveau marin global de 4 à 5,5 m (le reste étant expliqué par une fonte de la calotte en Antarctique de l'ouest). De plus, les températures aux hautes latitudes y étaient plus élevées que maintenant de quelques degrés dans la première partie du stade 5e. A partir de -125 000 ans, il semble que les hautes latitudes de l'Atlantique se refroidissent lentement pendant que les basses latitudes se réchauffent créant une augmentation du gradient de température entre basses et hautes latitudes en accord avec une diminution de l'obliquité [Cortijo et al., 1999]. Enfin, sous nos latitudes, la végétation du dernier interglaciaire se caractérise par une forêt mixte de tempérés poussant dans un climat relativement homogène.

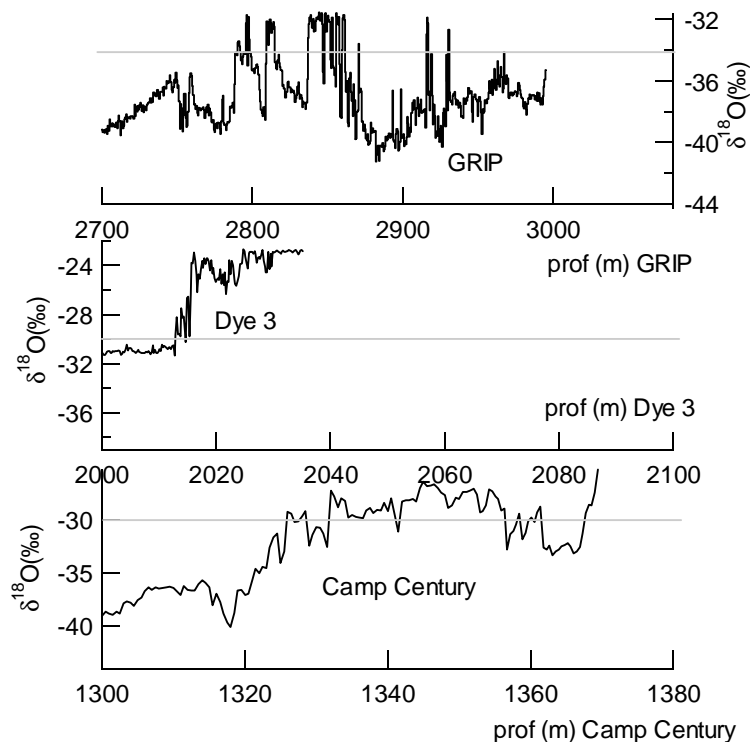
### **3) Le stade 5e enregistré dans les carottes de glace**



*Figure 5.1 : Profils isotopiques de Dôme C, Dôme F et Vostok sur le dernier interglaciaire sur leurs échelles de temps respectives [Dome C community members, 2004 ; Watanabe et al., 2003 ; Petit et al., 1999].*

Les carottes antarctiques de Vostok [Petit et al., 1999], Dome F [Watanabe et al., 2003] et Dôme C [community members, 2004] contiennent la séquence complète du dernier interglaciaire pour la reconstruction de la température locale (Figure 5.1) et pour Vostok des teneurs en gaz à effet de serre. Les problèmes de datation (Figure 5.1) ne permettent pas d'attribuer une durée fiable à la période où la température locale (reliée à la teneur isotopique de la glace) est comparable à la température actuelle. Cependant, la tendance décrite par le dernier interglaciaire en Antarctique de l'Est est la même pour les trois enregistrements : à un optimum précoce succède une diminution progressive de la teneur isotopique de la glace suggérant un refroidissement. L'analyse de l'air piégé dans la glace à Vostok montre que des niveaux relativement hauts de dioxyde de carbone (plus hauts que pendant la période préindustrielle de l'Holocène) ont persisté jusqu'à -114 000 ans, bien après la baisse de température. Cuffey et Vimeux [2001] suggèrent néanmoins que l'influence de la température des régions source biaise l'interprétation du  $\delta D$  en terme de température locale à Vostok. En corrigeant la température locale de ce biais via l'excès en deutérium, ils montrent que l'optimum de température est moins marqué au début du dernier interglaciaire. Le stade 5e se

décrit plutôt comme un plateau avec une température élevée mais la diminution de température a lieu malgré tout 3000 à 4000 ans avant la diminution de CO<sub>2</sub>.



*Figure 5.2 : Enregistrement du dernier interglaciaire dans quelques carottes du Groenland (GRIP, Dye 3 et Camp Century). Les traits grisés indiquent le niveau pour l'Holocène en  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  pour les différents forages. A Dye 3, la glace en-dessous de 2100 m de profondeur est de la glace basale contenant de l'argile : le  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  ne peut pas être interprété pour une reconstruction de température. Pour Camp Century et GRIP, les niveaux de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  maximaux pendant le dernier interglaciaire sont supérieurs au niveau actuel suggérant un dernier interglaciaire plus chaud que l'actuel (attention aux problèmes de variations d'altitude à Camp Century).*

En ce qui concerne les glaces du Groenland, jusqu'à l'été 2003, seules 4 carottes contenaient de la glace provenant du dernier interglaciaire : Dye 3, Camp Century, GRIP et GISP 2 [Johnsen et al., 1997]. Au Groenland, l'enregistrement isotopique suggère aussi la présence de glace du dernier interglaciaire mais quelques mesures supplémentaires effectuées dans le cadre de cette thèse ont montré qu'il s'agissait de glace de regel (teneur en air très faible, valeurs de  $\delta^{15}N$  négatives). Tous ces enregistrements confirment des températures plus importantes que l'actuel via des teneurs isotopiques,  $\delta^{18}O$  de la glace, plus élevées que maintenant. Cependant, aux profondeurs correspondant au stade 5e, les enregistrements diffèrent les uns des autres (Figure 5.2) : à Camp Century, des problèmes de variations d'altitude, à Dye 3, GISP2 et GRIP, des problèmes de mélange de glace rendent ces enregistrements non adaptés pour une analyse climatique. Cependant, avant le forage de

NorthGRIP (2003), aucune autre information n'était disponible au Groenland. Il est donc nécessaire d'extraire un maximum d'informations climatiques à partir des carottes de glace disponibles.

#### **4) Le dernier interglaciaire enregistré à GRIP**

Dans la carotte de GRIP, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sur la profondeur représentant le dernier interglaciaire (MIS 5e) fluctue énormément (Figure 5.2) ce qui contraste avec l'enregistrement uniforme de l'Holocène [Grip project members, 1993]. Cette découverte a conduit dans un premier temps à décrire le dernier interglaciaire comme une période au climat très mouvementé. D'autres arguments en faveur d'un dernier interglaciaire instable viennent d'enregistrements continentaux (pollen à la Grand Pile [de Beaulieu et al., 1992] ; pollen à Bispingen [Field et al., 1994] ; spéléothèmes [Lauritzen et al. 1995]). Cependant, les archives glaciaires en Antarctiques [Petit et al., 1999], les carottes marines de l'Atlantique Nord ne montrent aucune variation notable à part un événement froid bien identifié dans l'Atlantique Nord à -122 000 ans [Cortijo et al, 1994 ; Fronval et Jansen, 1997]. De plus, le forage américain GISP2 (Greenland Ice Sheet Project 2) réalisé à la même époque que GRIP et à seulement 30 km donne un profil de  $\delta^{18}\text{O}$  très voisin sur les premiers 110 000 ans (Figure 5.3). En dessous (sur les 300 derniers mètres avant le socle rocheux), les profils sont très différents. Grootes et al. [1993] ont montré que le fond de la carotte de GISP2 était très probablement mélangé par l'observation de la stratigraphie de la glace (présence de couches inclinées). La question se pose donc de savoir si le fond de la carotte de GRIP reflète de véritables changements climatiques pendant le stade 5e ou s'il correspond à un mélange de glace alternant glace d'origine interglaciaire et glace d'origine glaciaire.

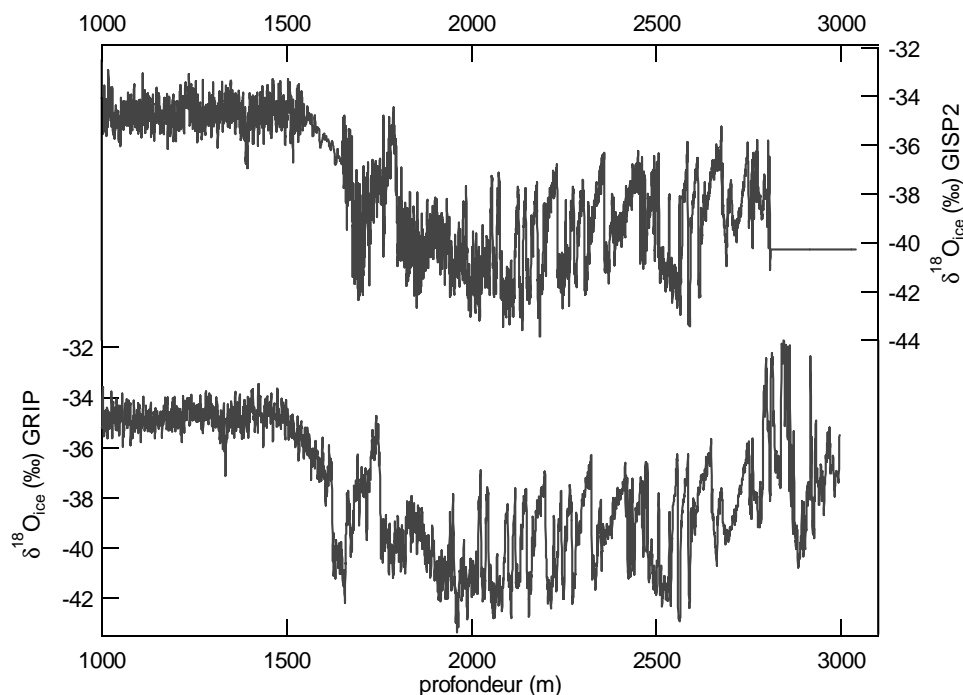


Figure 5.3 : Profils isotopiques ( $\delta^{18}O_{glace}$ ) pour les carottes voisines de GISP2 et GRIP. Les données de  $\delta^{18}O_{glace}$  pour le fond de GISP2 ne sont pas disponibles.

Depuis la publication du profil du  $\delta^{18}O_{glace}$  de GRIP en 1993, une longue réflexion a été menée sur le sujet faisant émerger de plus en plus l'hypothèse d'un climat relativement stable pendant le stade 5e et impliquant l'existence d'un mélange de glace. C'est ainsi que l'étude menée par Chappellaz et al. [1997b] à partir de l'analyse du méthane et du  $\delta^{18}O_{atm}$  de l'air piégé dans la glace apporte un argument fort en faveur du mélange de glace. Les auteurs ont effectué une trentaine de mesures de  $CH_4$  et  $\delta^{18}O_{atm}$  dans l'air piégé dans la partie profonde de la carotte de GRIP. Le méthane, lié aux variations d'émissions biogéniques dans les régions marécageuses, reflète les variations de température de l'hémisphère nord [Chappellaz et al., 1993]; son temps de résidence dans l'atmosphère est court, 10 ans, permettant d'observer des variations très rapides de méthane (une centaine de ppbv en une dizaine d'années). Les variations de  $\delta^{18}O_{atm}$  sont liées à l'extension des calottes de glace continentales et au rapport des productivités terrestres et marines; la variation du  $\delta^{18}O_{atm}$  entre période glaciaire et interglaciaire est de 1,2‰. Le temps de résidence de l'oxygène est important, 1200 à 2000 ans : il ne permet pas d'observer des variations de plus de 0,1‰ en 100 ans. Chappellaz et al., [1997] ont mesuré des variations de  $\delta^{18}O_{atm}$  sur le fond de la carotte de GRIP beaucoup plus rapides (1‰ en moins de 100 ans) ce qui est difficile à interpréter comme une variation climatique.



De plus, la superposition des profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  indique que les changements abrupts de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  ont lieu exactement à la même profondeur que les variations de  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Or, au chapitre précédent, nous avons montré sur une séquence d'événements rapides que les augmentations de méthane et de température sont synchrones. A cause du décalage d'âge ( $\Delta\text{age}$ ) entre la glace et le gaz à une même profondeur, les variations de méthane sont enregistrées plus en profondeur par rapport aux variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Le fait que les variations de méthane et de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace aient lieu aux mêmes profondeurs semble bien être le résultat d'une inclusion de glace d'origine glaciaire dans une glace d'origine interglaciaire.

En plus de cette étude, des résultats similaires ont été obtenus à partir de l'étude des cristaux [Thorsteinsson, 1996 ; Thorsteinsson et al., 1997], de la chimie [Legrand et al., 1997 ; Yiou et al, 1997] et encore une fois des gaz [Bender et al., 1994c; Souchez et al., 1995 ; Fuchs et Leuenberger, 1996] dans le fond des carottes de GRIP et de GISP2. Enfin, les résultats basées sur les analyses palynologiques indiquant une variabilité climatique rapide pendant le dernier interglaciaire ont été remis en question par Kukla et al. [1997]. En proposant une nouvelle datation de « La grande Pile », il a montré que les instabilités avaient lieu dans le stade marin 5d et non dans le 5e.

Cependant, si le mélange de glace est admis pour le fond de Dye 3 [Johnsen et al., 1997], de Vostok [Petit et al., 1999] et aussi pour le fond de GISP2 [Alley et al., 1997b], il ne l'est pas totalement sur le site de GRIP [Johnsen et al., 1997]. Six mois après le début de cette thèse, une réunion sur l'enregistrement du dernier interglaciaire à GRIP a été organisée à Berne (Mars 2002). Plusieurs arguments sont toujours favorables à une stratigraphie de la glace non perturbée à GRIP. D'une part, contrairement aux forages de Dye 3 et de Vostok, les sites de forage pour GRIP et GISP2 et Dôme C en Antarctique ont été choisis en haut d'un dôme de la calotte glaciaire. L'écoulement de la glace doit se faire de chaque côté du dôme préservant ainsi la partie centrale : elle ne doit pas recevoir de flux de glace venant d'autres parties de la calotte. Par conséquent, la stratigraphie doit être composée de couches horizontales qui se superposent parfaitement sur la verticale. En effet, les forces appliquées sur cette partie de la calotte sont des forces de compression sauf aux grandes profondeurs [Hvidberg et al, 1997] (ceci est encore plus respecté à GRIP qu'à GISP2 où la composante de compression disparaît au fond). D'autre part, des plis apparents apparaissent sur la glace du fond de GRIP à partir de 2900 m de profondeur [Dahl-Jensen et al., 1997] mais aucune observation concluante n'a été faite moins profond (à partir de 2780 m, où les enregistrements

de gaz concluent à une perturbation de la stratigraphie). Enfin, les enregistrements de chimie sur le fond de la carotte de GRIP [Steffensen et al., 1997] combinés au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  montrent clairement que certaines couches ne se répètent pas dans la stratigraphie du fond de GRIP [Johnsen et al., 1995] : leurs signatures sont uniques. Par conséquent, les processus de replis sont difficiles à identifier.

### **a. L'événement 5e1 : un argument en faveur du mélange de glace (détails dans l'article à la fin du chapitre).**

Un des principaux arguments en faveur d'une période interglaciaire climatiquement instable est la présence dans le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  du fond de GRIP d'un événement très rapide il y a 120 000 ans sur la chronologie non perturbée. L'événement 5e1 (Figure 1 de l'article) a été décrit dans [GRIP project members, 1993] comme un refroidissement d'une amplitude de  $10^\circ\text{C}$  (à partir de la relation spatiale entre isotopes de l'eau et température, [Dansgaard, 1964]) suivi du réchauffement d'une même amplitude, le tout en 70 ans. Expliquer l'événement 5e1 par une intrusion de glace d'origine glaciaire dans de la glace d'origine interglaciaire pose plusieurs problèmes. D'abord, l'observation de la stratigraphie de la glace ne montre aucune couche inclinée à la profondeur correspondant à celle de l'événement 5e1 (2797 m). Ensuite, une partie des analyses de la composition chimique ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , MSA) de la glace ne concorde pas avec une intrusion de glace d'origine glaciaire suivie d'une diffusion ordinaire dans la glace [Steffensen et al., 1997]. En effet, le profil d'ammonium présente des bosses sur les côtés de l'événement 5e1 alors qu'une intrusion de glace suivie d'une diffusion ordinaire aurait conduit à des concentrations intermédiaires (entre les niveaux de concentration au centre de l'événement et à l'extérieur) sur les côtés de l'événement 5e1. Finalement, d'autres enregistrements paléoclimatiques (glace à Camp Century [Johnsen et al., 1997], spéléothèmes [Lauritzen et al., 1995]) semblent identifier aussi ce refroidissement extrême. Ce refroidissement est d'ailleurs envisageable d'un point de vue climatique si nous nous référons au refroidissement rapide qui a eu lieu au début de notre actuel interglaciaire, il y a 8200 ans et dont l'amplitude est estimée à  $7,4^\circ\text{C}$  par Leuenberger et al. [1999].

Pour résoudre ce problème, nous avons effectué des mesures précises de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (3 à 5 cm de résolution spatiale) sur la profondeur couvrant l'événement 5e1 et au-delà (de 2796,7 à 2799 m). En effet, l'événement 5e1, s'il correspond à un refroidissement rapide, doit se refléter dans le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  à cause de l'effet de fractionnement thermique. Un refroidissement de 10 à  $20^\circ\text{C}$  (selon le choix de la relation entre isotopes de l'eau et

température, spatiale [Dansgaard, 1964] ou temporelle [Dahl-Jensen et al., 1998]) doit se traduire par un signal  $\delta^{15}\text{N}$  négatif de 0,1 à 0,2‰. Cette anomalie négative est attendue un mètre plus profond dans la carotte de GRIP que l'anomalie de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à cause du  $\Delta\text{age}$  et de la fonction d'amincissement (Figure 2 de l'article).

Les résultats (Figure 2 de l'article) ne montrent aucune anomalie négative de  $\delta^{15}\text{N}$  un mètre plus en profondeur que l'anomalie de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . En revanche, à la profondeur de l'anomalie de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , le profil  $\delta^{15}\text{N}$  montre une anomalie positive. C'est la preuve que l'événement 5e1 enregistré dans le profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  est dû à un mélange de glace. En effet, avoir les deux anomalies isotopiques à la même profondeur ne peut être que le résultat d'un mélange car une origine climatique entraîne un décalage en profondeur entre les deux anomalies. De plus, la valeur de 0,5 ‰ pour l'anomalie de  $\delta^{15}\text{N}$  est caractéristique de glace d'origine glaciaire à GRIP (signal gravitationnel uniquement). Il y a donc eu intrusion de glace d'origine glaciaire ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  bas,  $\delta^{15}\text{N}$  haut) dans de la glace d'origine interglaciaire ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  haut,  $\delta^{15}\text{N}$  bas).

Un problème développé dans la suite de cet article est la description du profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en parallèle avec ceux de la composition chimique de la glace (Figure 3 de l'article). Le profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  montre des bosses sur les côtés de l'événement 5e1, exactement comme le profil d'ammonium et à l'endroit où les profils de nitrate et de MSA présentent des caractéristiques en désaccord avec un équilibre de diffusion. Une intrusion simple de glace d'origine glaciaire conduirait a priori à un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  de 1‰ au centre de l'anomalie et 0‰ à l'extérieur. Les variations énormes de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur une échelle de profondeur si petite (0,7‰ en 10 cm) sont cependant impossibles à réconcilier avec un accident climatique.

Pour expliquer à la fois le profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et les profils de composition chimique, il faut invoquer des phénomènes de diffusion plus complexes. Pour la chimie, une diffusion d'acidité explique les différents profils. En effet, en traçant le profil d'acidité (différence entre la somme des cations et celle des anions), le signal est régulier : les bosses et les creux caractéristiques des profils d'ammonium, nitrate et MSA ont disparu (Figure 3). Cette diffusion d'acidité se fait par l'intermédiaire des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ , ceux-ci se déplaçant avec un contre-ion. Les équilibres les plus faciles à établir se font à travers les acides et les bases faibles, les contre-ions associés ( $\text{NO}_3^-$ , MSA,  $\text{F}^-$  et  $\text{NH}_4^+$ ) sont les plus faciles à déplacer.

Quant à la distribution de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , nous avons effectué un parallèle entre ces mesures et celles du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (Figure 4 de l'article) montrant une importante diminution (jusqu'à

7%) de dioxygène par rapport au diazote quand le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est important, sur les flancs de l'événement 5e1. De plus, les observations de tailles de cristaux extrapolées par les mesures de chimie (une relation linéaire peut être observée entre concentration de nitrates et tailles des cristaux) ont conclu à des petits cristaux au centre de l'anomalie et à de grands cristaux à l'extérieur. L'air est piégé sous forme de clathrates à cette profondeur et des études sur la stabilité des clathrates ont montré qu'elle dépendait des tailles des clathrates imposées par celles des cristaux. A partir de ce résultat, il est probable que les clathrates sur les flancs de l'événement 5e1, moins stables, se soient dissociés soit dans la glace soit après le forage permettant la diffusion de l'oxygène associé à un fractionnement lié à la masse.

Finalement, certaines interrogations subsistent quant à l'interprétation du profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur des échelles de profondeur aussi petites ce qui peut rendre l'interprétation de ce traceur atmosphérique difficile. Cependant, les mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont normalement effectuées sur de la glace non mélangée. Par conséquent, de telles variations sont peu susceptibles d'être observées en général sauf en cas de mauvaise conservation de la glace comme il a été indiqué au chapitre II. Malgré le profil surprenant de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , la preuve a été apportée que l'événement 5e1 n'est pas climatique et que la glace du fond de la carotte de GRIP avait une stratigraphie perturbée au moins à partir de 2796 m, c'est à dire avant que des couches inclinées ne soient clairement visibles.

### **b. La reconstruction du fond de GRIP (détails dans l'article à la fin du chapitre).**

La glace du fond de GRIP est mélangée. Cependant, nous avons tenté une reconstruction de la séquence stratigraphique à partir de l'idée de Chappellaz et al. [1997]. L'idée est l'utilisation conjointe des traceurs dans l'air piégé dans la glace:  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . En effet, le méthane et la composition isotopique de l'oxygène atmosphérique sont des traceurs globaux grâce à leurs longs temps de résidence dans l'atmosphère comparés au temps d'échange interhémisphérique. Par conséquent, leurs variations seront enregistrées simultanément dans les carottes polaires d'Antarctique et du Groenland (Figure 5.4). Pris séparément, ces traceurs ont déjà été utilisés pour obtenir une datation commune sur les derniers 100 000 ans de carottes de glace du Groenland (e.g. GISP2) et de l'Antarctique (e.g. Vostok, Byrd) [Bender et al, 1999 ; Blunier et al, 1998, 2001]. Notre étude est plus compliquée car nous ne voulons pas simplement corrélérer deux enregistrements climatiques mais reconstruire la séquence climatique enregistrée dans la carotte de GRIP pendant le MIS

5e sur une stratigraphie perturbée. C'est pourquoi, nous avons utilisé conjointement les deux traceurs pour identifier à chaque niveau de profondeur dans le fond de la carotte de GRIP un couple  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}/\text{CH}_4$ . Ce couple de données correspond à un ou plusieurs équivalents dans la carotte de Vostok, ces équivalents étant datés sur l'échelle d'âge de Vostok (GT4). Pour l'associer au couple  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}/\text{CH}_4$  de GRIP, il faut que l'équivalent à Vostok soit daté de façon non ambiguë (c'est-à-dire qu'il n'y ait qu'un équivalent à ce couple sur l'échelle d'âge de Vostok).

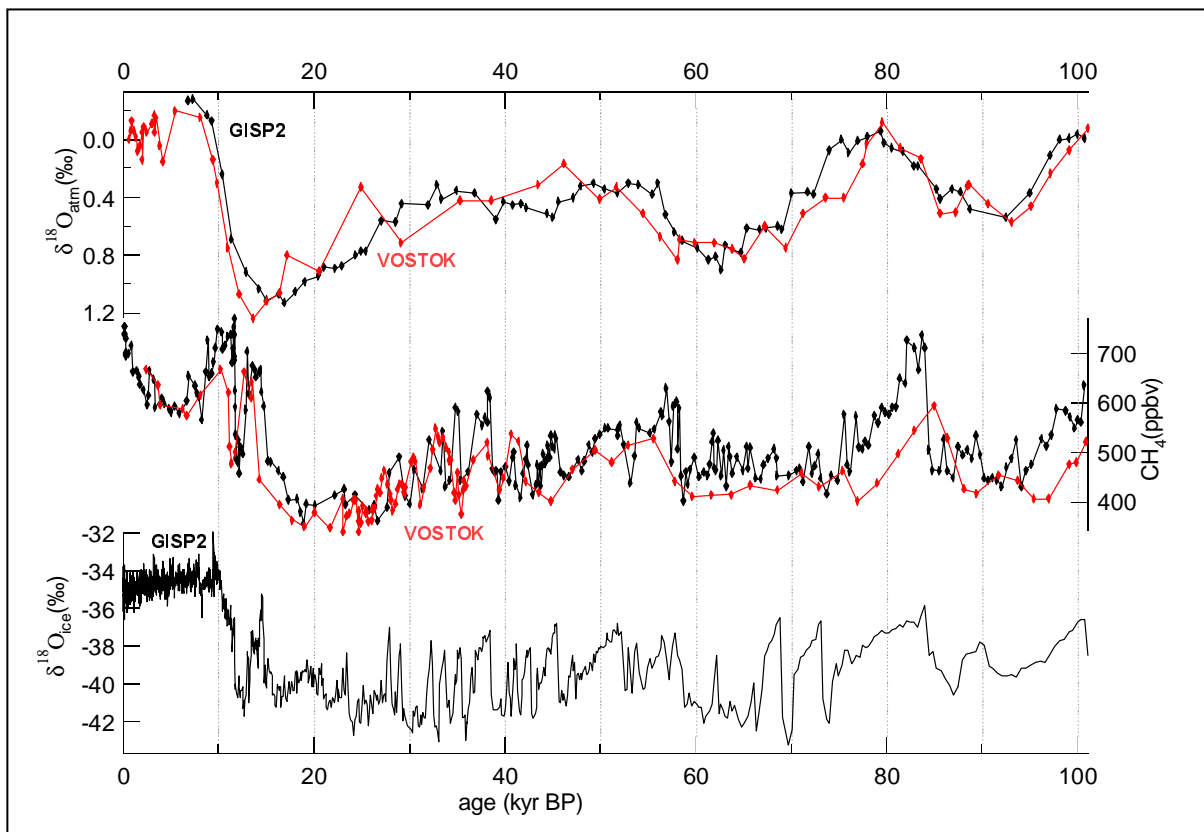


Figure 5.4 : Comparaison des profils en méthane et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  pour les carottes de GISP2 et de Vostok au cours des 100 000 dernières années. Notons que la résolution temporelle des profils est relativement faible (en particulier pour le méthane qui présente des variations rapides) pour permettre d'avoir une corrélation précise entre les enregistrements d'Antarctique et du Groenland.

Les profils  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont disponibles sur l'ensemble de la carotte de Vostok, c'est à dire sur les derniers 400 000 ans [Petit et al., 1999]. La figure 1.a de l'article présente ces profils de -90 000 à -420 000 ans. L'examen des déglaciations montre que le méthane y est en avance sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (l'oxygène a un temps de résidence plus long dans l'atmosphère). De plus, pendant les maxima d'insolation en période froide (comme le 6e), le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , fortement lié au signal d'insolation en été aux hautes latitudes (via le volume des glaces et l'intensité des moussons) atteint des valeurs basses alors que la concentration de méthane

reste basse, comme pour l'ensemble des périodes glaciaires (en exceptant les variations rapides lors d'événements de Dansgaard-Oeschger). Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et le  $\text{CH}_4$ , réagissant de façon différente aux changements climatiques, sont complémentaires pour corréler les carottes sur les deux hémisphères pour les sorties de périodes glaciaires et pour les maxima d'insolation à  $65^\circ\text{N}$  en été. Cependant, pour toute la variabilité glaciaire, le méthane et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont exactement en phase : aucune information supplémentaire ne peut être déduite de la combinaison de ces deux traceurs.

La mise en évidence des déphasages pendant les périodes transitoires est présentée sur la figure 1.b associée aux profils de Vostok et présentant l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en fonction du méthane au cours du temps. La partie centrale montre une relation grossièrement linéaire entre  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  correspondant à la variabilité glaciaire. Elle ne peut pas être utilisée pour notre identification car elle couvre de nombreuses périodes glaciaires passées (stades 6, 8, 10). En revanche, la boucle extérieure décrit la transition entre le stade 6 et le stade 5e. Elle peut être utilisée pour une datation relative à la chronologie GT4 de Vostok de paires  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}/\text{CH}_4$  provenant du fond de la carotte de GRIP.

A partir de ces données obtenues sur la carotte de Vostok, nous avons mesuré 80 paires  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur le fond de la carotte de GRIP pour les placer sur la figure 2 de l'article et ainsi identifier des périodes caractéristiques. A cause des problèmes présentés sur l'événement 5e1 quant à la mauvaise conservation du signal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à la proximité des zones de mélange, nous avons choisi nos échantillons (10 cm de longueur) sur des parties présentant un profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  plat sur 55 cm. La technique expérimentale de mesures a été abondamment décrite en amont. Ici, la précision pour le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , mesurée comme la variance interclasse, est de 0,04‰ à cause de valeurs basses de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (-30‰) associées à la durée et/ou à la température de stockage des échantillons.

Pour effectuer la comparaison entre les nouvelles données de GRIP et les données de Vostok mesurées par Sowers et al. [1993] et Bender et al. [1994c], nous avons mesuré 6 échantillons de la carotte 3Γ à Vostok au niveau de la terminaison II. La comparaison présentée figure 5.5 montre clairement un décalage des nouvelles valeurs par rapport aux anciennes (prenant en compte la correction de Bender et al. [1994c] pour la calibration entre laboratoires). Ce décalage est de 0,07‰. La raison en est sans doute le plus faible  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  dans les échantillons mesurés récemment (-30‰) par rapport à ceux mesurés il y a 10 ans (-10‰), ce qui est relié à un fractionnement supplémentaire sur l'oxygène atmosphérique (Chapitre II). Etant donnée la correction apportée par Bender et al. en 1994 de 0,2‰ sur les

valeurs initiales de Sowers et al. [1993] et les incertitudes sur les mesures en 1993 (0,08‰) et en 2001-2002 (0,04‰), ce décalage de 0,07‰ n'est pas énorme. Toutes les mesures de GRIP présentées dans cette partie auront été néanmoins corrigées de 0,07‰. Pour le méthane, les nouvelles mesures sur la carotte de Vostok se placent au même niveau que les mesures présentées par Chappellaz et al. [1993].

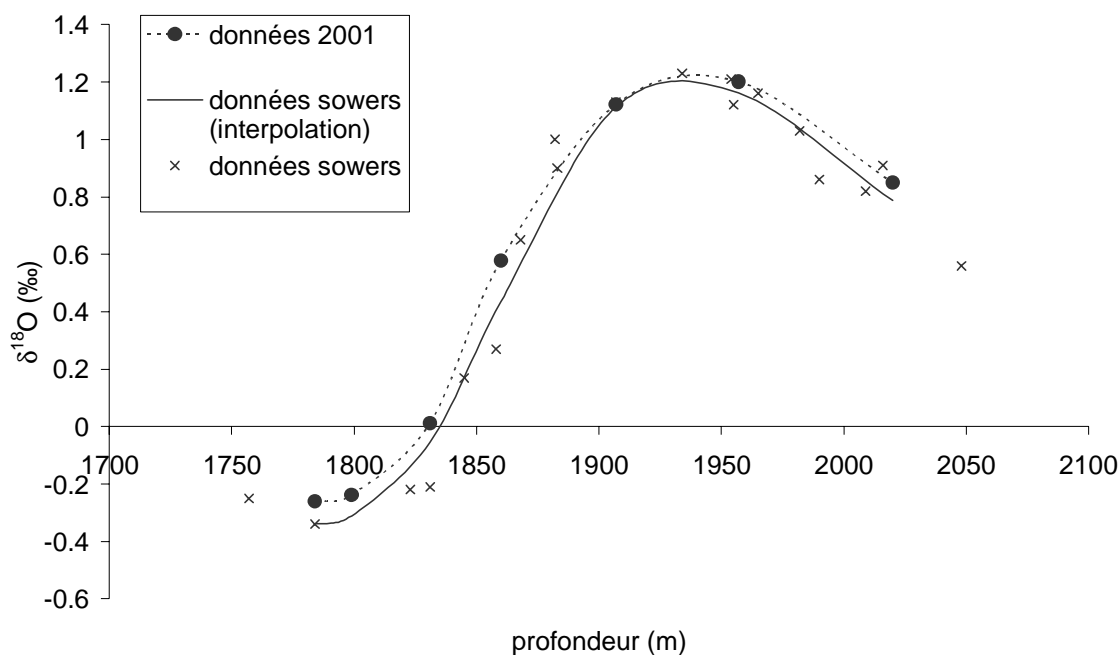


Figure 5.5 : Comparaison des données  $\delta^{18}O_{atm}$  de Sowers [1993] (après correction de Bender et al. [1994c]) et nos données (2001)

Pour les mesures de méthane, même si aucun décalage systématique n'apparaît entre les nouvelles et les anciennes séries de données sur Vostok, il faut prendre en compte l'existence du gradient interhémisphérique qui a été longuement discuté pendant les périodes interglaciaires et glaciaires par Chappellaz et al. [1997a] et Dällenbach et al. [2000]. Ce gradient est principalement lié à la présence plus importante des marécages dans l'hémisphère nord plutôt que dans l'hémisphère sud. Les mesures ont démontré que ce gradient varie de 5% à 8% du rapport de mélange du  $CH_4$  au Groenland entre les périodes glaciaires froides et les maximums de température dans les périodes interglaciaires. En se basant sur le fait que la glace du fond de GRIP doit être au moins en partie d'origine interglaciaire, nous avons fixé dans notre étude la valeur du gradient à 7% des valeurs en méthane du Groenland et toutes les valeurs en  $CH_4$  présentées ici ont été diminuées de 7% par rapport à leur valeur initiale.

Avant de procéder à l'identification des couples  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  entre le fond de GRIP et le stade 5e enregistré à Vostok, il faut noter que notre nouvelle série de 80 mesures de  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  confirme parfaitement l'étude de Chappellaz et al. [1997b]: de nombreuses transitions abruptes en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sont visibles à la même profondeur dans les enregistrements de  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Figure 2 de l'article). De plus, des transitions de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  de 1‰ en moins d'un mètre ne peuvent traduire un événement climatique. Le mélange du fond de GRIP n'est donc plus à remettre en question et la reconstruction du stade 5e au Groenland peut être entreprise.

Nous avons choisi de ne pas associer un âge à chaque point à cause de l'incertitude portée par chaque point. En revanche, les points ont été groupés par caractéristiques proches de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et méthane. L'identification a ensuite été effectuée sur un diagramme  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}/\text{CH}_4$  réduit de -110 000 à -170 000 ans (sur l'échelle d'âge de Vostok, GT4) pour plus de simplicité mais sans oublier les ambiguïtés présentées sur le diagramme construit sur 4 cycles climatiques (Figure 2 de l'article). Les points d'interrogation et les symboles creux présentent les groupes à l'identification ambiguë. Les groupes non ambigus ont été datés sur l'échelle d'âge de Vostok (aux erreurs de  $\Delta\text{age}$  près) et nous proposons une séquence de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  pour le dernier interglaciaire au Groenland (Figure 4 de l'article).

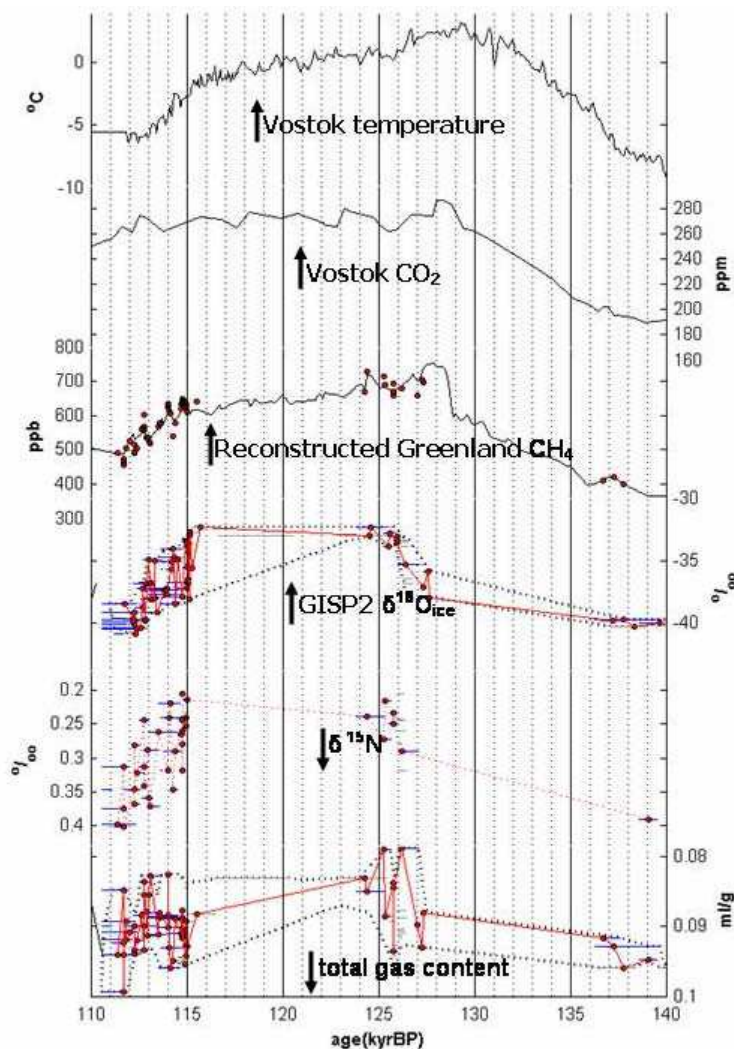
La reconstruction du profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  montre la présence de glace provenant de l'avant dernière période glaciaire (MIS 6) dans la carotte de GRIP. De plus, de nombreux points indiquent que le dernier interglaciaire était plus chaud que l'actuel ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à -32‰ au lieu d'environ -34‰ actuellement) à GRIP. Enfin, la comparaison des profils  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de Vostok et de GRIP mis sur une même échelle de temps semble indiquer que l'entrée en glaciation s'est faite plus tôt en Antarctique qu'au Groenland. Finalement, une des questions soulevée par ces résultats est l'absence de glace correspondant à la déglaciation (transition entre le stade 6 et le stade 5e) à part un point relativement incertain. Pour expliquer cette absence, une fonte partielle de la glace en surface du Groenland lors du dernier interglaciaire est peu probable car aucune trace de couche fondue n'a été identifiée dans les mesures de teneur en gaz ou de  $\delta^{15}\text{N}$ : une couche fondue se caractérise typiquement par une faible teneur en gaz et une valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  anormalement faible voire nulle ou négative. Nous avons émis l'hypothèse que la glace correspondant à la déglaciation, constituée de grains fins et de structure plus sensible aux contraintes de cisaillement, a été très fortement déplacée sous forme de feuillets très fins. Comme nous avons volontairement choisi de ne pas analyser les gaz dans des parties mélangées à très petite échelle (<55 cm), nous avons pu ainsi écarter toute la glace correspondant à cette entrée en période interglaciaire.



### c. Validation de la reconstruction du profil $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ à GRIP: GISP2.

*Travail en collaboration (voir annexe)*

En parallèle à la reconstruction effectuée à GRIP dans le cadre de cette thèse, Makoto Suwa, de l'Université de Princeton a repris les données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de méthane obtenues par M. Bender [1994c] et E. Brooks sur le fond de GISP2 correspondant à la partie mélangée. Il a effectué la reconstruction du dernier interglaciaire à GISP2 en appliquant la même méthode que celle décrite plus haut. La comparaison des profils reconstruits de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace à GRIP et GISP2 sur l'échelle d'âge gaz de Vostok permet de confirmer la reconstruction que nous avons effectuée à GRIP (Figure 5.6).

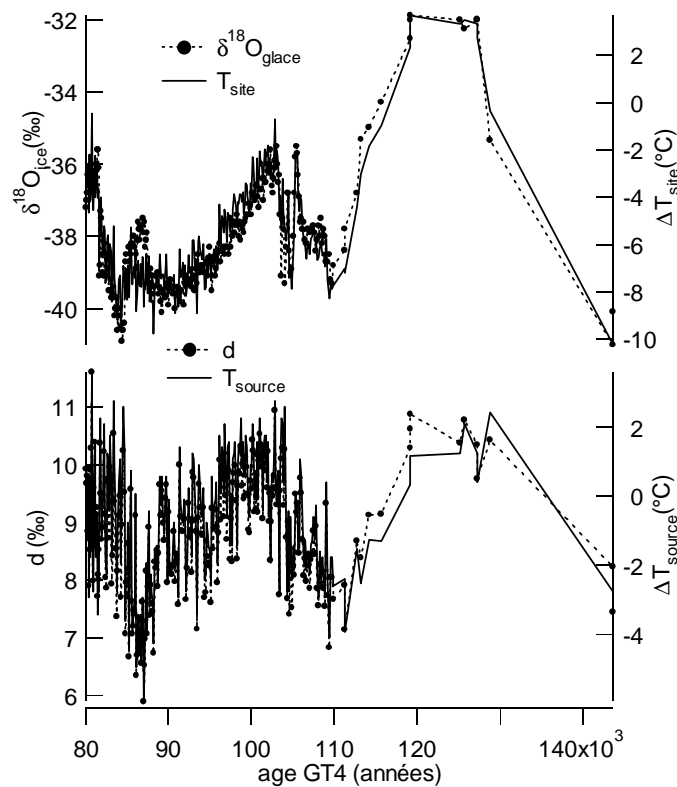


*Figure 5.6 : Reconstruction des profils  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  et de la teneur en gaz pour la carotte de GISP2 sur l'échelle d'âge de Vostok (GT4) et comparaison avec les profils de  $\delta\text{D}$  et  $\text{CO}_2$  mesuré à Vostok sur la même période de temps.*

La reconstruction du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à GISP2 confirme la forme du dernier interglaciaire trouvée à GRIP sur les principaux points :

- Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sont plus élevées à Summit pendant le dernier interglaciaire (-32‰) que pendant l'Holocène (-34‰) suggérant que le stade 5e était plus chaud de quelques degrés que la période actuelle (au moins au Groenland).
- Les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  sont plus faibles pendant le dernier interglaciaire que pendant la période glaciaire au Groenland, en accord avec les différents modèles de névé (chapitre III).
- Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  reste sur un plateau pendant le dernier interglaciaire à Summit alors que l'évolution de  $\delta\text{D}$ , au même moment à Vostok, suggère une diminution plus précoce de la température après l'optimum du début de l'interglaciaire.
- Le début de la dernière période interglaciaire est retardé dans le nord par rapport à l'Antarctique de quelques milliers d'années en accord avec la dernière déglaciation. Un point suggérait ce déphasage à GRIP. A GISP2, une dizaine de points ont été attribués à la Terminaison II permettant de mieux la contraindre.

#### **d. Evolution de la température Groenland/Antarctique lors du 5e.**



*Figure 5.7: Profils de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  et d'excès en deutérium ( $d$ ) reconstruits pour le fond de GRIP sur l'échelle de temps de Vostok (GT4). A partir de ces données, des données de composition isotopique de l'océan global de Waelbroeck et al. [2002] et de l'inversion décrite pour le Groenland au chapitre précédent, l'évolution des températures de site et de source peut être décrite.*

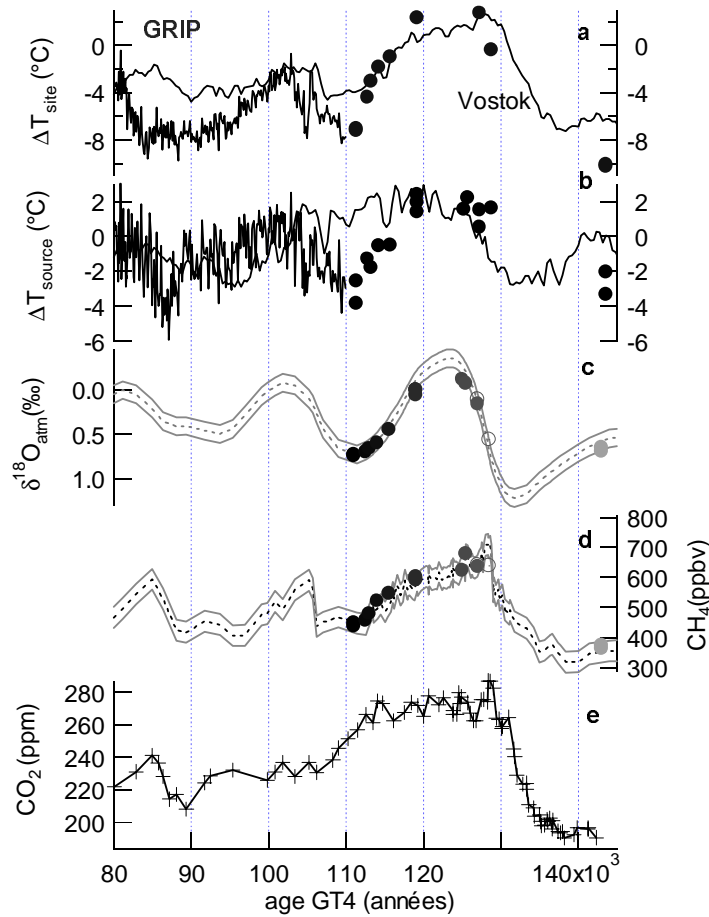
Les reconstructions de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  effectuées pour les carottes de GRIP et de GISP2 suggèrent, à la résolution temporelle de notre reconstruction, que la température était restée élevée à la fin du dernier interglaciaire au Groenland alors que la température a diminué (d'après le profil de  $\delta D$ ) de façon progressive en Antarctique sur toute la durée de l'interglaciaire. Les enregistrements des carottes marines sur l'Atlantique [Cortijo et al., 1994] suggèrent une diminution de la température de surface au cours du stade 5e dans les hautes latitudes en réponse à une diminution de l'obliquité. Ce dernier résultat est en opposition avec ce qu'indique la reconstruction de température au dessus du Groenland. Enfin, des simulations effectuées avec le modèle de CLIMBER [Khodri et al., 2001] confirment cette tendance à une diminution de la température aux hautes latitudes à partir de -120 000 ans à cause des effets de l'obliquité et de la précession.

L'évolution de  $\delta^{18}O$  ou de  $\delta D$  dans la glace ne doit cependant pas être directement interprétée en terme de variation de température de surface à cause des différents biais expliqués au chapitre précédent (température de source, composition isotopique des eaux de

surface, variations de la saisonnalité des précipitations). La combinaison des valeurs de  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  de la glace et de  $\delta^{18}O$  de l'océan global permet de s'affranchir d'une partie des biais. [Cuffey et Vimeux, 2001 ; Vimeux et al., 2002 ; Stenni et al., 2001 ; Jouzel et al., 2003]. Cuffey et Vimeux [2001] ont utilisé cette méthode pour la reconstruction de température du dernier interglaciaire à Vostok.

Nous avons effectué le même exercice pour GRIP à partir des données d'excès en deutérium mesurées de façon détaillée sur le fond de GRIP. La fonction de transfert entre la profondeur de l'échantillon et l'âge (sur la chronologie GT4, figure 3 du deuxième article) a été appliquée au profil d'excès en deutérium. Il est ensuite possible d'inverser les profils à partir des coefficients de sensibilité déterminés par V. Masson-Delmotte (in prep a) pour la partie centrale du Groenland (voir chapitre précédent) et les évolutions de températures de site et de source sont reconstruites (Figure 5.7). Comme pour le chapitre précédent, nous n'avons pas pris en compte l'effet de la saisonnalité des précipitations dans cette reconstruction. A priori, la saisonnalité des précipitations n'est pas susceptible d'être très différente d'un interglaciaire à l'autre (si elle est reliée principalement à l'extension des calottes de glace et de la glace de mer). Pour notre reconstruction de température, comme les variations de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  et d'excès en deutérium sont parallèles sur la reconstruction du dernier interglaciaire, l'évolution de la température de site suit celle du  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$ .

En revanche, pour le dernier interglaciaire à Vostok, Cuffey et Vimeux [2001] ont montré que les corrections pour la température de source modifiaient le profil de température en diminuant l'optimum du début du stade 5e. Comparer les reconstructions de température à GRIP et à Vostok pour le dernier interglaciaire relativise notre conclusion selon laquelle la température diminuerait d'abord en Antarctique puis au Groenland (Figure 5.8): il semble que la diminution de température reconstruite ait lieu au même moment pour l'entrée en glaciation au Nord et au Sud. Cette diminution de température est synchrone avec la diminution de teneur atmosphérique en méthane mais bien antérieure (environ 4000 ans) à la diminution de dioxyde de carbone (mesuré à Vostok, [Barnola et al., 1991]). Ces conclusions sur les conditions d'entrée en glaciation pour l'hémisphère nord à partir des résultats de la carotte de GRIP sont à prendre avec précautions à cause du travail intermédiaire de reconstruction des profils de  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  et d'excès en deutérium. C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, grâce aux nouvelles informations obtenues grâce à la carotte de NorthGRIP, nous reviendrons sur l'aspect climatique de l'entrée en glaciation.



*Figure 5.8 : Evolution des températures de site et de source à Vostok et GRIP (après reconstruction) à partir de l'inversion des profils de  $\delta^{18}O_{glace}$  et de  $\delta D$ . Pour comparaison, nous avons porté les profils de  $\delta^{18}O_{atm}$ , de méthane (GRIP et Vostok) et de dioxyde de carbone (Vostok). La corrélation par le méthane et le  $\delta^{18}O_{atm}$  permet de présenter tous ces profils sur l'échelle de temps commune GT4 (Vostok, [Petit et al., 1999]).*

## 5) Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'obtenir le maximum d'informations climatiques sur la dernière période interglaciaire à partir du forage de GRIP au Groenland. Ce travail s'est effectué en étapes qui ont successivement montré que :

- Le profil de  $\delta^{18}O_{glace}$  en fonction de la profondeur sur les 300 mètres les plus profonds à GRIP était le résultat d'un mélange de glace entre glace venant d'une période glaciaire et glace venant d'une période interglaciaire. Ce mélange s'est effectué à des échelles allant de la dizaine de centimètres à la dizaine de mètres. Sur les zones frontières entre deux types de glace, des mécanismes de diffusion affectent la composition chimique de la glace et la répartition élémentaire et isotopique de l'oxygène piégé dans les clathrates.

- A partir de la mesure de traceurs globaux dans l'atmosphère (méthane,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ), il est possible de reconstruire la séquence de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sur le dernier interglaciaire à GRIP.
- De la glace provenant de l'avant dernière période glaciaire est présente à GRIP confirmant que l'intégralité du Groenland n'a pas fondu lors de l'optimum climatique du début du dernier interglaciaire. Ceci est en accord avec les mesures de teneur en air [Raynaud et al., 1997] suggérant que GRIP était à la même altitude pendant le stade 5e et maintenant.
- La température est plus élevée que l'actuelle de quelques degrés pendant le dernier interglaciaire au Groenland. Notre reconstruction de température, bien que limitée par la résolution temporelle, suggère que la température de la fin du dernier interglaciaire est encore très élevée en contradiction avec les données des sédiments marins qui suggèrent une diminution de la température de surface en Atlantique Nord.
- L'entrée dans le dernier interglaciaire semble avoir lieu d'abord en Antarctique et quelques milliers d'années plus tard au Groenland.
- Le déphasage entre le nord et le sud pour l'entrée en glaciation n'est pas très clair (le sud est peut-être en avance) mais les diminutions de température ont lieu avant que la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone ne diminue.

Finalement, nos conclusions sur la séquence climatique à GRIP ne doivent pas être considérées comme définitives car notre méthode de reconstruction du climat n'est pas directe. En outre, la résolution temporelle est faible. Avec les résultats récents de la carotte de NorthGRIP, nous présenterons l'entrée en glaciation moins prudemment au chapitre suivant et les résultats obtenus sur GRIP seront néanmoins utilisés pour comparaison entre ces deux sites distants de 327 km.



## Evidence for stratigraphic distortion in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core during Event 5e1 (120 kyr BP) from gas isotopes

Amaelle Landais,<sup>1</sup> Jørgen Peder Steffensen,<sup>2</sup> Nicolas Caillon,<sup>1</sup> Jean Jouzel,<sup>1</sup> Valérie Masson-Delmotte,<sup>1</sup> and Jakob Schwander<sup>3</sup>

Received 29 September 2003; revised 17 December 2003; accepted 6 January 2004; published 20 March 2004.

[1] The disturbed stratigraphy of the ice in the lowest 10% of the Greenland GRIP ice core has been previously demonstrated using gas measurements ( $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) on a few meters depth scale. However, rapid ice isotopic variations (on the scale of 20 cm) are experienced in the bottom of the GRIP ice core with complex chemical signatures that make them difficult to reconcile with a disturbed stratigraphy of the ice. This is the case for event 5e1, first described as a dramatic cooling 120 kyr BP. We analyzed at a 5 cm resolution the isotopic composition of the air from 2 m of the GRIP bottom ice core covering event 5e1. The  $\delta^{15}\text{N}$  measurements, combined with a basic firn modeling, lead to the solid conclusion that the rapid event 5e1 is not a climatic event. Rapid variations of  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) are in agreement with a disturbed ice stratigraphy. However, the double peak shape of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , recalling chemical data at the same depth, requires processes of diffusion after the mixing or even postcoring, placing limits to the interpretation of some classical paleoclimatic proxies in small scale mixed ice

(<1 m). *INDEX TERMS:* 1827 Hydrology: Glaciology (1863); 3344 Meteorology and Atmospheric Dynamics: Paleoclimatology; 3349 Meteorology and Atmospheric Dynamics: Polar meteorology;

*KEYWORDS:* ice core, rapid climatic change, air isotopic composition

**Citation:** Landais, A., J. P. Steffensen, N. Caillon, J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, and J. Schwander (2004), Evidence for stratigraphic distortion in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core during Event 5e1 (120 kyr BP) from gas isotopes, *J. Geophys. Res.*, 109, D06103, doi:10.1029/2003JD004193.

### 1. Introduction

[2] The last interglacial period (130–118 kyr BP, also called Marine Isotope Stage 5e (MIS 5e) from paleo-oceanographic studies [Martinson *et al.*, 1987; Shackleton *et al.*, 2002]) has been subject to numerous paleoenvironmental studies in order to better understand climate mechanisms during warm stages such as ours (see for example Kukla *et al.* [2002] for an overview). The ice core record from Vostok (Antarctica) already gave an overview of the MIS 5e [Jouzel *et al.*, 1987; Petit *et al.*, 1999]. Precious information was expected from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  analysis on the Greenland GRIP ice core. Indeed, the Greenland location is of primary interest when considering climate changes associated to variations in the North Atlantic thermohaline circulation. Among them, rapid climatic events in the Northern hemisphere during the last glacial period (the so-called Dansgaard-Oeschger events) are most clearly visible in the Greenland ice core records

[Dansgaard *et al.*, 1993]. As a natural consequence the question of climatic stability in the North Atlantic during the last interglacial arises.

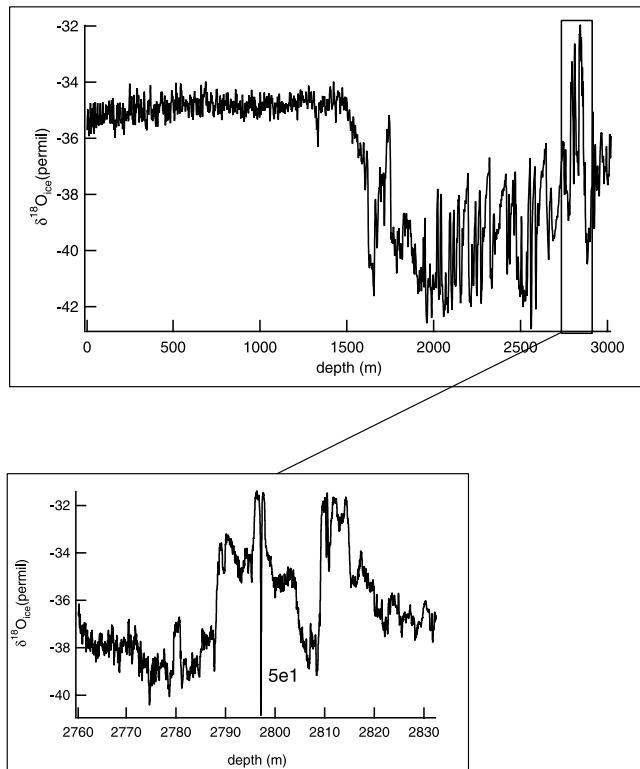
[3] The first  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  complete record on the European GRIP ice core [GRIP Project Members, 1993] revealed astonishing results: the sequence covering the last interglacial had rapid fluctuations in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  thus suggesting a climatically unstable interglacial period. The comparison between the GRIP ice core record and the nearby American companion GISP2 showed significant discrepancies below 2750 m depth [Grootes *et al.*, 1993] raising the concern of possible ice stratigraphy perturbations. In addition, long-lived atmospheric gas measurements performed along the bottom 300 m of the GRIP ice core led to the conclusion that stratigraphic disturbances occurred at the bottom of the GRIP and of the GISP2 ice cores by comparison to the well preserved gas records from Antarctica [Fuchs and Leuenberger, 1996; Chappellaz *et al.*, 1997; Landais *et al.*, 2003; Suwa *et al.*, 2003]. These analysis proved that the major part of the bottom section of the central Greenland deep ice cores was disturbed. This main conclusion was supported by the observation of microfolds [Alley *et al.*, 1995, 1997] on both ice cores. On the other hand, chemical measurements [Steffensen *et al.*, 1997] performed on detailed parts of the ice core suggested that some  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and chemistry fluctuations could still be linked to climatic events since no reasonable

<sup>1</sup>IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS, Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup>Department of Geophysics, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark.

<sup>3</sup>Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Bern, Switzerland.





**Figure 1.**  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile versus depth for the GRIP core. The bottom part of the profile was magnified to focus on the top of the questionable part of the core around event 5e1. Event 5e1 is easily noticeable by a sharp decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  around 2797 m.

scenario involving ice mixing followed by diffusion or ion displacements could explain some chemical data ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , MSA).

[4] Among these detailed events, the 5e1 event [*GRIP Project Members*, 1993] initially dated at 120 kyr BP raised numerous questions. According to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (Figure 1), it was first described as a very sharp cooling during 70 years in the mid of the MIS 5e. The amplitude of the cooling can be estimated through the 8‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  variation. Using the spatial relationship [*Dansgaard*, 1964], the amplitude of the cooling is 10°C but using the temporal relationship, proven to be valid for the temperature variation between the last glacial maximum and today [*Dahl-Jensen et al.*, 1998], the cooling is as high as 20°C. Such an extreme climatic event over Greenland can indeed be envisaged if we recall the temperature drop (estimated to be 7.4°C by *Leuenberger et al.* [1999]) and rise in 200 years at the beginning of the Holocene (8200 yr BP). The largest Dansgaard-Oeschger events have weaker isotopic amplitude for the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  variation than event 5e1 8‰ decrease and an associated 16°C surface temperature change [*Lang et al.*, 1999]. As for ice structure, *Alley et al.* [1995] showed that no ice microfolds were encountered above 2847 m that is to say deeper than event 5e1. Very detailed chemistry data were measured (every 2.5 cm) by *Steffensen et al.* [1997] and showed features impossible to reconcile with ice mixing followed by simple diffusion in the ice because in several cases ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , MSA) lateral peaks or troughs can only be created by counter gradient diffusion. These data then

supported the original interpretation of *GRIP Project Members* [1993] that some part of the Eemian period in Greenland is indeed unstable. The need to test the reality of event 5e1 is further strengthened by the fact that it has already been used as a matching point for speleothems chronologies [*Lauritzen*, 1995] and Camp Century ice core record [*Johnsen et al.*, 1997]. Confirming or denying its existence is then important information both for relative dating and interglacial climate dynamics.

[5] An approach to clarify the reality of this event is to analyze at a 5 cm scale the isotopic composition of air occluded in the ice on this event. Detailed isotopic gas measurements ( $\delta^{15}\text{N}$ ) were conducted on the depth covering event 5e1 using the analytical method first described by *Severinghaus et al.* [1998, 1999] to detect rapid temperature changes, such as the hypothetical 5e1, at the surface of the ice sheet [see also *Caillon et al.*, 2001, 2003; *Lang et al.*, 1999; *Leuenberger et al.*, 1999]. Because the air is trapped at around 70 m depth in the Greenland ice cap firm, the air isotopic anomaly associated to surface (0 m) temperature changes should be found deeper than the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  anomaly if no stratigraphic disturbance occurred. Most of chemistry measurements show anomalies at the same depths as for the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  anomaly since both are indications of climatic and environmental conditions recorded in the ice. As a result, the  $\delta^{15}\text{N}$  measurement is an independent mean to check the existence of a climatic event by searching for it at a different depth (calculated through an ice densification model) than the ice anomaly.

[6] In addition to  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements were performed. This parameter is mainly influenced by the ice sheet extent controlling the seawater  $\delta^{18}\text{O}$  [*Sowers et al.*, 1991] and by the biosphere evolution (Dole effect given by the balance between marine and continental productions, photosynthesis and respiration, [*Bender et al.*, 1994a]). The evolution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is very slow in response to climatic variations because of the long residence time of  $\text{O}_2$  (1200–2000 years) in the atmosphere.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is nil for small ice sheet extent (comparable to the present time) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  peaks at 1–1.3‰ for a large ice sheet extent such as during the Last Glacial Maximum. The biosphere influence was clearly depicted by the decrease of the Dole effect at 175 kyr BP [*Malaizé et al.*, 1999] because of unusual strong monsoon [*Masson et al.*, 2000] and results in a decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  from 0.8‰ to 0‰ in some thousands of years. As a conclusion, the evolution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  as depicted by long term climatic records is rather slow with a maximum amplitude of 0.1‰ change in 200 years. In this study, the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile is difficult to reconcile with such slow variations. At our surprise, it shares numerous features with the ammonium data performed by *Steffensen et al.* [1997], which leads us to re-examine the chemical data. In complement to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements allow to better constrain diffusion processes that occurred in the ice.

## 2. Analytical Method

[7] We performed  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  measurements on 37 duplicate samples (3–5 cm long; 10g) on the GRIP ice core ranging from 2796.7 to 2799 m depth. The gas extraction was conducted through a melt-refreeze method and the gas was then analyzed with a MAT 252 mass spectrometer.

Corrections were applied according to standard procedure [Bender *et al.*, 1994b; Severinghaus *et al.*, 2001; Landais *et al.*, 2003].  $\delta^{15}\text{N}$  was first corrected from the  $\text{CO}_2$  influence through the formation of  $\text{CO}^+$  in the mass spectrometer source. Second, the ionization efficiency in the mass spectrometer source induces a sensitivity of the measured isotopic ratios of a single element in a gas mixture to variations in the elemental ratios of the mixture. We therefore corrected  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  measurements with respect to variations in the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio.

[8] The isotopic composition of the air bubbles is modified by firm physical processes known as gravitational settling [Craig *et al.*, 1988] and thermal diffusion [Severinghaus *et al.*, 1996]. We determined  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  by correcting the  $\delta^{18}\text{O}$  total signal for the gravitational effect:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O} - 2 \delta^{15}\text{N}$ . This subtraction assumes that  $\delta^{15}\text{N}$  is only of gravitational origin. A possible additional correction concerned the thermal diffusion: assuming a  $\delta^{15}\text{N}$  thermal fractionation of 0.1‰ (maximum effect), we calculated a maximum deviation of +0.03‰ on the final  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  value, considering the ratio of thermal sensitivity between the two pairs of isotopes [Severinghaus *et al.*, 2001]. The experimental uncertainties associated with  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (calculated using the pooled standard deviation) are respectively 0.007 and 0.03‰ (comparable to the bias induced by thermal effect).

[9] The  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratios were obtained by mass spectrometry measurements to correct  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  for the chemical slope and are expressed as:

$$\delta\text{O}_2/\text{N}_2 = \left( \frac{(\text{O}_2/\text{N}_2)_{\text{SAMPLE}}}{(\text{O}_2/\text{N}_2)_{\text{STANDARD}}} - 1 \right) \times 1000$$

our standard being the modern atmospheric air dried.

[10] The associated 4‰ 1 $\sigma$  reproducibility is rather poor but provides additional information as observed variations can be as high as 50‰ (see last section). In non perturbed ice, the value of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is expected to be slightly negative in the air trapped in the ice (around -10 or -15‰) because of diffusion and/or effusion effects occurring during the pore close-off at the bottom of the polar firm. This effect was observed through numerous studies in the firm air with a  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , corrected from gravitational effect, up to 5‰ above the pore close-off [Battle *et al.*, 1996; Bender *et al.*, 1994c; Kamawura, 2000; Leuenberger *et al.*, 2002; J. Severinghaus, personal communication, 2003] and additional measurements performed outside of this work). Bender [2002] showed that variations in  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  in the Vostok ice core are mostly due to close-off processes and those variations does not exceed  $\pm 5\%$  around the mean value (-12‰). The depletion of  $\text{O}_2$  in trapped gas is probably due to the van der Waals radius of  $\text{O}_2$  (2.0 Å) that is smaller than the one of  $\text{N}_2$  (2.05 Å). The  $\text{O}_2$  molecules could be expelled from closing pores at the firm bottom when nitrogen is already trapped. The driving force that expels molecules at the firm bottom is the pressure difference between the inside of the pore and the surroundings. This exclusion effect should be associated with a fractionation in  $\text{O}_2$ : preliminary measurements in the firm air close to the pore close-off region revealed that the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  are modified by -0.1‰ for a  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  of +10‰ (J. Severinghaus, unpublished measurements in Antarctica and additional measurements performed

outside of this work in Greenland, 2003). This additional fractionation can be explained if we invoke the diffusion or effusion rate dependence with the mass of the molecule. Indeed effusion and diffusion are faster for light molecules than for heavy ones. We expect consequently that  $^{16}\text{O}$  is excluded faster than  $^{18}\text{O}$ . Consequently, firmification processes are supposed to induce simultaneous changes in  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

[11] This phenomenon explains neither extremely low values for  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (-70‰) nor variations of 50‰ in a few centimeters. Such variations are however observed in the particular zone of clathrates formation [Ikeda *et al.*, 1999, 2000a]. Air hydrates are produced because of the pressure increase between 700 and 1300 m depth in GRIP. Below 1300 m depth in GRIP it is believed that all the air is trapped in hydrates. Observation of clathrates and air bubbles in the transition zone [Ikeda *et al.*, 1999] showed that the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is positive in the clathrates and negative in air bubbles as the result of a preferential diffusion of  $\text{O}_2$  from air bubbles to clathrates probably linked to the molecular diameter difference between  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  (an explanation based on inter molecular forces would lead to a higher stability of  $\text{N}_2$  in clathrates since  $\text{N}_2$  has a higher polarizability than  $\text{O}_2$ ). Additional mass dependent fractionation effects of  $\text{O}_2$  isotopes have not yet been clearly demonstrated but were suggested by recent results by M. Leuenberger for the bubbles-clathrates transition zone in the NorthGRIP ice core (M. Leuenberger, personal communication, 2003).

### 3. Results

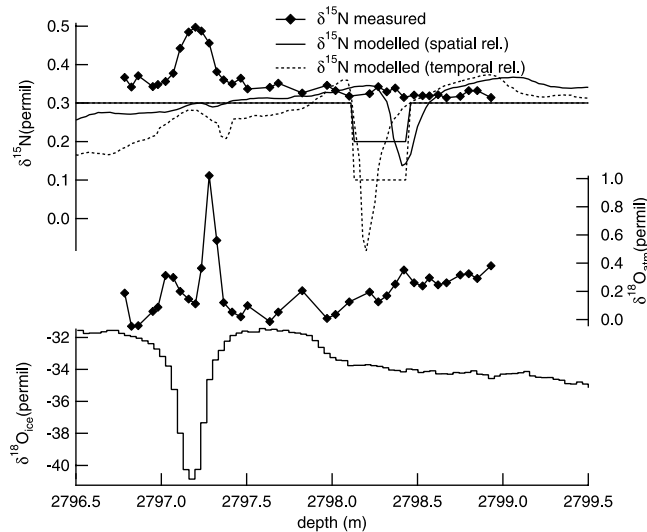
#### 3.1. Firm Thermal and Gravitational Modeling

[12] Nitrogen isotopic fluctuations in air trapped in ice core are proxies of rapid climatic changes [Severinghaus *et al.*, 1998; Severinghaus and Brook, 1999; Leuenberger *et al.*, 1999; Lang *et al.*, 1999]. As nitrogen has a constant isotopic composition in atmospheric air [Sowers *et al.*, 1989], its isotopic composition in the air trapped in the ice is only affected by physical fractionation processes that occur in the firm, on the top 70–90 m of the ice sheet. This fractionation is the result of molecular diffusion, gravitational fractionation due to the Earth gravitational field, and thermal diffusion driven by vertical temperature gradients in the firm.

[13] The gravity drives the heaviest isotopes (here  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$ ) toward the bottom of the firm. The isotopic composition is then dependent on the mass difference between the two considered isotopes, the mean firm temperature and the firm depth according to the following equation:

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot g \cdot z}{R \cdot T} \quad (1)$$

where  $\Delta m$  is the mass difference between the two considered isotopes ( $1 \text{ g mol}^{-1}$  for  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ),  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) the gravitational acceleration,  $z$  (m) the depth of the diffusive zone,  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) the gas constant and  $T$  (K) the temperature. During interglacial periods, the diffusive zone is  $\sim 70$  m depth in GRIP and results in a  $\delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$  of the order of 0.33‰; during glacial times, because of the temperature change, the firm deepens ( $\sim 90$  m)



**Figure 2.** (bottom) Focus on the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile around event 5e1 figured out by the sharp decrease in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . (middle)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  evolution versus depth. (top) Solid line with markers stand for the measured  $\delta^{15}\text{N}$  evolution versus depth, solid/dotted line for the modeled  $\delta^{15}\text{N}$  evolution versus depth if event 5e1 was a true climatic event with a surface temperature forcing related to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile through the spatial ( $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/\Delta T = 0.67\text{‰ K}^{-1}$ )/temporal ( $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/\Delta T = 0.33\text{‰ K}^{-1}$ ) relationship. The step shape modeled profiles are obtained with equation (2) and the two other profiles are obtained with the *Goujon et al.* [2003] densification-heat diffusion model.

and results in a  $\delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$  of the order of 0.50‰ [Schwander *et al.*, 1997].

[14] The thermal fractionation is transient and only induced during rapid temperature changes at the surface of the ice sheet. During a rapid climatic cooling, the bottom end remains warmer before complete heat diffusion from the ice surface through the firm. The gas diffusion in the firm is approximately 10 times faster than the heat diffusion [Paterson, 1994]. In response to the transient temperature gradient, the thermal diffusion equilibrium drives the lightest isotopes (here  $^{14}\text{N}$ ) toward the warmest end of the firm. We can model the response of a gas mixture to a temperature gradient by the following equation:

$$\delta = \frac{\alpha_T}{T_{\text{average}}} \times \Delta T \quad (2)$$

where  $\Delta T$  is the temperature difference between two gas parcels and  $\alpha_T$  is a thermal diffusion factor which was experimentally determined by *Grachev and Severinghaus* [2003] for the binary mixture  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ .

[15] During the pore close-off, the isotopic composition resulting from the gravitational and the thermal effects is recorded in the ice bubbles. In the case of a rapid cooling, the  $\delta^{15}\text{N}$  trapped at the firm bottom will be depleted relative to a signal resulting from the gravitational effect alone. This thermal anomaly in  $\delta^{15}\text{N}$  is recorded at the bottom of the firm (70 m depth) while the corresponding  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  anomaly is recorded in the surface snow. If the isotopic 5e1 event is

of climatic origin (cooling of  $10^\circ\text{C}$ – $20^\circ\text{C}$  in less than 40 years) without flow perturbation, we expect a negative  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly. Because of the occlusion process occurring at the bottom of the firm, a depth difference,  $\Delta\text{depth}$ , will separate the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and the  $\delta^{15}\text{N}$  anomalies, the  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly standing deeper in the ice core. From the estimation of the thinning function at that depth [Dansgaard *et al.*, 1993] the  $\Delta\text{depth}$  can be estimated to be 1 m if the stratigraphy is not perturbed. Moreover a rapid calculation using equation 2 leads to an expected  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly of 0.1‰–0.2‰. The main uncertainty for the amplitude is related to the choice of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ -temperature relationship to estimate  $\Delta T$  (spatial or temporal relationship) as discussed in the introduction.

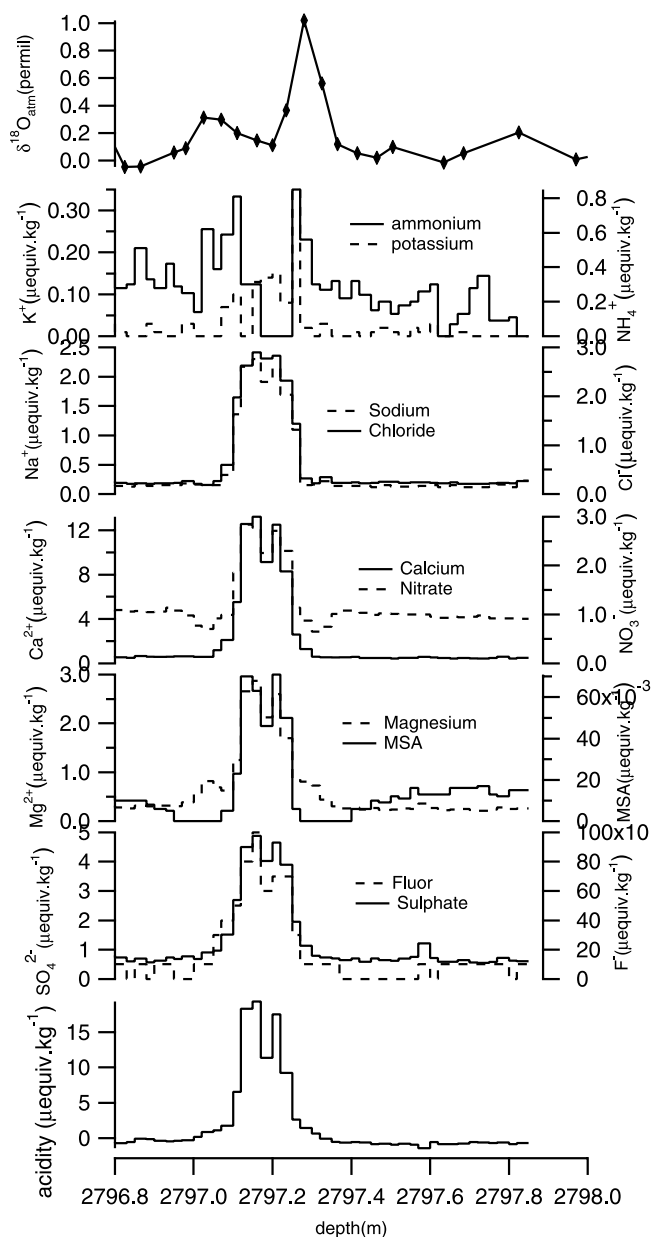
[16] This first estimate was made without precisely taking into account the diffusion of heat in the firm that leads to the estimation of  $\Delta T$  in equation 2. Moreover we attributed a constant depth of 70 m to the firm (typical interglacial value) without taking into account the changes in temperature and accumulation rate derived from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  fluctuations. In order to refine this first estimate we used the densification associated to temperature diffusion model developed by Barnola and Goujon [Goujon *et al.*, 2003]. The model was driven by the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  data all along the GRIP core. We performed two runs for the two relationships between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and surface temperature (spatial and temporal). The associated expected  $\delta^{15}\text{N}$  profile is represented on Figure 2. The simple modeling or the use of the densification-heat diffusion model, with different  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ /temperature slopes, give the same estimation for the depth of the negative  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly (2798.3 m) within 20 cm. The densification-heat diffusion model predicts higher amplitude for the negative  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly (0.15 to 0.4‰) than the calculation with equation 2 (0.1–0.2‰). For comparison, the 100 years cooling at 8200 yr BP was imprinted in the air trapped in the ice as a  $-0.08\text{‰}$  anomaly in  $\delta^{15}\text{N}$  [Leuenberger *et al.*, 1999] interpreted as a  $7.4^\circ\text{C}$  temperature decrease. In all cases, the expected  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly amplitude is at least 0.1‰ and thus easily detectable with our 0.007‰ analytical precision.

### 3.2. Analytical Results

[17]  $\delta^{15}\text{N}$  analytical results shown on Figure 2 depict a flat profile over the depths where a  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly would be expected if the 5e1 event were a climatic event. On the contrary,  $\delta^{15}\text{N}$  shows a significant positive anomaly at the same depths as the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  anomaly. A climatic event could not result in gas and ice anomalies at the same depth. This result directly demonstrates that event 5e1 is not a climatic event. Moreover, the positive  $\delta^{15}\text{N}$  anomaly ( $\sim 0.50\text{‰}$ ) is in agreement with gravitational signal in glacial time. Together, our  $\delta^{15}\text{N}$  data and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  data demonstrate the intrusion of 10 cm ice formed in glacial conditions into a section of ice corresponding to interglacial conditions.

[18] More surprising are the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  results (Figure 2). The simple result of an inclusion of glacial ice (with characteristic value of 0.5–1‰ for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) in interglacial ice (with characteristic value of 0‰ for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) would be a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  peak of 0.5–1‰ corresponding to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  anomaly. The presence of two  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  peaks on the flanks of the ice anomaly is at first sight confusing. The rapid variation of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (0.7‰ in less than 5 cm corresponding to less than 20 years in a non disturbed timescale) is





**Figure 3.**  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile superimposed to chemical results (measured in the ice) extracted from [Steffensen *et al.*, 1997]: potassium ( $\text{K}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), methane sulfonate (MSA), fluoride ( $\text{F}^-$ ) and sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  and MSA show amazing results to be compared to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile. Acidity (sum(cations)-sum(anions)) shows a nice bell shape in agreement with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  results.

impossible with regards to the oxygen atmospheric residence time. Again the hypothesis of a climatic signal for event 5e1 must be rejected.

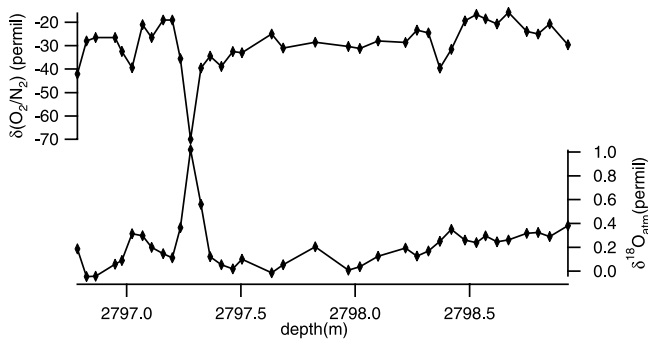
### 3.3. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and Chemistry Measurements

[19] The two-peak shape of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile and the detailed chemistry data performed by Steffensen *et al.* [1997] on event 5e1 have to be related to ice mixing

processes. Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), methane sulfonate (MSA), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) and fluoride ( $\text{F}^-$ ) have been measured every 2.5 cm (Figure 3).  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{F}^-$  have their main sources in sea salt and soil dust. Consequently their concentration in GRIP ice core is highly dependent on the transport strength and the source dryness. It has then been shown [Legrand and Mayewski, 1997] that cold and dry periods increase their concentrations in ice core. MSA (over Antarctica) is linked to marine biota as  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{NO}_3^-$ , MSA (over Greenland) and  $\text{NH}_4^+$  are due mainly to soil exhalation and biological production. In addition to this background production, spikes can be induced in sulphate, chloride and fluoride concentrations because of volcanic activity and in ammonium concentration because of biomass burning. In Greenland, over the last 40 kyr,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  is anticorrelated to  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{F}^-$  [Legrand and Mayewski, 1997]. MSA and  $\text{NH}_4^+$  are the only species that show temporal behaviors which are not simply related to Greenland temperature fluctuations: MSA concentration decreases after the last glacial maximum until well into the Holocene and then increases again [Steffensen *et al.*, 1997]; ammonium concentration peaks at each summer insolation maximum along the 110 kyr BP record in GRIP [Meeker *et al.*, 1997] as a consequence of increasing biogenic production.

[20] The observed profiles of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 3) show a shape in agreement with intrusion of cold ice in interglacial ice followed by ordinary diffusion in the ice as are depicted by  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in the air.  $\text{NO}_3^-$ , MSA and  $\text{NH}_4^+$  profiles behave differently. Nitrate and MSA have lower concentration on the flanks than inside and outside the anomaly. Ammonium has a null concentration inside event 1 but shows peaks on the flanks just as does  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . This odd behavior of some chemical species cannot be explained by diffusion because in several cases the movement runs counter to diffusion [Steffensen *et al.*, 1997]. However, each chemical component is not independent of the rest and some explanations for postfolding processes have been proposed. The first one invokes the importance of liquid veins [Barnes *et al.*, 2003] to provide a conduit for movements in the ice lattice. Rempel *et al.* [2002] suggest that the impurities have to equalise their concentrations in the liquid veins and that could cause MSA to move into the glacial ice leaving a large depletion on each side.

[21] The acidity profile was calculated as the total ions balance by subtracting the sum of anions to the sum of cations and does not reveal all the strange humps and troughs, present for example in the nitrate profile. We can then postulate that a normal diffusion process took place after folding to ensure the ion balance. The “acidity diffusion” is supposed to be ensured by the ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{HCO}_3^-$  that try to equalize by diffusion. These ions cannot move by themselves and must then take the weaker counter ions with them. In the acid ice (on the flanks), sulphuric acid is the strongest acid and is therefore totally dissociated into  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On the contrary, weaker acids (nitric acid, MSA and hydrofluoric acid) remain balanced and ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  are easily associated through the equilibrium to the counter ion. Consequently, those acids



**Figure 4.** (bottom)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile versus depth. (top)  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  profile versus depth. Low values of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  correspond to high values of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

tend to be the first forced to leave the acid ice and  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MSA}$  and  $\text{F}^-$  are depleted on the flanks. In the alkaline ice, ammonium is the weakest base then the first to leave. Finally, some chemical reactions could happen during the diffusion process. For example, the  $\text{MSA}^-$  ion moving into the “peak” can be neutralized because of acidity into a salt of  $\text{MSA}$  which precipitates. Such chemical reactions may create a lateral gradient of  $\text{MSA}$  around the peak that in turn enhances the diffusion process (acidity diffusion + counter gradient diffusion).

### 3.4. Scenarios for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ Profile

[22] We discuss here possible explanations which can explain the observed  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile without or with post-folding effects.

[23] 1. No posttrapping or postcoring effects affect  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  but the mixing is more complicated than the simple intrusion of a 20 cm glacial ice layer: the ice encountered on the flanks is from another origin than the one encountered at the center of event 5e1 and the one outside. It raises the problem of the scale of the mixing. As we are limited to a 5 cm resolution (sample size), we can only propose a new mixing scheme: [interglacial ice outside of event 5e1]-[ice A on the flanks]-[ice B in the center]. Ice A could originate from the very end of the MIS 5e where  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is very high ( $\sim 0.6\text{‰}$ ) while  $\delta^{15}\text{N}$  is still low ( $\sim 0.33\text{‰}$ ) [Landais et al., 2003]. This would be in agreement with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record and the major part of the chemistry data. However, the very low ( $\sim 0 \mu\text{equi kg}^{-1}$ )  $\text{NO}_3^-$  data disagree with this reconstruction: the very late Eemian ice should have values of the order of  $2 \mu\text{equi kg}^{-1}$  (intermediary value between glacial and interglacial). Ice B could be glacial ice from stage 6 as indicated by  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  data. We do not have chemical value for stage 6 on the GRIP core because of stratigraphic distortion under 2750 m depth but if we assume that the atmospheric circulation state was similar during the last glacial period and the stage 6 then chemical values must be of the same order for both periods. Indeed chemical values at the center of event 5e1 are in agreement with typical glacial values (LGM or end of stage 6). However,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is not compatible with glacial ice: we would expect value of  $0.5\text{--}1\text{‰}$  for ice B and we have  $\sim 0.15\text{‰}$ . It is still possible to propose stage 6e (minimum of Dole effect due to insolation maximum) for ice B to reconcile  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  on the basis of a comparison

with the Antarctic ice core from Vostok covering 420,000 yr BP [Petit et al., 1999; Malaizé et al., 1999]. Some ice with such  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  was indeed identified in the GRIP (2880–2920 m) bottom ice between 2880 and 2920 m, far away from the depth of event 5e1 [Landais et al., 2003]. However, the chemistry data encountered at the center of event 5e1 are not found somewhere else in the GRIP bottom ice [Steffensen et al., 1997] making an explanation based on a simple inclusion of ice from stage 6e very improbable. Other scenarios involving smaller scale mixing can be proposed but we do not have enough resolution to check them.

[24] 2. Post-trapping or postcoring effects occurred and affected  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  values. Comparison of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  on Figure 4 suggests a mechanism that depletes the air in oxygen relative to nitrogen on the flanks of event 5e1 associated with a fractionation in  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Because we can not resolve the mixing at scale  $< 5$  cm, we begin with the simplest hypothesis for mixing: glacial ice (end of stage 6 or stage 6e) for the 20 cm in the center of event 5e1 and interglacial ice (MIS 5e) in the surroundings. We assume that the folding took place when the ice was close to the bedrock that is to say at depths where clathrates were already formed. Ikeda et al. [2000a] and Uschida et al. [2000] showed that the dissociation pressure is lower for  $\text{O}_2$  hydrates than for  $\text{N}_2$  hydrates. Moreover, according to Lipenkov [2000], small air bubbles (in ice constituted from small grains) are preferentially transformed to clathrates hydrates. To evoke a postfolding scenario based on clathrates, ice grain size measurements on a small scale around event 5e1 would be necessary. Thorsteinsson et al. [1995] did very detailed (1–2 cm) ice grain size measurements between 2797 and 2797.2 m at the beginning of event 5e1. Crystal sizes decrease from 10 mm diameter where  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  is high to 3–4 mm where  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  decreases dramatically. Measurements were not further performed on event 5e1 since no ice remains but previous studies combining chemistry data and ice crystal size [Weiss et al., 2002], showed that the size of ice crystal is higher when dust particles are rare and especially when  $\text{NO}_3^-$  concentration is low. On the depth scale 2797–2797.2 m, the correlation between small/big grain sizes and high/low  $\text{NO}_3^-$  is confirmed. We can then infer in the absence of existing measurements on the ice grain size on the totality of event 5e1 that the ice corresponding to the middle of event 5e1 is made of small crystals while the flanks are made of large crystals. Post-trapping effects took place. From texture studies [Thorsteinsson et al., 1997; Dahl-Jensen et al., 1997], we know that fine grains sections of the bottom part of the GRIP core are more sensitive to shear stress than coarse grains sections that are more sensitive to compression stress. Pressure should have been more important for clathrates on the flanks of event 5e1. With increasing pressure over clathrates, the cage occupancy rises and even double cage occupancy can take place [Kuhs et al., 2000]. As a consequence the cage occupancy should have been higher on the flanks than inside event 5e1. Diffusion through ice matrix or through liquid veins [Barnes et al., 2003] between one section and the other can result from this occupancy gradient. Ikeda et al. [2000b] suggested that 1–3% of the total air content is dissolved in the ice lattice. Since oxygen is more soluble as nitrogen in ice [Ikeda et al., 1999], this

diffusion process would preferentially drive oxygen from the sides to the center of event 5e1. Associated to this diffusion, a mass dependent fractionation would deplete the flanks in  $^{16}\text{O}$ . It could be one way to explain why an original signal showing high  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in the center ( $\sim 0.6\text{‰}$  if we imagine to back-diffuse the  $^{16}\text{O}$  from the flanks) can have been transformed to the measured signal. Post-coring effects took place.

[25] As the storage temperature of the ice after drilling was too high ( $-20^{\circ}\text{C}$  to  $-25^{\circ}\text{C}$  instead of  $-30^{\circ}\text{C}$ ) according to *Uschida and Hondoh* [2000], some clathrates must have relaxed to air bubbles. After formation of air bubbles in the ice, we expect an extension and possible formation of ice core fractures. Because of its smaller molecular radius,  $\text{O}_2$  should escape preferentially from air bubbles out in atmospheric air. Such an explanation was proposed by *Bender et al.* [1995] to explain the sample depletion in  $\text{O}_2$  and Ar relative to  $\text{N}_2$  in numerous polar ice cores. Moreover, they found a simultaneous enrichment in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  for some very poorly preserved samples. Our results show an  $\text{O}_2$  depletion that is far from being homogeneous suggesting heterogeneous leaks. The only way to reconcile our results with a loss through micro-cracks is to involve heterogeneity in the grain sizes. *Lipenkov* [2000] showed that clathrates are more stable in small grains size ice. Consequently, less  $\text{O}_2$  would have escaped from the center of event 5e1 and both  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  would be more affected on the flanks, in agreement with our results. This explanation is consistent with an initial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  of  $\sim 0.15\text{‰}$  for ice inserted at the center of event 5e1 corresponding to stage 6c.

#### 4. Conclusion

[26] The GRIP ice core record has been clearly affected by ice folding as far as 300 m above the bedrock. Evidences had previously been shown on a large depth scale (1 m) by texture, chemistry and gas studies. Using an alternative method based on isotopic measurements in the air trapped in ice core ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and thermal diffusion properties in the firm, we demonstrate that event 5e1 must be ruled out as a true climatic event and that the ice core signal is due to a small scale ice folding (less than 20 cm thick). This result confirms that the GRIP record can not be used to infer climatic instability during the last interglacial period and therefore does not refute the MIS 5e stability shown by high resolution mid latitude records [*Sanchez Goñi et al.*, 1999].

[27] Our results also raise other problems regarding the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile that shows a parallelism with some chemistry data from *Steffensen et al.* [1997]. Post-trapping effects have probably affected the chemical and possibly the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile. Post-coring effects have more probably affected the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile through gas loss. The exploitation of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in the air trapped in the ice and of some chemical data ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{MSA}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) must then be carried out with care even if such phenomenon is at the time only observed on very small scale folding. The possibility of postcoring diffusion stresses that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  should be rather analyzed a short time after coring or in ice preserved at  $-30^{\circ}\text{C}$ .

[28] **Acknowledgments.** This work was supported by EC within the Pole-Ocean-Pole project (EVK2-2000-22067), the French Centre National de la Recherche Scientifique, the Programme National d'Etudes de la Dynamique du Climat, and the Institut Paul Emile Victor. We thank all GRIP participants for their cooperative effort. We also wish to thank J. P. Severinghaus, E. Wolff, P. Jean-Baptiste, J. M. Barnola and J. Chappellaz for discussions and their helpful comments.

#### References

- Alley, R. B., A. J. Gow, J. Johnsen, J. Kipfstuhl, D. A. Meese, and T. Thorsteinsson (1995), Comparaison of deep ice cores, *Nature*, 373, 393–394.
- Alley, R. B., A. J. Gow, D. A. Meese, J. J. Fitzpatrick, E. D. Waddington, and J. F. Bolzan (1997), Grain-scale processes, folding, and stratigraphic disturbances in GISP2 core, *J. Geophys. Res.*, 102, 26,819–26,830.
- Barnes, P. R. F., E. W. Wolff, H. M. Mader, R. Udisti, E. Castellano, and R. Röthlisberger (2003), Evolution of chemical peak shapes in the Dome C, Antarctica, ice core, *J. Geophys. Res.*, 108(D3), 4126, doi:10.1029/2002JD002538.
- Battle, M., et al. (1996), Atmospheric gas concentration over the past century measured in air from firm at the South Pole, *Nature*, 383, 231–235.
- Bender, M. (2002), Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 204, 275–289.
- Bender, M., T. Sowers, and L. D. Labeyrie (1994a), The Dole effect and its variation during the last 130,000 years as measured in the Vostok core, *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 363–376.
- Bender, M., P. P. Tans, J. T. Ellis, J. Orchardo, and K. Habfast (1994b), A high precision isotope ratio mass spectrometry method for measuring the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio of air, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4751–4758.
- Bender, M. L., T. Sowers, J. M. Barnola, and J. Chappellaz (1994c), Changes in the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firm at Vostok station, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 189–192.
- Bender, M., T. Sowers, and V. Lipenkov (1995), On the concentrations of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  and Ar in trapped gases from ice cores, *J. Geophys. Res.*, 100, 18,651–18,660.
- Caillon, N., J. Severinghaus, J. M. Barnola, J. Chappellaz, J. Jouzel, and F. Parrenin (2001), Estimation of temperature change and gas age - ice age difference, 108 Kyr BP, at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 106, 31,893–31,901.
- Caillon, N., J. P. Severinghaus, J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Kang, and V. Y. Lipenkov (2003), Timing of Atmospheric  $\text{CO}_2$  and Antarctic Temperature Changes Across Termination III, *Science*, 299, 1728–1731.
- Chappellaz, J., E. Brook, T. Blunier, and B. Malaizé (1997),  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  records from Greenland ice: A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and the Greenland Ice Sheet Project 2 ice-cores, *J. Geophys. Res.*, 102, 26,547–26,557.
- Craig, H., Y. Horibe, and T. Sowers (1988), Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps, *Science*, 242, 1675–1678.
- Dahl-Jensen, D., T. Thorsteinsson, R. Alley, and H. Shoji (1997), Flow properties of the ice from the Greenland Ice Core Project ice core: The reason for folds?, *J. Geophys. Res.*, 102, 26,831–26,840.
- Dahl-Jensen, D., K. Mosegaard, G. D. Guntherstrup, G. D. Clow, S. J. Johnsen, A. W. Hansen, and N. Balling (1998), Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science*, 282, 268–271.
- Dansgaard, W. (1964), Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436–468.
- Dansgaard, W., S. J. Johnsen, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. S. Guntherstrup, C. U. Hammer, J. P. Steffensen, A. Sveinbjörnsdottir, J. Jouzel, and G. Bond (1993), Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature*, 364, 218–220.
- Fuchs, A., and M. C. Leuenberger (1996),  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measured on the GRIP ice core document stratigraphic disturbances in the lowest 10% of the core, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1049–1052.
- Goujon, C., J.-M. Barnola, and C. Ritz (2003), Modeling the densification of polar firm including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4792, doi:10.1029/2002JD003319.
- Grachev, A. M., and J. P. Severinghaus (2003), Laboratory determination of thermal diffusion constants for  $^{22}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$  in air at temperature from  $-60$  to  $0^{\circ}\text{C}$  for reconstruction of magnitudes of abrupt climatic changes using the ice core fossil-air paleothermometer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 345–360.
- GRIP projects members (1993), Climatic instability during the last interglacial period revealed in the Greenland summit ice core, *Nature*, 364, 203–207.
- Grootes, P. M., M. Stuiver, J. W. C. White, S. J. Johnsen, and J. Jouzel (1993), Comparison of the oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature*, 366, 552–554.



- Ikeda, T., H. Fukazawa, S. Mae, L. Pepin, P. Duval, B. Champagnon, V. Y. Lipenkov, and T. Hondoh (1999), Extreme fractionation of gases caused by formation of clathrate hydrates in Vostok Antarctic ice, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 91–94.
- Ikeda, T., A. N. Salamatina, V. Y. Lipenkov, S. Mae, and T. Hondoh (2000a), Spatial distribution of air molecules within individual clathrate hydrates in polar ice sheets, *Ann. Glaciol.*, *31*, 252–256.
- Ikeda, T., A. N. Salamatina, V. Y. Lipenkov, and T. Hondoh (2000b), Air diffusion in polar ice sheets, in *Physics of Ice Core Records*, edited by T. Hondoh, pp. 393–421, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, Jpn.
- Johnsen, S. J., H. B. Clausen, W. Dansgaard, N. S. Gundestrup, A. Sveinbjörnsdóttir, J. Jouzel, C. U. Hammer, U. Andersson, D. Fisher, and J. White (1997), The  $\delta^{18}\text{O}$  record along the GRIP deep ice core and the problem of possible Eemian climatic instability, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,397–26,410.
- Jouzel, J., C. Lorius, J. R. Petit, C. Genthon, N. I. Barkov, V. M. Kotlyakov, and V. M. Petrov (1987), Vostok ice core: A continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years), *Nature*, *329*, 403–408.
- Kamawura, K. (2000), Variations of atmospheric components over the past 340,000 years from Dome Fuji deep ice core, Antarctica, Ph.D. thesis, Tohoku Univ., Sendai, Jpn.
- Kuhs, W. F., A. Klapproth, and B. Chazallon (2000), Chemical physics of clathrate hydrates, in *Physics of Ice Core Records*, edited by T. Hondoh, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, Japan.
- Kukla, G. J., et al. (2002), Last interglacial climates, *Quat. Res.*, *58*, 2–13.
- Landais, A., et al. (2003), A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core, *J. Geophys. Res.*, *108*(D18), 4563, doi:10.1029/2002JD003147.
- Lang, C., M. Leuenberger, J. Schwander, and S. Johnsen (1999),  $16^\circ\text{C}$  rapid temperature variation in central Greenland 70,000 years ago, *Science*, *286*, 934–937.
- Lauritzen, S.-E. (1995), High-Resolution Paleotemperature Proxy Record for the Last Interglaciation Based on Norwegian Speleothems, *Quat. Res.*, *43*, 1–14.
- Legrand, M., and P. Mayewski (1997), Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Rev. Geophys.*, *35*, 219–243.
- Leuenberger, M., C. Lang, and J. Schwander (1999),  $\delta^{15}\text{N}$  measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences: A case study for the 8200 B.P. event on GRIP ice, *J. Geophys. Res.*, *104*, 22,163–22,170.
- Leuenberger, M., P. Nyfeler, and J. Schwander (2002), Isotopic and Elemental Ratio Measurements on air from North GRIP Firm Air Sampling 2001, paper presented at Spring Meeting, Eur. Geophys. Soc., Nice.
- Lipenkov, V. Y. (2000), Air bubbles and air-hydrates crystal in the Vostok ice core, in *Physics of Ice Core Records*, edited by T. Hondoh, pp. 327–358, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, Jpn.
- Malaizé, B., D. Paillard, J. Jouzel, and D. Raynaud (1999), The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles, *J. Geophys. Res.*, *104*, 14,199–14,208.
- Martinson, D. G., N. G. Pisias, J. D. Hays, J. Imbrie, T. C. Moore, and N. J. Shackleton (1987), Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0–300,000 years chronostratigraphy, *Quat. Res.*, *27*, 1–30.
- Masson, V., P. Braconnot, J. Jouzel, N. De Noblet, R. Cheddadi, and O. Marchal (2000), Simulation of intense monsoons under glacial conditions, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 1747–1750.
- Meeker, L. D., P. A. Mayewski, M. S. Twickler, S. I. Whitlow, and D. Meese (1997), A 110,000-year history of change in continental biogenic emissions and related atmospheric circulation inferred from the Greenland Ice Sheet Project Ice Core, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,489–26,504.
- Paterson, W. S. B. (1994), *The Physics of Glaciers*, 3rd ed., Pergamon, New York.
- Petit, J. R., et al. (1999), Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, *399*, 429–436.
- Rempel, A. W., J. S. Wettlaufer, and E. D. Waddington (2002), Anomalous diffusion of multiple impurity species: Predicted implications for the ice core climate records, *J. Geophys. Res.*, *107*(B12), 2330, doi:10.1029/2002JB001857.
- Sanchez-Goni, M. F., F. Eynaud, J.-L. Turon, and N. J. Shackleton (1999), High resolution palynological record off the Iberian margin: Direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *171*, 123–137.
- Schwander, J., T. Sowers, J. M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, and B. Malaizé (1997), Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.*, *102*, 19,483–19,493.
- Severinghaus, J. P., and J. Brook (1999), Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, *286*, 930–934.
- Severinghaus, J. P., E. J. Brook, T. Sowers, and R. B. Alley (1996), Gaseous thermal diffusion as a gas-phase stratigraphic marker of abrupt warmings in ice core climate records, *Eos Trans. AGU*, *77*(17), Spring Meet. Suppl., F157.
- Severinghaus, J. P., T. Sowers, E. Brook, R. Alley, and M. Bender (1998), Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, *391*, 141–146.
- Severinghaus, J. P., A. Grachev, and M. Battle (2001), Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *2*, Paper number 2000GC000146.
- Shackleton, N. J., M. Chapman, M. F. Sanchez-Goni, D. Paillard, and Y. Lancelot (2002), The Classic Marine Isotope Substage 5e, *Quat. Res.*, *58*, 14–16.
- Sowers, T. A., M. L. Bender, and D. Raynaud (1989), Elemental and isotopic composition of occluded  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  in polar ice, *J. Geophys. Res.*, *94*, 5137–5150.
- Sowers, T., M. Bender, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and J. Orchado (1991), The  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{O}_2$  from air inclusions in the Vostok ice core: Timing of  $\text{CO}_2$  and ice volume change during the penultimate deglaciation, *Paleoceanography*, *6*, 669–696.
- Steffensen, J. P., H. Clausen, C. Hammer, M. Legrand and M. De Angelis (1997), the chemical composition of cold events within the Eemian section of the Greenland Ice Core Project ice core from Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,747–26,754.
- Suwa, M., J. von Fischer, and M. Bender (2003), Age reconstruction for the bottom part of the GISP2 ice core based on trapped methane and oxygen isotopes records, res. rep. Dep. Geoscience, Princeton, Univ., Princeton, N.J.
- Thorsteinsson, T., H. Kipfstuhl, H. Eicken, S. J. Johnsen, and K. Fuhrer (1995), Crystal size variations in Eemian-age ice from the GRIP ice core, central Greenland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *131*, 381–394.
- Thorsteinsson, T., J. Kipfstuhl, and H. Miller (1997), Textures and fabrics in the GRIP ice core, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,583–26,599.
- Uschida, T., and T. Hondoh (2000), Laboratory studies on air-hydrate crystals, in *Physics of Ice Core Records*, edited by T. Hondoh, pp. 423–457, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, Japan.
- Weiss, J., J. Vidot, M. Gay, L. Arnaud, P. Duval, and J.-R. Petit (2002), Dome Concordia ice microstructure: Impurities effect on grain growth, *Ann. Glaciol.*, *35*, 552–558.

N. Caillon, J. Jouzel, A. Landais, and V. Masson-Delmotte, IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS, Gif-sur-Yvette, France. (nicolas.caillon@lsce.cnrs-gif.fr; jouzel@lsce.saclay.cea.fr; landais@lsce.saclay.cea.fr; masson@lsce.saclay.cea.fr)

J. P. Steffensen, Department of Geophysics, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark. (jps@gfy.ku.dk)

J. Schwander, Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland. (schwander@climate.unibe.ch)

## A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core

Amaelle Landais,<sup>1</sup> Jérôme Chappellaz,<sup>2</sup> Marc Delmotte,<sup>2,3</sup> Jean Jouzel,<sup>1</sup> Thomas Blunier,<sup>4</sup> Christine Bourg,<sup>1</sup> Nicolas Caillon,<sup>1,5</sup> Stéphane Cherrier,<sup>1</sup> Bruno Malaizé,<sup>1,6</sup> Valérie Masson-Delmotte,<sup>1</sup> Dominique Raynaud,<sup>2</sup> Jakob Schwander,<sup>4</sup> and Jørgen Peder Steffensen<sup>5</sup>

Received 6 November 2002; revised 2 April 2003; accepted 17 June 2003; published 16 September 2003.

[1] The disturbed stratigraphy of the ice in the lowest 10% of the Greenland GRIP ice core prevents direct access to climatic information older than 110 kyr. This is especially regretful since this period covers the previous interglacial corresponding to marine isotopic stage 5e (MIS 5e, 130–120 kyr B.P.). Here we present a tentative reconstruction of the disturbed GRIP chronology based on the succession of globally well mixed gas parameters. The GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  chronological sequence is obtained by comparing a new set of  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{O}_2$  and  $\text{CH}_4$  measurements from the bottom section of the GRIP core with their counterpart in the Vostok Antarctic profiles. This comparison clearly identifies ice from the penultimate glacial maximum (MIS 6, 190–130 kyr B.P.) in the GRIP core. Further it allows rough reconstruction of the last interglacial period and of the last glacial inception in Greenland which appears to lay its Antarctic counterpart. Our data suggest that while Antarctica is already entering into a glaciation, Greenland is still experiencing a warm maximum during MIS 5e. *INDEX TERMS*: 1040 Geochemistry: Isotopic composition/chemistry; 1827 Hydrology: Glaciology (1863); 3344 Meteorology and Atmospheric Dynamics: Paleoclimatology; *KEYWORDS*: interglacial, ice cap, firn

**Citation:** Landais, A., et al., A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core, *J. Geophys. Res.*, 108(D18), 4563, doi:10.1029/2002JD003147, 2003.

### 1. Introduction

[2] Tracers in ice cores, such as water isotopic composition, greenhouse gases and chemical impurities, are used to reconstruct paleoclimatic and environmental conditions at the Earth's surface. Such reconstructions require that the quality and continuity of the records are ensured. These conditions are generally met on the summit of ice sheets or ice domes, where the annual surface temperature is low enough (below  $-30^\circ\text{C}$ ) to prevent summer melting. At

such locations dynamic disturbances, such as shearing of the ice, are supposed to be less pronounced than on sloped surfaces. The GRIP (Greenland Ice Core Project,  $72^\circ 43'\text{N}$ ,  $37^\circ 37'\text{W}$ ) and GISP2 (Greenland Ice Sheet Program 2,  $72^\circ 58'\text{N}$ ,  $38^\circ 48'\text{W}$ ) drilling sites in Central Greenland were chosen because they fulfill the above mentioned conditions. The isotopic records recovered from the two cores [Dansgaard et al., 1993; GRIP Project Members, 1993; Grootes et al., 1993] agree well on the top 90% of the core lengths. Nevertheless, significant discrepancies appear in the lowest 10%, for ice deeper than 2750 m of depth at GRIP and at GISP2, i.e., older than 105–110 kyr [Grootes et al., 1993].

[3] As the two drill locations are only 30 km apart from each other, the ice isotopic differences encountered in the bottom part of the cores cannot be attributed to different climatic conditions. The most plausible explanation relates to stratigraphic disturbances at the bottom of the ice sheet affecting one or both cores. Several studies, based on texture [Thorsteinsson, 1996], chemistry [Legrand et al., 1997; Yiou et al., 1997] and gases [Bender et al., 1994a; Souchez et al., 1995; Fuchs and Leuenberger, 1996; Chappellaz et al., 1997a] of the two cores, have indeed demonstrated the existence of such disturbances.

[4] Atmospheric trace gases whose lifetime exceeds the interhemispheric mixing time are tracers on a global scale.

<sup>1</sup>IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS, Gif sur Yvette, France.

<sup>2</sup>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, Saint Martin d'Hères, France.

<sup>3</sup>Now at Institut de Physique du Globe de Paris, Laboratoire de Cosmochimie et Géochimie, CNRS, Paris, France.

<sup>4</sup>Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Bern, Switzerland.

<sup>5</sup>Now at Scripps Institution of Oceanography, University of California San Diego, La Jolla, California, USA.

<sup>6</sup>Now at Département de Géologie et Océanographie, UMR CNRS 5805 EPOC, Université Bordeaux 1, Talence, France.

<sup>7</sup>Department of Geophysics, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark.



By combining several gases, it is possible to attribute the age of an unknown layer by comparison to records from different ice cores. In addition to providing a relative dating of the ice found at different depth levels in the two cores, the method also reveals the location of the ice flow disturbance. Among the four main gas components routinely measured in ice cores ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ),  $\text{CH}_4$  and air  $\text{O}_2$  isotopic ratio are preferentially used as such [Bender *et al.*, 1994a; Sowers and Bender, 1995; Blunier *et al.*, 1998; Blunier and Brook, 2001; Morgan *et al.*, 2002]. On the one hand,  $\text{CO}_2$  suffers from in situ production in Greenland ice [Anklin *et al.*, 1995], thus preventing secure comparison between Greenland and Antarctic records. On the other hand,  $\text{N}_2\text{O}$  shows sporadic artifacts in portions of Antarctic ice [Sowers, 2001; Flückiger *et al.*, 1999], especially in the cold and dusty ice of stage 6 possibly due to microbial contamination. For these reasons, combined measurements of  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  [Chappellaz *et al.*, 1997a] currently represent the only available reliable tool for the comparison over long time-scales between Antarctic and Greenland records. The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is mainly controlled by the global ice volume [Sowers *et al.*, 1991] and biological productivity [Bender *et al.*, 1994b] and  $\text{O}_2$  has a residence time of 1200 yr compared to which the 1 year required for interhemispheric exchange is negligible. Past methane emissions are primarily linked to wetlands extent and temperature [Chappellaz *et al.*, 1993] and potentially to hydrate decomposition [Kennett *et al.*, 2000]. The residence time of  $\text{CH}_4$  in the atmosphere is  $\sim 10$  yr. For most of the glacial-interglacial transitions, the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  change lags the  $\text{CH}_4$  variations by 4,000 to 8,000 yr [Petit *et al.*, 1999] (Figure 1a). Therefore the combination of the two gas records provides useful constraints in a phase plane representation, as shown in Figure 1b, which depicts the  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  relationship in the Vostok data sets between 390 and 110 kyr B.P. (on the GT4 timescale [Petit *et al.*, 1999]; see also caption of Figure 1). Using an implicit temporal evolution diagram, we clearly depict a distinct trajectory on a  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  phase plane for each major glacial-interglacial transition.

[5] Here we investigate the stratigraphic disturbances in the bottom section of the GRIP core using eighty  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements in the depth range 2750–3005 m, thus extending the work of Chappellaz *et al.* [1997a], which was based on thirty gas measurements. The stratigraphic interpretation relies on the comparison with the Vostok  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records (Figure 1a), which now encompass four complete climatic cycles, i.e., the last 420,000 years [Petit *et al.*, 1999]. We use these results to identify unambiguously ice sections from marine isotopic stages 5e and 6 (see Figure 1a) and to propose a tentative chronology and reconstruction for the glacial inception in Greenland.

## 2. Analytical Procedures

### 2.1. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$

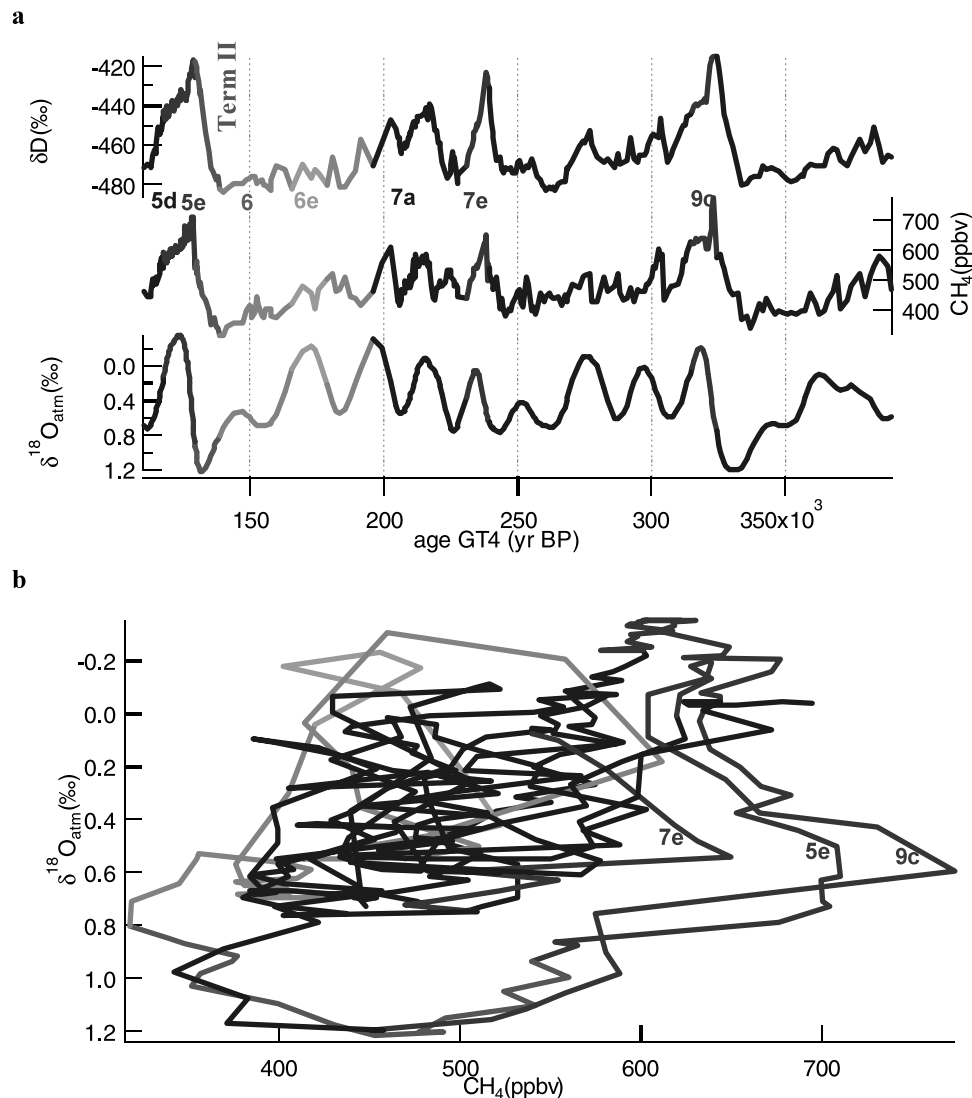
[6] The GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements (Figure 2a) were performed at the LSCE (pooled standard deviation of 0.04‰ on systematic duplicates) at eighty depth levels using two 10 cm long ice samples per depth level. The air

is extracted through a melt-refreeze method [Severinghaus and Brook, 1999; Sowers *et al.*, 1989; Caillon *et al.*, 2001] and isotopic ratios ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) are measured on a Finnigan MAT 252 mass spectrometer.

[7] Several slight corrections are applied to the measured  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  according to standard procedure [Bender *et al.*, 1994c]. For  $\delta^{15}\text{N}$ , a correction stands for the influence of  $\text{CO}^+$  (of mass 28) from the ionization of  $\text{CO}_2$ . However, the main source of analytical uncertainty results from the sensitivity of the  $\delta^{18}\text{O}$  mass spectrometer measurements to variations in  $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ . Indeed, the relative ionization efficiencies of  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$  in the mass spectrometer source are affected by differences in sample and standard  $\text{N}_2/\text{O}_2$  ratios, which is currently defined as the “chemical-slope” [Bender *et al.*, 1994c; Severinghaus *et al.*, 2001, 2003]. We experimentally determined a  $\delta^{18}\text{O}$  correcting factor on the order of 0.3‰ for a  $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$  enrichment of 30‰. The chemical slope has been checked weekly during all the duration of measurements and proved to be a constant value of 0.01 ‰/‰ with a  $1\sigma$  error of 0.001‰/‰ ( $\delta^{18}\text{O}$  per  $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ ). In addition, standard to standard comparison measurements were performed every day (overall  $1\sigma = 0.003\%$  for  $\delta^{15}\text{N}$  and 0.006‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ ) to prevent bias in the mass spectrometer measurements. Finally as  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  results are expressed using atmospheric air as standard, we regularly checked (at least twice a week) our laboratory standard versus atmospheric air to prevent any deviations in the standard isotopic composition (overall  $1\sigma = 0.004\%$  for  $\delta^{15}\text{N}$  and 0.007‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ ).

[8] A comparison between previous [Chappellaz *et al.*, 1997a] and new  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  series revealed the existence of a significant loss of  $\text{O}_2$  from the ice. We attributed this effect to ice storage as already observed by Bender *et al.* [1995]. Typically we observed a loss of  $\text{O}_2$  on the order of 3% (occasionally up to 8%) between the new series of samples and those previously analyzed in 1997, which were not at all or only slightly affected by this effect. We also observed an increase in the  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  that seems to be directly related to the  $\text{O}_2$  loss (a rough dependence between the two variables appeared with a  $R^2 = 0.6$ ), the maximum effect being on the order of 0.2‰ in the case of a very high loss of  $\text{O}_2$ . Because of the uncertainty associated with such correction, we chose to not correct the measured  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  depending on the  $\text{O}_2$  loss but we arbitrarily excluded the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data when an  $\text{O}_2$  loss higher than 5% was observed.

[9] Indeed, we checked the  $\text{O}_2$  loss effect from the Vostok core by measuring  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  on 6 duplicate samples from Termination II and by comparing them to results obtained by Sowers *et al.* [1993] (corrected by Bender *et al.* [1994b]) 14 years ago at URI. In 1997 [Chappellaz *et al.*, 1997a], the analytical systems at URI and at LSCE were roughly intercalibrated. The comparison between both data sets showed a systematic shift of +0.07‰ ( $1\sigma = 0.04\%$ ) for the new  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . This experiment confirms the storage effect, and we have such decreased the GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements by 0.07‰ to make them comparable with the Vostok record over the last 400 kyr [Sowers *et al.*, 1993; Bender *et al.*, 1994a; Malaizé *et al.*, 1999; Bender *et al.*, 1999] although the latter is a composite of samples stored over different time periods.



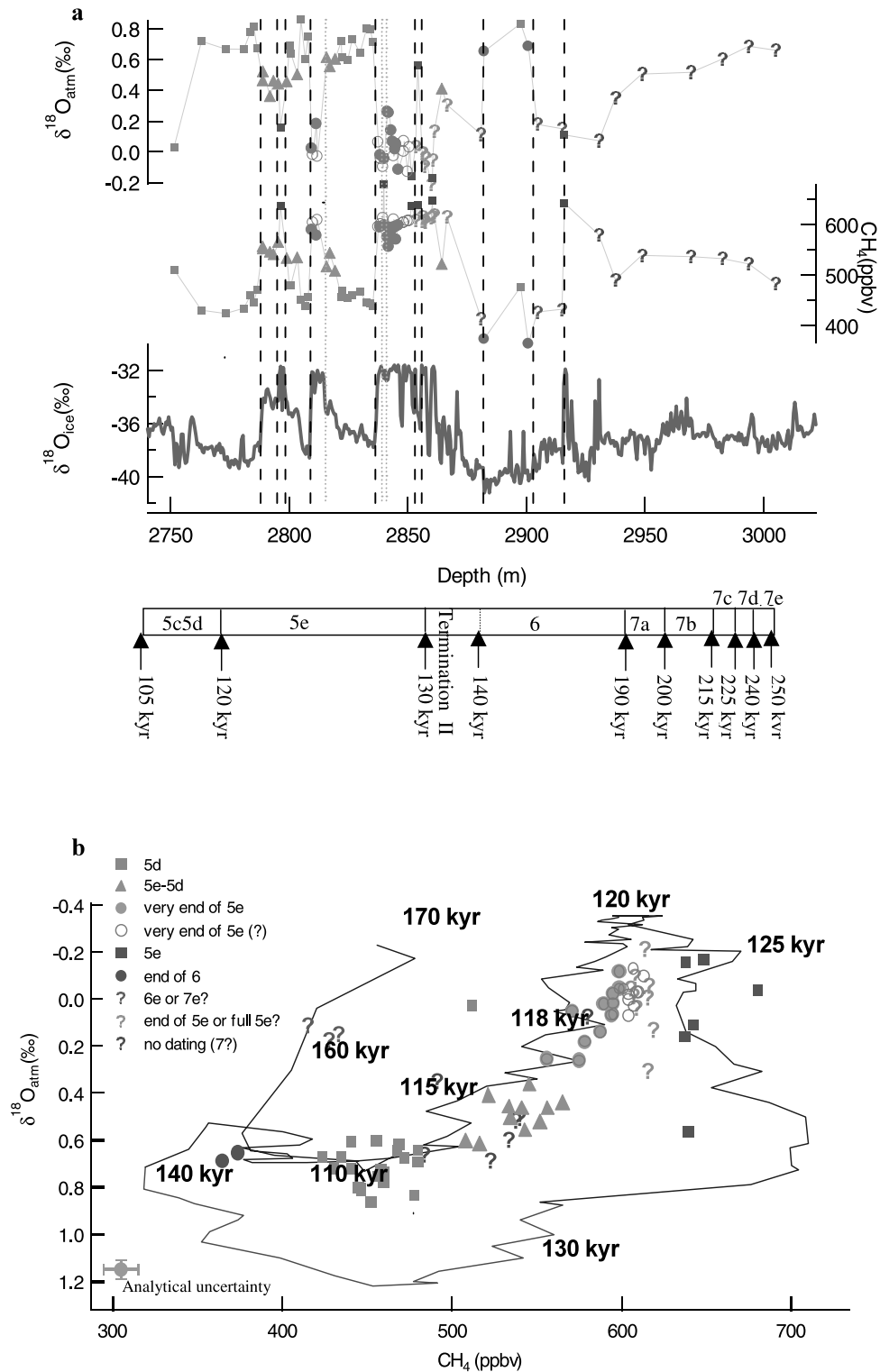
**Figure 1.** (a) Vostok  $\delta D$ ,  $CH_4$ , and  $\delta^{18}O_{atm}$  time series with indication of some marine isotopic stages (MIS) between 110 and 390 kyr B.P. (data are from *Petit et al.* [1999]). The marine isotope stage boundaries (initially described by *Martinson et al.* [1987]) are taken as the midtransition of the  $\delta^{18}O_{atm}$  profile, with a 2 kyr time lag taking into account the  $\delta^{18}O_{atm}$  delay on ice volume change [*Sowers et al.*, 1991]. Termination II is taken as the penultimate glacial-interglacial transition between stage 6 and stage 5e, but according to *Martinson et al.* [1987], it is part of MIS 6. (b) Vostok  $\delta^{18}O_{atm}/CH_4$  phase plane between 110 and 390 kyr B.P. The  $\delta^{18}O_{atm}$  record is interpolated on the better resolved  $CH_4$  record. Colors were chosen to indicate the clearest sequences: red for Termination II and purple for interglacial; light green for the high insolation maximum (6e) during stage 6 (green); blue for the remaining glacial variability. See color version of this figure at back of this issue.

[10] The instrument-corrected  $\delta^{18}O$  of  $O_2$  was then corrected for gravitational fractionation by subtracting twice the  $\delta^{15}N$ , supposed to be strictly of gravitational origin. A possible additional correction concerned the thermal diffusion. Sensitivity tests have been conducted; assuming a  $\delta^{15}N$  thermal fractionation of 0.1‰ (maximum effect), we calculated a maximum deviation of +0.03‰ on the final  $\delta^{18}O_{atm}$  value, considering the ratio of thermal sensitivity between the two pairs of isotopes [*Severinghaus et al.*, 2001]. With regard to our experimental uncertainty and the extreme thermal effect considered in the above calculation (which might not old

true for the present GRIP study), we thus neglected this effect.

## 2.2. $CH_4$

[11]  $CH_4$  mixing ratio measurements (Figure 2a) are performed at the LGGE using an automated and recently improved wet extraction method (Chappellaz et al., in preparation, 2003). Eighty samples were analyzed at exactly the same depths as the 80  $\delta^{18}O_{atm}$  samples with a 10 cm resolution. Each sample was analyzed three times with a Flame Ionization Detector equipped gas chromatograph resulting in a 10 ppbv internal reproducibility ( $1\sigma$ ). As



**Figure 2.** (a)  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profiles for the bottom of the GRIP ice core. The GRIP dating here is estimated by an ice flow model assuming no mixing [Johnsen *et al.*, 1993]. (b)  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data pairs from the bottom part of the GRIP core compared with the Vostok phase plane (line) between 110 and 170 kyr with Termination II (indicated in red). The uncertainty envelope around Vostok trajectory accounts for experimental uncertainty in Vostok measurements and for uncertainty in the estimation of interhemispheric gradient. The GRIP data pairs were divided into nine zones marked with signs and colors corresponding to their positions with regard to the Vostok trajectory (Termination II again indicated with red line). Note that the same legend is used for Figures 2a and 2b. See color version of this figure at back of this issue.

CH<sub>4</sub> sources are essentially located in the Northern Hemisphere, a slight inter-polar gradient must be taken into account when comparing Antarctic and Greenland records [Chappellaz et al., 1997b; Dällenbach et al., 2000]. Between cold and warm periods this gradient varies from 5 to 8% of the Greenland CH<sub>4</sub> mixing ratio. Most of the observed CH<sub>4</sub> levels in the bottom part of the GRIP core correspond to intermediate or interglacial mixing ratios. Therefore for the comparison with Vostok CH<sub>4</sub>, a systematic interglacial correction of -7% has been applied to GRIP data.

[12] New CH<sub>4</sub> measurements on 6 samples of the Vostok core over Termination II were performed. No significant difference appeared with the original Vostok CH<sub>4</sub> series (initially measured with the previous LGGE methane analytical system [Chappellaz et al. [1990], corrected by Chappellaz et al. [1997a]]) and thus no analytical correction was required for comparing GRIP and Vostok CH<sub>4</sub> data sets.

[13] This new CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> data set is an extension of the data set presented by Chappellaz et al. [1997a]: neighboring depth samples were analyzed and gave similar results. However, we present here only the new data set since (1) all CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> measurements were performed at exactly the same depth (which was not the case in the paper of 1997), thus eliminating any bias due to differences in the gas mixing ratio between neighboring samples, and (2) the analytical uncertainty on δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> measurements has been significantly reduced.

### 2.3. Vostok CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> Phase Plane Over Four Climatic Cycles

[14] The mean time resolution of the Vostok δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> and CH<sub>4</sub> profiles (Figure 1a) is 1800 yr and 1200 yr, respectively. The Vostok δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> record has high enough resolution compared to the mean residence time of atmospheric oxygen (~1200 yr) to fully capture its past variability. This, however, is not the case for the CH<sub>4</sub> record, especially during stages 6 and 7 when the resolution is 5 kyr compared to an atmospheric residence time of 10 yr.

[15] During the past 110 kyr, there is apparently no stratigraphic disturbance in the two Greenland summit deep cores, GRIP and GISP2 [Dansgaard et al., 1993; Grootes et al., 1993], which precludes the possibility for the corresponding ice to be encountered in the bottom part of the two cores. To identify the GRIP bottom sections with respect to Vostok, analogous gas sequences are searched for in the undisturbed CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> phase plane from Vostok between 110 and 390 kyr B.P. (Figure 1b).

[16] The full Vostok phase plane cannot be used to unambiguously constrain the GRIP chronology. Indeed most of the glacial phase plane sequences are shared between consecutive climatic cycles and within glacial cycles themselves (especially the center of the phase plane on Figure 1b pictured with blue lines). Only sequences of glacial-interglacial transitions, interglacial optima and glacial inceptions provide clear and specific CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> data pairs that can be used to constrain the chronology [Raynaud et al., 2003].

## 3. Results: GRIP and Vostok CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> Phase Plane

[17] Assuming no stratigraphic disturbances, GRIP ice flow calculations show that ice from stages 7d and 7e near

3000 m of depth should be strongly affected by thinning [Dansgaard et al., 1993] (Figure 2a) and therefore suggest a very weak probability of finding a significantly thick layer of ice older than stage 8. Moreover, the lowest values of δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> found in the GRIP profile are not compatible with ice from stage 7 and the highest GRIP methane mixing ratio is too low to fit the maximum of MIS 9. For these reasons and due to the ambiguity of CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> data pairs over stage 7 on the Vostok phase plane making the identification difficult, we restrict the search for analogous pairs of CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> between GRIP (above 2920m) and Vostok to the time period between 110 and 170 kyr B.P. (from stage 5d to stage 6). This assumption constitutes the main limit to our approach as we have no proof yet that ice older than 170 kyr B.P. is absent from GRIP sections above 2920 m.

[18] The resulting ages proposed for GRIP sections are relative to the Vostok GT4 timescale (which has an accuracy better than 15 kyr [Petit et al., 1999]) and are in no way claimed to be absolute or independent ages. In order to attribute Vostok ages to CH<sub>4</sub>/δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> pairs from GRIP, we superimposed them to the Vostok phase plane trajectory (Figure 2b) which includes by quadratic addition error bars due to interhemispheric CH<sub>4</sub> gradient (20 ppbv) and analytical errors on Vostok measurements (10 ppbv for CH<sub>4</sub> and 0.07‰ for δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub>). This comparison enables the attribution of constrained ages for several ice layers and leads to the following conclusions :

[19] 1. The lack of samples with high δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> confirms previous gas studies conducted on both GRIP and GISP2 cores [Chappellaz et al., 1997a; Bender et al., 1994a] and indicates that no ice from Termination II (defined as the transition between full glacial and interglacial in Antarctica, Figure 1a) can be identified in Greenland Summit cores so far. Note that lack of detailed measurements in the depth range 2860–2880 m prevents reaching a definite conclusion on such absence.

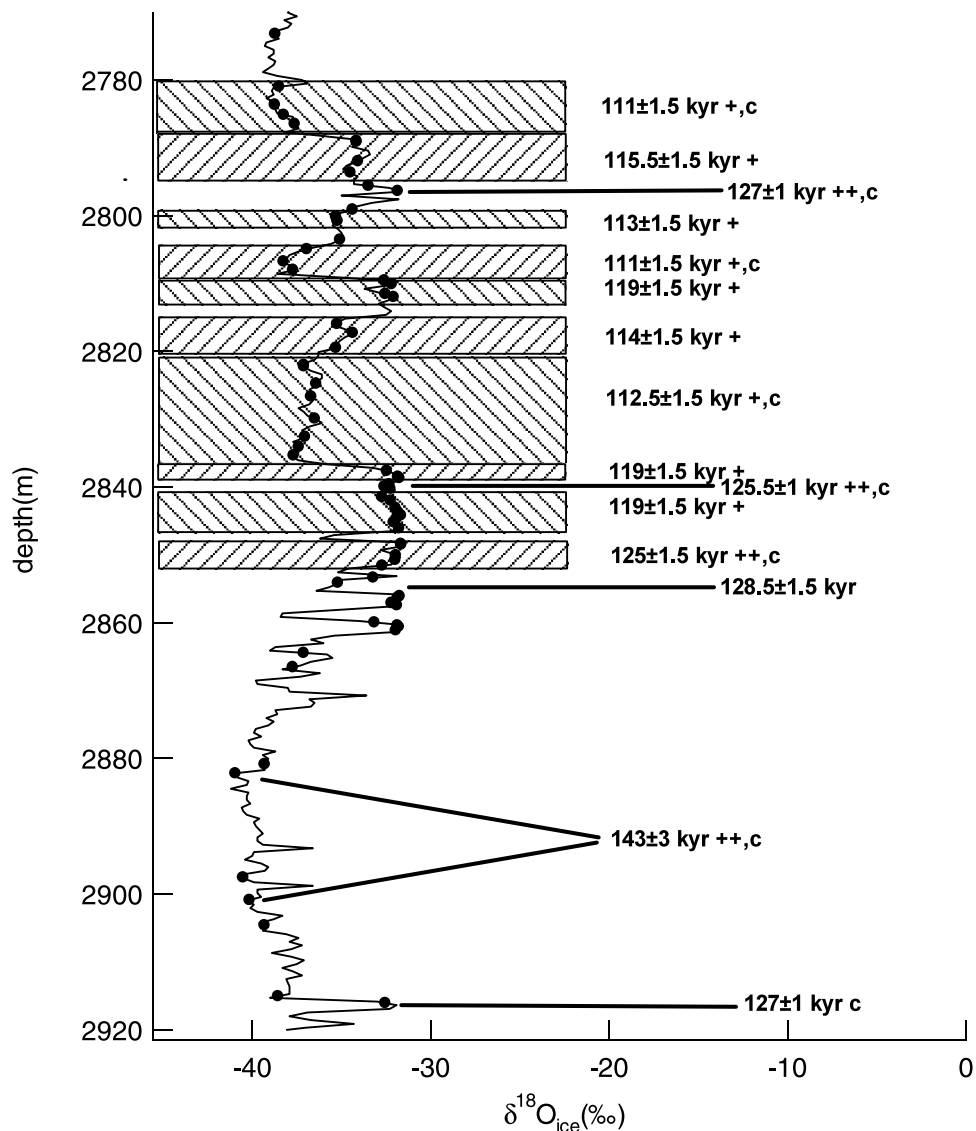
[20] 2. Two ice sections (at 2882 and 2900 m depth) with low CH<sub>4</sub> levels and relatively high δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> correspond to a quite well-defined region, at the end of stage 6 (~140–145 kyr B.P. on Vostok timescale). The identification of ice from the penultimate glacial stage is confirmed at these depths by three gas measurements from Chappellaz et al. [1997a] and small crystal sizes [Thorsteinsson et al., 1997].

[21] 3. Most GRIP samples from 2780 to 2850 m lie on the Vostok phase plane trajectory characteristic of the 5e-5d glacial inception. The sequence of these data pairs with increasing depth shows back-and-forth between the 5d and 5e regions along this specific trajectory, probably reflecting several fold axes in this 100 m thick layer.

[22] 4. A few data pairs with relatively high CH<sub>4</sub> levels can be attributed unambiguously to stage 5e according to the Vostok gas trajectory.

[23] Some of the data pairs in Figures 2a and 2b (open green circles) attributed to the end of stage 5e may be questioned. Their attribution is indeed based on the high correlation of water isotopic composition and chemical data between adjacent ice samples marked with open and closed circles. Moreover, this high correlation warrants that the following reconstruction of δ<sup>18</sup>O<sub>ice</sub> is independent of the presence of those data pairs.



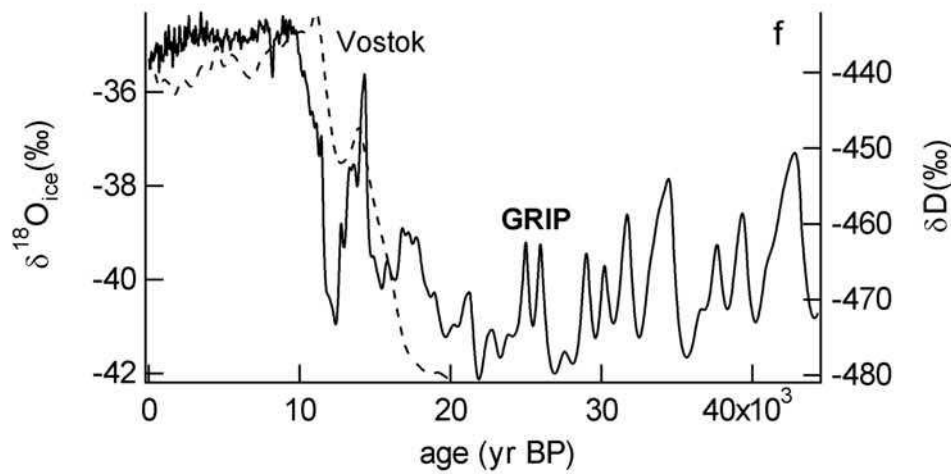
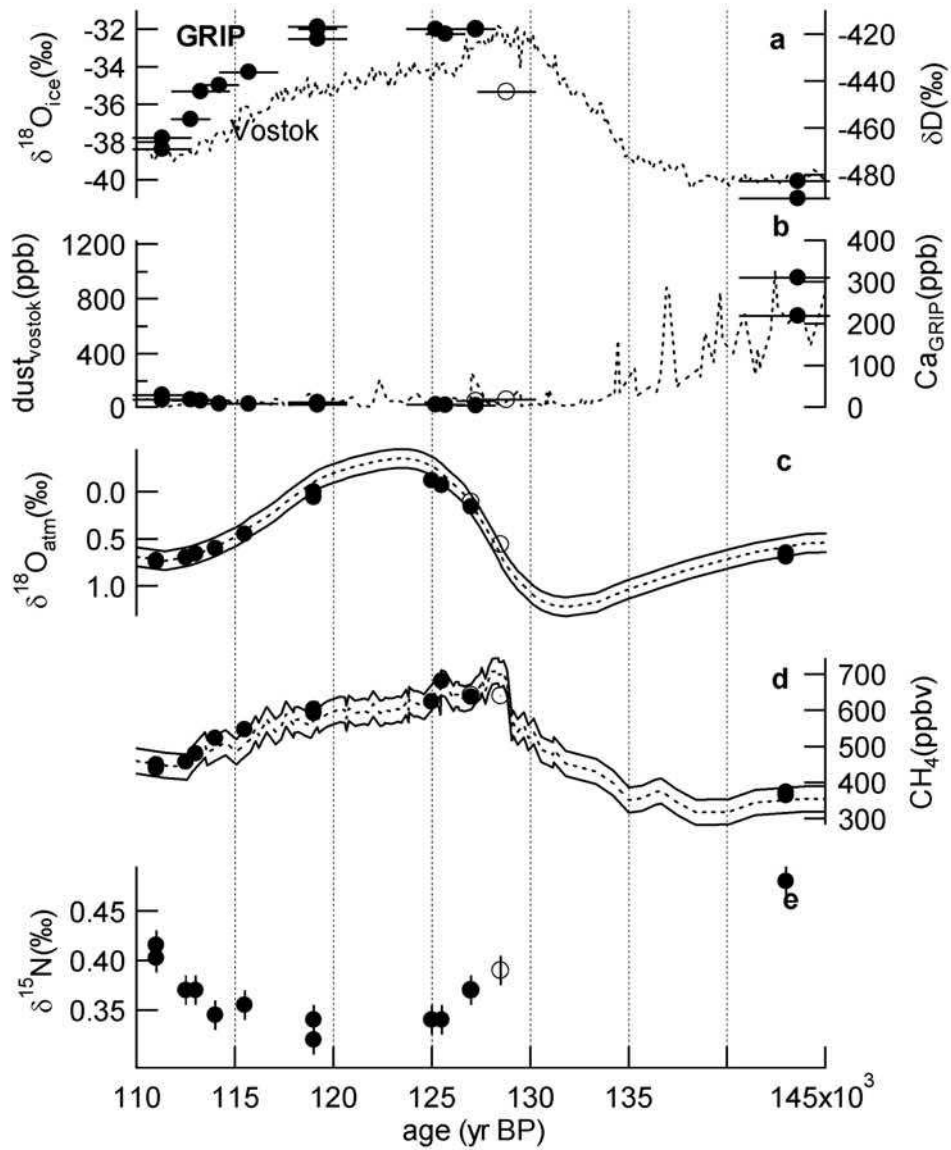


**Figure 3.** Succession of identified layers between 2780 and 2920 m with associated gas ages from identification of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}/\text{CH}_4$  data pairs with Vostok trajectory. Solid circles indicate the exact depth on the GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile where gas measurements were performed and then where ice data were used for reconstruction (Figure 4). The boxes stand for a set of gas measurements suggesting the same age assignation. The confidence levels for each layer is indicated by symbols: zero, one, or two crosses indicate high, little, or no ambiguity for GRIP  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  compared to Vostok values; the letter “c” stands for agreement between available chemistry data and the characteristic values of glacial and interglacial stages in Greenland (all available data in the GRIP bottom part agree with chemical tendencies between cold and warm stages). Dating uncertainties take into account the errors in delta ages calculations for Vostok (around 10% of the delta age) and for GRIP (200 years). Note that the dating is only relative to Vostok GT4 used as a temporal reference here.

[24] Two main GRIP depth sections could not be dated without ambiguity : from 2860 to 2880m, and beneath 2920m. For the former, the depth covers the GRIP region originally supposed to belong to the Eemian and shows

surprising chemical measurements difficult to reconcile with ice mixing [Steffensen *et al.*, 1997]. For the latter, ice crystal studies show no abrupt transition [Thorsteinsson *et al.*, 1997] suggesting the absence of stratigraphic

**Figure 4.** (opposite) Reconstitution of (a) the GRIP (solid circles)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and (b) calcium profiles against ice age (bottom scale: GRIP age deduced from the Vostok GT4 scale and from the gas-ice age differences evaluated thanks to GRIP  $\delta^{15}\text{N}$  reconstructed profile (Figure 4e)). Comparison is made with measured Vostok profiles (dotted lines) of (a)  $\delta\text{D}$  and (b) dust. (c) The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and (d)  $\text{CH}_4$  at GRIP and Vostok (with associated uncertainty envelope). (f) comparison between Vostok  $\delta\text{D}$  [Petit *et al.*, 1999] and GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  [Dansgaard *et al.*, 1993] profiles for the Holocene period against age. The open circles represent questionable reconstructed points.



disturbance. On the contrary, small scale (of the order 1–8 cm) visible folding [Dahl-Jensen *et al.*, 1997] and flat water stable isotope profile as in Vostok bottom ice sections [Souchez *et al.*, 2002] suggest ice layer mixing at a scale inferior to the gas and ice sampling resolution. Here GRIP bottom  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements showing stage 7 or older stable levels do not enable to discriminate between the two hypotheses.

[25] Each of the  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  discontinuities (GRIP depth trajectory inconsistent with Vostok temporal evolution) has a parallel in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record (Figure 2a). Moreover, the calculated correlation between chemistry data from neighboring bags is low where  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  show discontinuities. These discontinuities could result from strong local shearing in the stratigraphy of the bottom part of the GRIP core [Alley *et al.*, 1997] and/or ice flow convergence following bedrock irregularities and leading to random ice-layer mixing, both mechanisms bringing into contact ice layers from very different ages. Note that we probably missed several other discontinuities, simply because the sampling resolution of our  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data pairs (10 cm samples at depth ranges between 55 cm and several meters) is far smaller than the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  resolution (2.5 cm).

#### 4. A Tentative Reconstruction of Greenland MIS 5e and Glacial Inception

[26] On the basis of the Vostok-GRIP gas comparison, we propose a stratigraphy for the bottom section of the GRIP ice core (Figure 3). We can now directly compare the reconstructed climatic signal from Greenland ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) to its Antarctic counterpart (Vostok  $\delta\text{D}$  record, Figure 4). Instead of representing each individual data pair in the sequence, we choose to average neighboring data pairs (3 to 4 on average) and the associated ice- $\delta^{18}\text{O}$  climate proxy. The comparison between discrete chemical measurements conducted on the bottom parts of GRIP [Steffensen *et al.*, 1997] and GISP2 cores [Legrand and Mayewski, 1997] reinforces the validity of our reconstruction with higher values of calcium, magnesium, potassium, chloride and sulfate during cold periods (here stage 6) than during warm periods (here stage 5e). Figure 3 also displays confidence levels for the dating of each ice layer on a gas-age scale (see legend). Note that this dating is not suitable for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  because it does not take into account the age differences between the trapped gas and surrounding ice ( $\Delta\text{age}$ ) at GRIP. To obtain the best estimation of the  $\Delta\text{age}$  we extracted the mean  $\delta^{15}\text{N}$  signal (supposed to be strictly gravitational) for each ice layer (Figure 4e). This reconstructed signal combined with different possible temperature evaluations from the isotopic paleothermometer ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  [Jouzel, 1999]) gives a rough estimation of the close-off depth (COD) and of the  $\Delta\text{age}$  [Schwander *et al.*, 1997]. The different temperature scenarios [e.g., Cuffey and Marshall, 2000] lead to small changes in COD (<3 m) compared to the 70 m/90 m COD corresponding to MIS 5e/full glacial. The  $\Delta\text{age}$  for the different ice sections was thus evaluated to lie between 200 and 600 years with an associated uncertainty of 200 years (upper evaluation with extreme values of  $\delta^{15}\text{N}$  and of temperatures). The age indicated in Figure 4 for ice measurements ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and Ca) is then corrected from  $\Delta\text{age}$  and errors bars account for

uncertainties on the dating relative to Vostok (Figure 2b) and on  $\Delta\text{age}$ .

[27] Figure 4 displays the tentatively-reconstructed temporal evolution for GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  [Dansgaard *et al.*, 1993], a proxy of temperature change and calcium [Fuhrer *et al.*, 1993], an indicator of past atmospheric transport and/or continental dust source. The attribution of an age to each GRIP 10 cm ice layer through gas measurements leads to a discrete and poorly detailed  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  reconstruction. Nevertheless, the reconstructed GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and the Vostok  $\delta\text{D}$  profiles clearly show that the last interglacial ended later in Greenland than in Antarctica :  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  remains very high during the stage 5e in Greenland whereas  $\delta\text{D}$  drops sooner in Antarctica, only 2 kyr after the interglacial optimum. At the same time,  $\text{CH}_4$  undergoes a long period with high values (10 kyr) compared to the relatively short maximum of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

[28] This relatively long and warm period in Greenland compared to Antarctica finds agreement with pollen records in the lake sediments and off the Iberian margin [Kukla *et al.*, 2002; Sanchez-Goñi *et al.*, 1999] that describes a long and stable interglacial in Central Europe lasting around 13,000 yr [Turner, 2002]. Directly relevant to Greenland climate are proxy records for the deep North Atlantic circulation and North Atlantic sea-surface temperatures which show a persistent interglacial maximum for approximately 10 kyr [Adkins *et al.*, 1997; Cortijo *et al.*, 1999]. This reconstruction is then a supplementary argument in favor of a long interglacial in northern Europe at the same time as the onset of continental ice caps as indicated by our  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements (Figure 4). A comparison with Holocene on Figure 4 confirms that climate was warmer during 5e than nowadays [Dansgaard *et al.*, 1993]. Interestingly, a single data pair at 2854.15 m of depth, with intermediate  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and relatively elevated  $\text{CH}_4$  levels (dated at 128.5 kyr according to the Vostok chronology), provides a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  value significantly lower than other 5e data pairs. On the reconstructed Greenland isotopic profile, it seems to pin-point the very end of the deglaciation, at a time when Antarctica is already showing full interglacial conditions. The lack of other data pairs with similar characteristics prevents us to ascertain this feature but if real, Termination II would thus share the same pattern as observed for the end of Termination I, with a significant delay of Greenland maximum warming compared to Antarctica.

[29] Apart from the data pair at 2854.15 m, it remains very surprising that no ice from the Termination II period (130–140 yr BP) can be identified in the bottom part of GRIP. According to ice flow models, at least 20 meters of such ice should be observed in GRIP core after normal thinning. A possible explanation may be linked to very small grains supposed to characterize such ice [Thorsteinsson *et al.*, 1997; Dahl-Jensen *et al.*, 1997], making it particularly sensitive to shear stress, and hence easier to be thinned and folded on a centimeter scale.

[30] An extreme scenario could be envisaged where the Greenland Eemian reached climatic conditions leading to complete surface melting in Greenland [Koerner, 1989], hiatus of accumulation, and ablation of the ice previously accumulated during the deglaciation. This would still be imprinted in the GRIP ice, through refrozen ice layers associated with low gas content and anomalous deuterium

excess. Indeed GRIP air content measurements [Raynaud *et al.*, 1997] do not reveal such features and suggest that the elevation at Summit remained above 3000 m. In addition ice sheet modeling [Cuffey and Marshall, 2000; Huybrechts, 2002] suggests a persistency of the center Greenland ice sheet during the MIS 5e with similar elevation at the summit as nowadays. Finally deuterium excess measurements (additional data obtained outside of this work) remain within the normal range (4–11‰) observed during the 100 kyr at Summit. A partial deglaciation that lowers the ice sheet elevation is therefore unlikely to be the cause of the lack of Termination II ice through massive melting or sublimation. To emphasize this conclusion, it must be noticed that Koerner's study was based on two coastal sites in Greenland (Dye3 and Camp Century) that modeling studies show to be ice free during MIS 5e.

[31] The most probable scenario explaining the lack of Termination II ice in the GRIP core involves divides of ice flow along bedrock irregularities, bringing apart ice layers depending on their rheology. Moreover the lack of measurements in the bottom part where ice is possibly mixed on a very small scale could explain that we can not identify the ice from Termination II even if some is present on the GRIP bottom section.

[32] Our results suggest that between 2780 and 2920 m the ice mixing still preserves part of the chronology with ice layers from 5d-5e transition preferentially at the top of the sequence and ice from the penultimate glacial or older (stage 6) at the bottom section near 2920m. This is not inconsistent with alternative estimates of very old basal ice (2.4 million years from Souchez [1997] or 400,000 years from  $^{10}\text{Be}/^{36}\text{Cl}$  (Muscheler and Beer, personal communication)).

## 5. Conclusions

[33] The new sets of measurements of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\text{CH}_4$  in the bottom sections of the GRIP core show a complex stratigraphy below 2780 m depth. The comparison between those data pairs and the Vostok  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}$  phase plane between 110 and 170 kyr leads to a quite unambiguous identification of several discrete ice layers. It confirms the identification of ice from the latest part of Stage 6 deep in Greenland Summit ice. Our gas-based reconstruction of the MIS 5e is confirmed by the reconstructed time sequences of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and dust indicators compared to Vostok records or north Atlantic marine sediment temperature reconstructions.

[34] Although somehow disappointing due to missing ice layers, impossibility to date other layers that are problematic regarding chemistry data, our method still provides the only glacial inception reconstruction from existing Greenland ice cores. The lag between cross-dated GRIP and Vostok  $\delta^{18}\text{O}$  during this glacial onset reaches several thousands of years, Antarctica getting colder significantly before Greenland. The drilling of the last 80 m at North GRIP in 2003 may provide soon a more complete picture of this time period.

[35] **Acknowledgments.** This work was supported by EC within the Pole-Ocean-Pole project (EVK2-2000-22067), the French Centre National de la Recherche Scientifique, the Programme National d'Etudes de la Dynamique du Climat, and the Institut Paul Emile Victor. It is a contribution to the Greenland Ice Core Project (GRIP) organized by the European Science Foundation. We thank all GRIP participants for their cooperative

effort. We also wish to thank Gabrielle Dreyfus for contributing to the clarity of the text. This is LSCE contribution 0972.

## References

- Adkins, J. F., E. A. Boyle, L. Keigwin, and E. Cortijo, Variability of the North Atlantic thermohaline circulation during the last interglacial period, *Nature*, 390, 154–156, 1997.
- Alley, R. B., A. J. Gow, D. A. Meese, J. J. Fitzpatrick, E. D. Waddington, and J. F. Bolzan, Grain-scale processes, folding, and stratigraphic disturbances in GISP2 core, *J. Geophys. Res.*, 102, 26,819–26,830, 1997.
- Anklin, M., J.-M. Barnola, J. Schwander, B. Stauffer, and D. Raynaud, Processes affecting the  $\text{CO}_2$  concentrations measured in Greenland ice, *Tellus, Ser. B*, 47, 461–470, 1995.
- Bender, M., T. Sowers, M. L. Dickson, J. Orchado, P. Grootes, P. A. Mayewski, and D. A. Meese, Climate correlations between Greenland and Antarctica during the last 100,000 years, *Nature*, 372, 663–666, 1994a.
- Bender, M., T. Sowers, and L. D. Labeyrie, The Dole effect and its variation during the last 130,000 years as measured in the Vostok core, *Global Biogeochem. Cycles*, 8(3), 363–376, 1994b.
- Bender, M., P. P. Tans, J. T. Ellis, J. Orcharto, and K. Habfast, A high precision isotope ratio mass spectrometry method for measuring the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio of air, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4751–4758, 1994c.
- Bender, M., T. Sowers, and V. Lipenkov, On the concentrations of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and Ar in trapped gases from ice cores, *J. Geophys. Res.*, 100(D9), 18,651–18,660, 1995.
- Bender, M., B. Malaize, J. Orchado, T. Sowers, and J. Jouzel, High precision correlations of Greenland and Antarctic ice core records over the last 100 kyr, in *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 112, edited by, pp. 149–164, AGU, Washington, D. C., 1999.
- Blunier, T., and E. J. Brook, Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science*, 291, 109–112, 2001.
- Blunier, T., et al., Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period, *Nature*, 394, 739–743, 1998.
- Caillon, N., J. Severinghaus, J. M. Barnola, J. Chappellaz, J. Jouzel, and F. Parrenin, Estimation of temperature change and gas age-ice age difference, 108 kyr B.P., at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31,893–31,901, 2001.
- Chappellaz, J., J. M. Barnola, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and C. Lorius, Atmospheric  $\text{CH}_4$  record over the last climatic cycle revealed by the Vostok ice core, *Nature*, 345, 127–131, 1990.
- Chappellaz, J., I. Fung, and A. M. Thompson, The atmospheric  $\text{CH}_4$  increase since the Last Glacial Maximum: Sources estimates, *Tellus, Ser. B*, 45, 228–241, 1993.
- Chappellaz, J., E. Brook, T. Blunier, and B. Malaizé,  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  records from Greenland ice: A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and the Greenland Ice Sheet Project 2 ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,547–26,557, 1997a.
- Chappellaz, J., T. Blunier, S. Kints, A. Dällenbach, J.-M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud, and B. Stauffer, Changes in the atmospheric  $\text{CH}_4$  gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *J. Geophys. Res.*, 102(D13), 15,987–15,997, 1997b.
- Cortijo, E., S. Lehman, L. Keigwin, M. Chapman, D. Paillard, and L. Labeyrie, Changes in meridional temperature and salinity gradients in the North Atlantic Ocean ( $30^\circ$ – $72^\circ\text{N}$ ) during the last interglacial period, *Paleoceanography*, 14(1), 23–33, 1999.
- Cuffey, K. M., and S. J. Marshall, Substantial contribution to sea-level rise during the last interglacial from the Greenland ice sheet, *Nature*, 404, 591–594, 2000.
- Dahl-Jensen, D., T. Thorsteinsson, R. Alley, and H. Shoji, Flow properties of the ice from the Greenland Ice Core Project ice core: The reason for folds?, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,831–26,840, 1997.
- Dällenbach, A., T. Blunier, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz, and D. Raynaud, Changes in the atmospheric  $\text{CH}_4$  gradient between Greenland and Antarctica during the last glacial and the transition to the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, 27(7), 1005–1008, 2000.
- Dansgaard, W., S. J. Johnsen, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. S. Guntherstrup, C. U. Hammer, J. P. Steffensen, A. Sveinbjörnsdóttir, J. Jouzel, and G. Bond, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature*, 364, 218–220, 1993.
- Flückiger, J., A. Dällenbach, T. Blunier, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, and J. M. Barnola, Variations in atmospheric  $\text{N}_2\text{O}$  concentration during abrupt climatic changes, *Science*, 285, 227–230, 1999.
- Fuchs, A., and M. C. Leuenberger,  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measured on the GRIP ice core document stratigraphic disturbances in the lowest 10% of the core, *Geophys. Res. Lett.*, 23(9), 1049–1052, 1996.



- Fuhrer, K., A. Neftel, M. Anklin, and V. Maggi, Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, central Greenland, *Atmos. Environ.*, 12, 1873–1880, 1993.
- GRIP Project Members, Climatic instability during the last interglacial period revealed in the Greenland summit ice-core, *Nature*, 364, 203–207, 1993.
- Grootes, P. M., M. Stuiver, J. W. C. White, S. J. Johnsen, and J. Jouzel, Comparison of the oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature*, 366, 552–554, 1993.
- Huybrechts, P., Sea-level change at the LGM from ice-dynamic reconstruction of the Greenland and Antarctic ice sheets during the glacial cycles, *Quat. Sci. Rev.*, 21, 203–231, 2002.
- Jouzel, J., Towards a calibration of the isotopic paleothermometer, *Science*, 286, 910–911, 1999.
- Kennett, J. P., K. G. Cannariato, I. L. Hendy, and R. J. Behl, Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials, *Science*, 288, 128–130, 2000.
- Koerner, R. M., Ice core evidence for extensive melting of the Greenland ice sheet in the last interglacial, *Science*, 244, 964–968, 1989.
- Kukla, G. J., et al., Last interglacial climates, *Quat. Res.*, 58, 2–13, 2002.
- Legrand, M., and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Rev. Geophys.*, 35(3), 219–243, 1997.
- Legrand, M., C. Hammer, M. De Angelis, J. Savarino, R. Delmas, H. Clausen, and S. J. Johnsen, Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO<sub>4</sub>) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core project (central Greenland) ice core, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,663–26,680, 1997.
- Malaizé, B., D. Paillard, J. Jouzel, and D. Raynaud, The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles, *J. Geophys. Res.*, 104(D12), 14,199–14,208, 1999.
- Martinson, D. G., N. G. Pisias, J. D. Hays, J. Imbrie, T. C. Moore, and N. J. Shackleton, Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0–300,000 years chronostratigraphy, *Quat. Res.*, 27, 1–30, 1987.
- Morgan, V., M. Delmotte, T. van Ommen, J. Jouzel, J. Chappellaz, S. Woon, V. Masson-Delmotte, and D. Raynaud, Relative timing of deglacial events in Antarctica and Greenland, *Science*, 297, 1862–1864, 2002.
- Petit, J. R., et al., Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429–436, 1999.
- Raynaud, D., J. Chappellaz, C. Ritz, and P. Martinier, Air content along the Greenland Ice Core Project core: A record of surface climatic parameters and elevation in central Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,607–26,613, 1997.
- Raynaud, D., M. F. Loutre, C. Ritz, J. Chappellaz, J. M. Barnola, J. Jouzel, V. Y. Lipenkov, J. R. Petit, and F. Vimeux, Marine Isotope Stage (MIS) 11 in the Vostok ice core: CO<sub>2</sub> forcing and stability of East Antarctica, in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: The Marine Isotope Stage 11 Question*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 137, edited by A. Droxler, R. Poore, and L. Burckle, AGU, Washington, D. C., 2003.
- Sanchez-Goni, M. F., F. Eynaud, J.-L. Turon, and N. J. Shackleton, High resolution palynological record off the Iberian margin: Direct land-sea correlation for the last interglacial complex, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171, 123–137, 1999.
- Schwander, J., T. Sowers, J. M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, and B. Malaizé, Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.*, 102(D16), 19,483–19,493, 1997.
- Severinghaus, J. P., and J. Brook, Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930–934, 1999.
- Severinghaus, J. P., A. Grachev, and M. Battle, Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2, Paper number 2000GC000146, 2001.
- Severinghaus, J. P., A. Grachev, B. Luz, and N. Caillon, A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with application to past firn thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(3), 325–343, 2003.
- Souchez, R., The buildup of the ice sheet in central Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,317–26,323, 1997.
- Souchez, R., M. Lemmens, and J. Chappellaz, Flow-induced mixing in the GRIP basal ice deduced from the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> records, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 41–44, 1995.
- Souchez, R., J.-R. Petit, J. Jouzel, J. Simões, M. de Angelis, N. Barkov, M. Stievenard, F. Vimeux, S. Sleewaegen, and R. Lorrain, Highly deformed basal ice in the Vostok core, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 29(7), 401–404, 2002.
- Sowers, T., N<sub>2</sub>O spanning the penultimate deglaciation from the Vostok ice core, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31,903–31,914, 2001.
- Sowers, T., and M. Bender, Climate records covering the last deglaciation, *Science*, 269, 210–214, 1995.
- Sowers, T. A., M. L. Bender, and D. Raynaud, Elemental and isotopic composition of occluded O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polar ice, *J. Geophys. Res.*, 94(D4), 5137–5150, 1989.
- Sowers, T., M. Bender, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and J. Orchado, The δ<sup>18</sup>O of atmospheric O<sub>2</sub> from air inclusions in the Vostok ice core: Timing of CO<sub>2</sub> and ice volume change during the penultimate deglaciation, *Paleoceanography*, 6(6), 669–696, 1991.
- Sowers, T., M. Bender, L. D. Labeyrie, J. Jouzel, D. Raynaud, D. Martinson, and Y. S. Korotkevich, 135,000 year Vostok-SPECMAP common temporal framework, *Paleoceanography*, 8(6), 737–766, 1993.
- Steffensen, J. P., H. Clausen, C. Hammer, M. Legrand, and M. De Angelis, The chemical composition of cold events within the Eemian section of the Greenland Ice Core Project ice core from Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,747–26,754, 1997.
- Thorsteinsson, T., Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation., Alfred Wegener Inst. für Polar und Meeresforsch., Bremerhaven, Germany, 1996.
- Thorsteinsson, T., J. Kipstuh, and H. Miller, Textures and fabrics in the GRIP ice core, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,583–26,599, 1997.
- Turner, C., Problems of the duration of the eemian interglacial in Europe north of the Alps, *Quat. Res.*, 58, 45–48, 2002.
- Yiou, F., G. M. Raisbeck, C. Hammer, S. J. Johnsen, J. Jouzel, J. Lestrinze, M. Stievenard, and P. Yiou, Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,783–26,794, 1997.

C. Bourg, S. Cherrier, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, and A. Landais, IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS, 91191 Gif sur Yvette, France. (landais@lsce.saclay.cea.fr)

T. Blunier and J. Schwander, Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland.

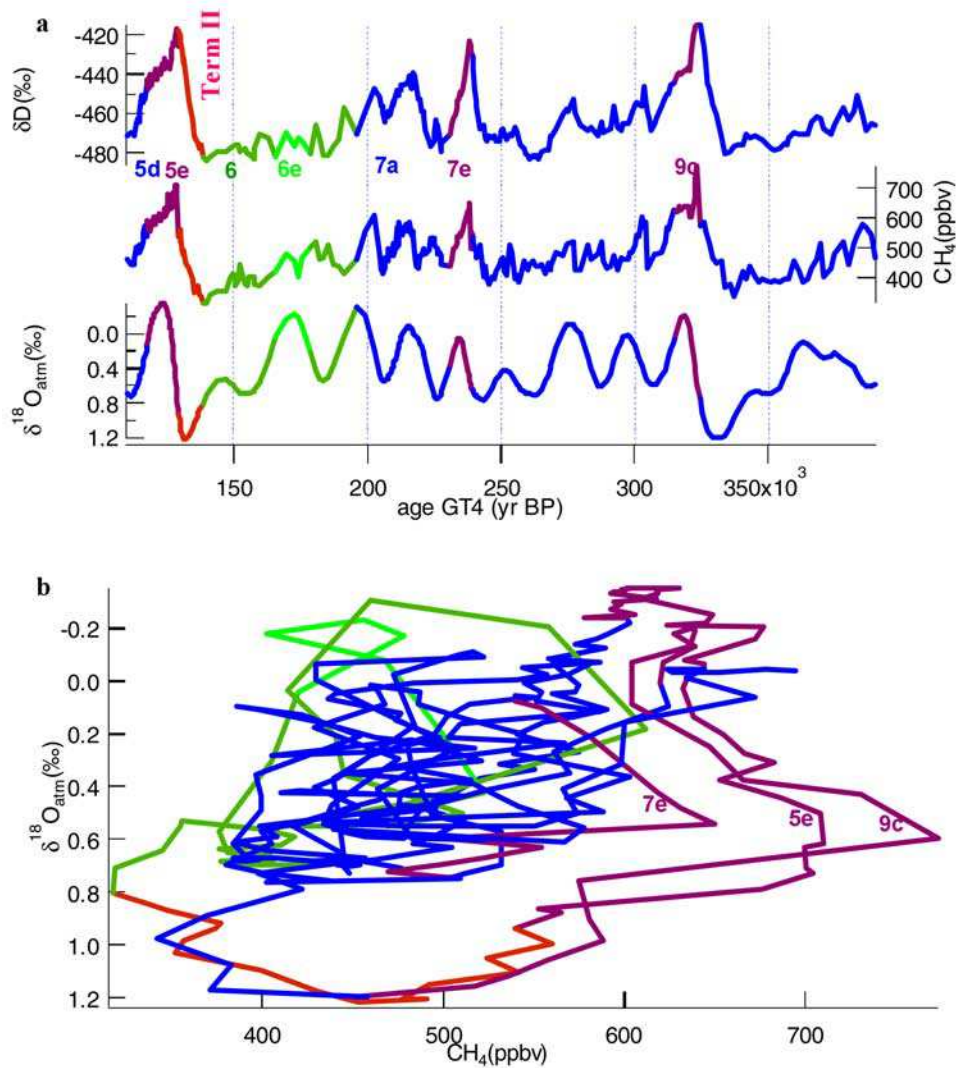
N. Caillon, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093, USA.

J. Chappellaz and D. Raynaud, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, 54, rue Molière BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.

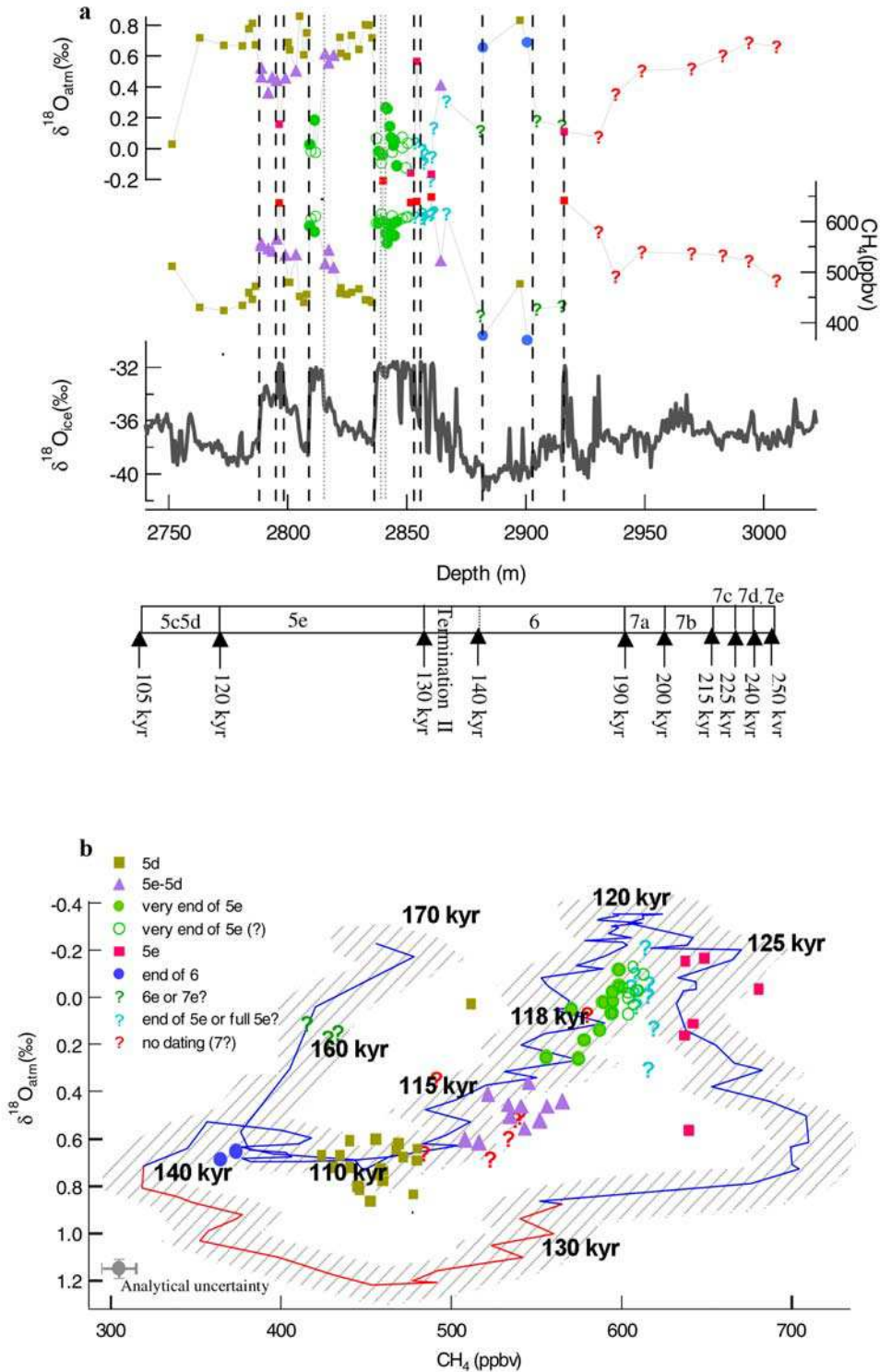
M. Delmotte, Institut de Physique du Globe de Paris, Laboratoire de Cosmochimie et Géochimie, CNRS, 4, place Jussieu tour 14, 75252 Paris Cedex 05, France.

B. Malaizé, Département de Géologie et Océanographie, UMR CNRS 5805 EPOC, Université Bordeaux 1, Avenue des Facultés, 33405 Talence cedex, France.

J. P. Steffensen, Department of Geophysics, University of Copenhagen, DK1017 Copenhagen K, Denmark.



**Figure 1.** (a) Vostok  $\delta D$ ,  $CH_4$ , and  $\delta^{18}O_{atm}$  time series with indication of some marine isotopic stages (MIS) between 110 and 390 kyr B.P. (data are from *Petit et al.* [1999]). The marine isotope stage boundaries (initially described by *Martinson et al.* [1987]) are taken as the midtransition of the  $\delta^{18}O_{atm}$  profile, with a 2 kyr time lag taking into account the  $\delta^{18}O_{atm}$  delay on ice volume change [*Sowers et al.*, 1991]. Termination II is taken as the penultimate glacial-interglacial transition between stage 6 and stage 5e, but according to *Martinson et al.* [1987], it is part of MIS 6. (b) Vostok  $\delta^{18}O_{atm}/CH_4$  phase plane between 110 and 390 kyr B.P. The  $\delta^{18}O_{atm}$  record is interpolated on the better resolved  $CH_4$  record. Colors were chosen to indicate the clearest sequences: red for Termination II and purple for interglacial; light green for the high insolation maximum (6e) during stage 6 (green); blue for the remaining glacial variability.



**Figure 2.** (a)  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profiles for the bottom of the GRIP ice core. The GRIP dating here is estimated by an ice flow model assuming no mixing [Johnsen *et al.*, 1993]. (b)  $\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data pairs from the bottom part of the GRIP core compared with the Vostok phase plane (line) between 110 and 170 kyr with Termination II (indicated in red). The uncertainty envelope around Vostok trajectory accounts for experimental uncertainty in Vostok measurements and for uncertainty in the estimation of interhemispheric gradient. The GRIP data pairs were divided into nine zones marked with signs and colors corresponding to their positions with regard to the Vostok trajectory (Termination II again indicated with red line). Note that the same legend is used for Figures 2a and 2b.

## CHAPITRE VI

### L'entrée en glaciation en Atlantique Nord : variabilité climatique rapide

#### 1) Introduction

Les deux chapitres précédents ont présenté des résultats nouveaux concernant la dernière période glaciaire (MIS 4) et le dernier interglaciaire au Groenland. Pour faire le lien entre ces résultats, nous abordons, dans ce dernier chapitre, la séquence climatique de l'entrée en glaciation à NorthGRIP (-120 000 à -100 000 ans).

Cette période étant relativement ancienne, peu d'enregistrements paléoclimatiques permettent de la décrire. De plus, la résolution temporelle et les problèmes de datation compliquent son étude. Les glaces de l'Antarctique (Vostok, Dôme C et Dôme F) montrent un enregistrement non perturbé de la dernière entrée en glaciation qui se produit de façon progressive (Figure 5.1). Quant à l'enregistrement au Groenland (GRIP, GISP2), à cause des problèmes de mélange de glace, aucun enregistrement continu ne peut être fourni pour décrire la dynamique à haute fréquence de l'entrée en glaciation (cf chapitre V). Après l'événement rapide à -122 000 ans pendant la dernière période glaciaire [Cortijo et al., 1994], les sédiments marins en Atlantique Nord décrivent l'entrée en glaciation comme une décroissance lente des températures de surface (à partir de -120 000 ans) puis une variabilité climatique rapide à partir de -110 000 ans avec alternance de stades froids et de stades chauds (e.g. Cortijo et al. [1999] ; Shackleton et al. [2002] ; Mc Manus et al. [2002]). Mc Manus et al. [1994] ont mis en évidence la présence des événements froids C23 et C24 dans les carottes V29-191 et DSDP609. Chapman et Shackleton [1999] ont décrit, dans l'Atlantique subpolaire un événement supplémentaire de petite amplitude à la fin de la dernière période interglaciaire, le C25. Des enregistrements polliniques pris à la Grande Pile en France [Woillard, 1978, 1979] et au large du Portugal [Sanchez-Goñi et al., 1999] suggèrent aussi des variations rapides et importantes de la végétation à partir de -110 000 ans : la diminution abrupte des pourcentages de pollens représentant la forêt tempérée a été interprétée comme la période froide du 5d et associée à l'événement froid défini par Mc Manus, le C24. Enfin, certains enregistrements à plus basses latitudes [Lehman et al., 2002 ; Heusser et Oppo, 2003] ont mis en évidence une variabilité climatique rapide dans les enregistrements marins et continentaux encore plus avant dans le dernier interglaciaire (événements C26 et C27).

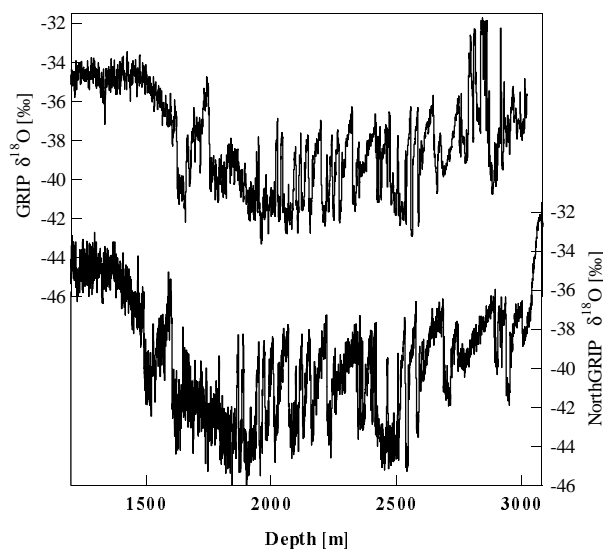
Un des objectifs du forage de NorthGRIP était d'obtenir de la glace du dernier interglaciaire et d'apporter un enregistrement continu et à haute résolution pour l'entrée en glaciation en Atlantique Nord. Ce forage a été achevé en été 2003. Le profil isotopique montre des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de -32‰ sur les 30 derniers mètres suggérant la présence de glace du dernier interglaciaire. Cependant, un éventuel mélange de glace tel qu'il a été décrit à GRIP et à GISP2 pose la question de la validité de l'enregistrement isotopique.

Dans une première partie, nous allons présenter le profil des isotopes de l'eau dans la partie basse de la carotte de NorthGRIP. Les mesures des isotopes de l'air à haute résolution vont ensuite être utilisées pour discuter l'intégrité de ce profil. Nous montrerons que cette séquence présente une grande variabilité climatique rapide alors que le volume des glaces est relativement faible. Nous comparerons cette variabilité rapide à NorthGRIP à celle de la période glaciaire en évaluant l'amplitude en température des événements de Dansgaard-Oeschger 23 et 24. En outre, le profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  obtenu sur NorthGRIP est maintenant le plus complet et le plus détaillé au Groenland. Nous verrons dans quelle mesure ce profil peut être généralisé pour représenter l'évolution climatique au Groenland. Enfin, grâce aux mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  effectuées, nous discuterons de la meilleure datation à proposer pour l'entrée en glaciation au Groenland ce qui permet la corrélation avec les autres archives climatiques.

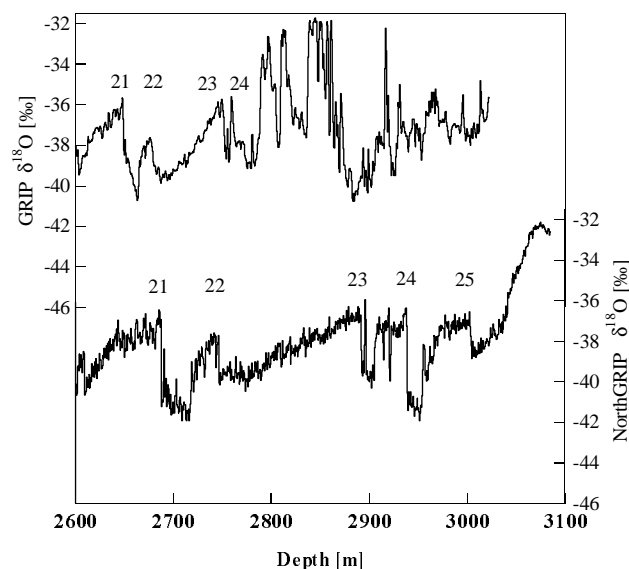
## **2) La partie profonde du forage de NorthGRIP**

### **a. Le profil isotopique**

La figure 6.1 présente le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  pour les deux forages européens, GRIP et NorthGRIP. Sur la partie la plus profonde, les valeurs isotopiques de  $\delta^{18}\text{O}$  sont de l'ordre de -32‰, c'est-à-dire supérieures d'au moins 2‰ à la valeur mesurée pour l'Holocène. Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que ces valeurs pour GRIP correspondaient effectivement à de la glace du dernier interglaciaire. Les valeurs de -32‰ rencontrées au fond du forage de NorthGRIP reflètent la présence de glace d'origine interglaciaire à la base de la carotte, au-dessus de la glace de regel.



*Figure 6.1a : Comparaison des profils isotopiques de GRIP et NorthGRIP (de -7000 ans au fond)*



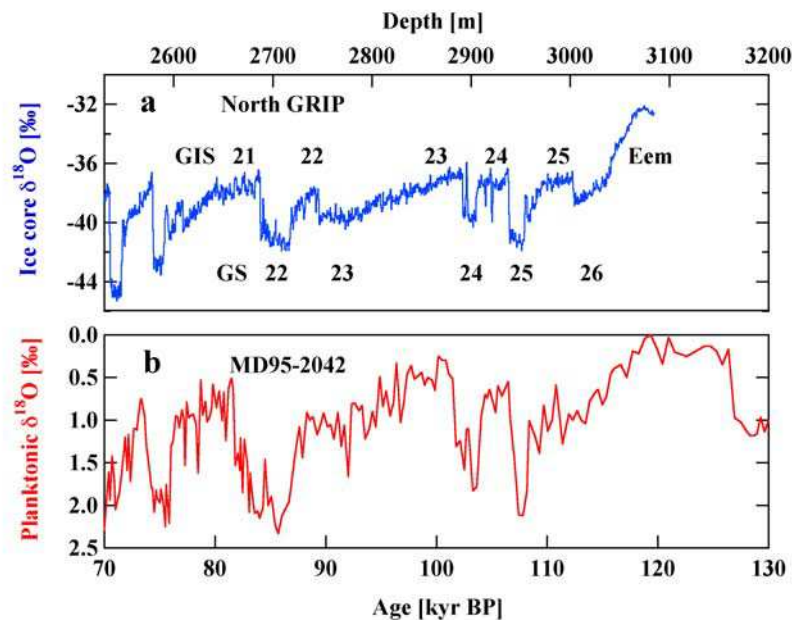
*Figure 6.1b : Profils isotopiques de GRIP et NorthGRIP sur les 500 mètres les plus profonds avec l'attribution des événements de Dansgaard-Oeschger telle qu'elle a été effectuée pour les deux forages sur les phases chaudes.*

Une comparaison détaillée des parties profondes des forages de GRIP et de NorthGRIP (Figure 6.1) montre une grande disparité dans l'enregistrement isotopique. L'étude présentée au chapitre précédent et Chappellaz et al. [1997b] ont montré que l'enregistrement était perturbé à partir de 2750 mètres de profondeur à GRIP remettant en cause l'attribution des événements de Dansgaard-Oeschger 23 et 24 [Dansgaard et al., 1993]. Le forage de NorthGRIP présente aussi une grande variabilité du profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sur les 300 mètres les plus profonds suggérant une nouvelle forme pour les événements de Dansgaard-Oeschger 23 et 24 et un événement supplémentaire, le 25. Les enregistrements sur les sédiments marins [McManus et al., 1994, Chapman et Shackleton, 1999 ; Shackleton et al., 2002] ne sont pas assez résolus ni nécessairement représentatifs pour le climat du Groenland pour permettre de choisir entre l'enregistrement à GRIP ou à NorthGRIP (Figure 6.2).

A cause du mélange de glace avéré à GRIP, il est a priori plus tentant d'utiliser le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de NorthGRIP pour décrire la véritable évolution de la température sur les événements 23 et 24. L'événement 24 à NorthGRIP est marqué par un réchauffement abrupt. La période chaude est interrompue par de rapides coups de froids si l'isotope de l'eau est traduit en terme de température de site. Pour l'événement 23, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à NorthGRIP montre



un réchauffement en deux temps, le premier coup de chaud étant suivi d'un brusque refroidissement avant un retour abrupt à des conditions chaudes. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de NorthGRIP suggère une grande variabilité climatique à plus haute fréquence que celle des événements de Dansgaard-Oeschger sur les événements 23 et 24.



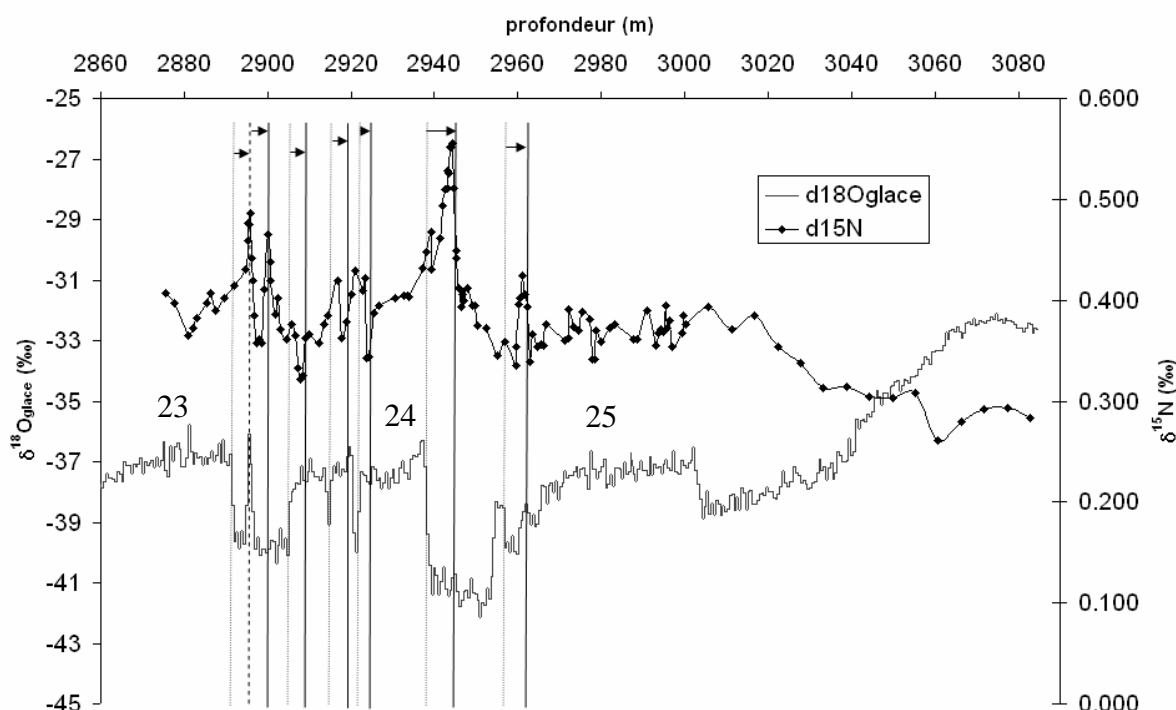
*Figure 6.2 [NorthGRIP community members, 2004] : Comparaison du profil isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace obtenu à NorthGRIP pour la partie profonde en parallèle avec l'enregistrement du  $\delta^{18}\text{O}$  des planctoniques obtenu dans la carotte marine MD95-2042 indiquant essentiellement les variations relatives des températures de surface [Shackelton et al., 2002]. Remarque : les numérotations des stades et interstades suivent la définition initiale de Dansgaard et al. [1984]. Cependant, dans le domaine marin, les phases froides sont numérotées différemment : le stade GS 26 correspond au C25 dans le marin. Dans cette thèse, nous suivons les numérotations du domaine marin.*

Avant de conclure à une variabilité climatique rapide enregistrée à haute résolution, il s'agit de savoir si les variations rapides de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sont d'origine climatique ou liées à un mélange de glace.

### **b. L'intégrité de la stratigraphie à NorthGRIP.**

Pour tester l'intégrité de la stratigraphie à NorthGRIP, l'analyse isotopique de l'air piégé dans la glace est un bon outil comme il a été démontré au chapitre précédent pour l'étude de l'événement 5e1 à GRIP. Comme pour cette étude, des mesures à haute résolution de  $\delta^{15}\text{N}$  sur les profondeurs correspondant aux événements rapides suggérés par les variations

abruptes de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace permettent de confirmer ou d'infirmer la variabilité climatique rapide. Les variations rapides de température doivent être imprimées dans le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré dans l'air piégé dans la glace à cause de la diffusion thermique. De plus, le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  permet de vérifier l'éventualité d'un mélange stratigraphique : comme il a été montré par Chappellaz et al. [1997b], des variations abruptes de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à la même profondeur que les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  ne peuvent pas être le reflet d'une variabilité climatique à cause (i) du long temps de résidence de l'oxygène dans l'atmosphère et (ii) du décalage,  $\Delta\text{profondeur}$ , entre les variations enregistrées dans la glace et celles enregistrées dans l'air.

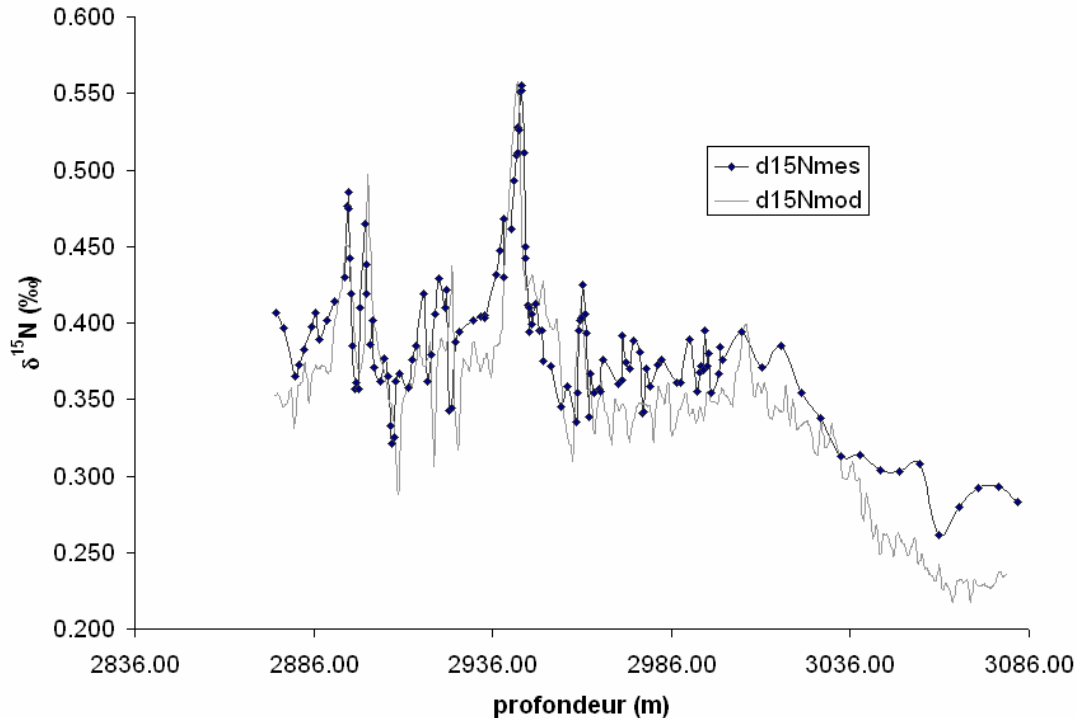


*Figure 6.3 : Données de  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace sur les 200 mètres du fond du forage de NorthGRIP superposées sur la même échelle de profondeur au profil de  $\delta^{18}\text{O}$  dans la glace. Les barres verticales noires indiquent les changements abrupts, réchauffements et refroidissements enregistrés dans le  $\delta^{15}\text{N}$  et les barres verticales grisées ceux enregistrés dans le  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace. Les flèches indiquent la différence de profondeur,  $\Delta\text{profondeur}$ , entre l'événement climatique enregistré dans la glace et dans le gaz.*

Nous avons effectué des mesures détaillées de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air piégé dans la glace de NorthGRIP. La figure 6.3 présente les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  effectuées dans le cadre de cette thèse au LSCE sur la partie profonde du forage de NorthGRIP (130 niveaux de profondeur, 2 échantillons à chaque niveau). Le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  présente une succession de variations abruptes qui confirme l'importante variabilité de la température de surface. Sur les événements 23 et 24, il y a une alternance rapide de réchauffements et de refroidissements



abrupts. A la plupart des augmentations/diminutions brutales de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  correspond une anomalie de  $\delta^{15}\text{N}$  vers le haut/bas quelques 4 à 8 mètres plus bas (compatible avec l'estimation de la fonction d'amincissement, S. Johnsen, comm. pers.).



*Figure 6.4 : Comparaison entre la sortie du modèle de Goujon et al. [2003] et les mesures effectuées en  $\delta^{15}\text{N}$  sur la partie profonde du forage de NorthGRIP. Le forçage du modèle a été effectué avec une datation de S. Johnsen (comm. pers.) imposant un taux de fusion de 0,67 cm de glace par an et la température de surface a été reliée aux isotopes par une relation linéaire telle que  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0,38$ .*

L'utilisation du modèle de Goujon et al. [2003] permet de confirmer cette interprétation. Le modèle est utilisé avec des datations obtenues par Sigfus Johnsen à partir d'un modèle à une dimension d'écoulement de la glace. Ces études diffèrent par le taux de fusion différent imposé à la base de la calotte, taux qui modifie la fonction d'amincissement de la glace et, par conséquent, le  $\Delta$ profondeur. Le forçage en température de surface a été relié linéairement à l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ . Le modèle simule alors les variations attendues de  $\delta^{15}\text{N}$  dans l'air piégé dans la glace sur une échelle de profondeur (Figure 6.4). Si les amplitudes des différents pics ne sont pas en accord entre modèle et données, tous les pics de  $\delta^{15}\text{N}$  prédits par le modèle se retrouvent dans les données. Sur l'événement 24, le  $\Delta$ profondeur n'est pas le même sur le modèle et les données (décalage d'un mètre). Cette différence est due à la datation mal contrainte au fond de la carotte de NorthGRIP (problème

lié au taux de fusion important). Cependant, nous confirmons que l'entrée en glaciation à NorthGRIP a été affectée par une importante variabilité climatique.

Enfin, des mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air piégé dans la glace ont été effectuées sur les mêmes échantillons que le  $\delta^{15}\text{N}$ . Pour obtenir le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , il faut corriger des effets de fractionnements thermique et gravitationnel (cf chapitre IV). Le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  obtenu est assez bruité à petite échelle (Figure 6.5). Nous expliquons ce bruit par le stockage et le transport de ces morceaux de glace assez chaude lors du forage (la température à 3000 mètres de profondeur est de  $-5^\circ\text{C}$  d'après les mesures de température dans le trou de forage). En effet, nous avons effectué nos mesures en deux temps. La moitié des échantillons a été stockée à Grenoble 1 an ( $-20^\circ\text{C}$ ) puis 6 mois au LSCE ( $-25^\circ\text{C}$  avec une variation importante de température dans la journée) et l'autre moitié transportée directement depuis Copenhague (stockage à  $-25^\circ\text{C}$ ) au LSCE et analysée immédiatement. Sur la deuxième moitié, les teneurs en  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sont supérieures ( $-10\text{‰}$  au lieu de  $-20\text{‰}$ ) indiquant une meilleure conservation de l'air dans la glace. Nous avons montré dans le deuxième chapitre que cet effet pouvait influencer les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$ . Nous confirmons ici que la glace provenant du fond des forages doit être analysée le plus vite possible pour une bonne qualité des analyses de teneur isotopique de l'air.

Malgré les problèmes liés au stockage, l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Figure 6.5) est très régulière depuis un minimum de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  ( $-0,3\text{‰}$ ) au fond du forage jusqu'à un maximum ( $0,8\text{‰}$ ) à 3000 mètres de profondeur puis une nouvelle diminution pour atteindre  $0,1\text{‰}$  à 2900 mètres de profondeur. Contrairement au fond de GRIP mélangé, aucune variation abrupte de l'ordre de  $0,5$  à  $1\text{‰}$  de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  n'est associée aux variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  confirmant une fois encore l'intégrité stratigraphique de la partie profonde du forage de NorthGRIP. De plus, la valeur de  $-0,3\text{‰}$  au fond du forage de NorthGRIP confirme que nous avons ici accès à de la glace du dernier interglaciaire (i.e. au minimum de volume de glace) et que la couverture de glace pendant le dernier interglaciaire s'étendait au moins sur les sites de GRIP et de NorthGRIP. Les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  au fond du forage de NorthGRIP sont en accord avec une épaisseur de névé comparable à l'actuelle (70 m), c'est à dire que le névé n'est pas affecté par la présence de couches fondues même si la température était plus élevée que maintenant comme il est suggéré par le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ .

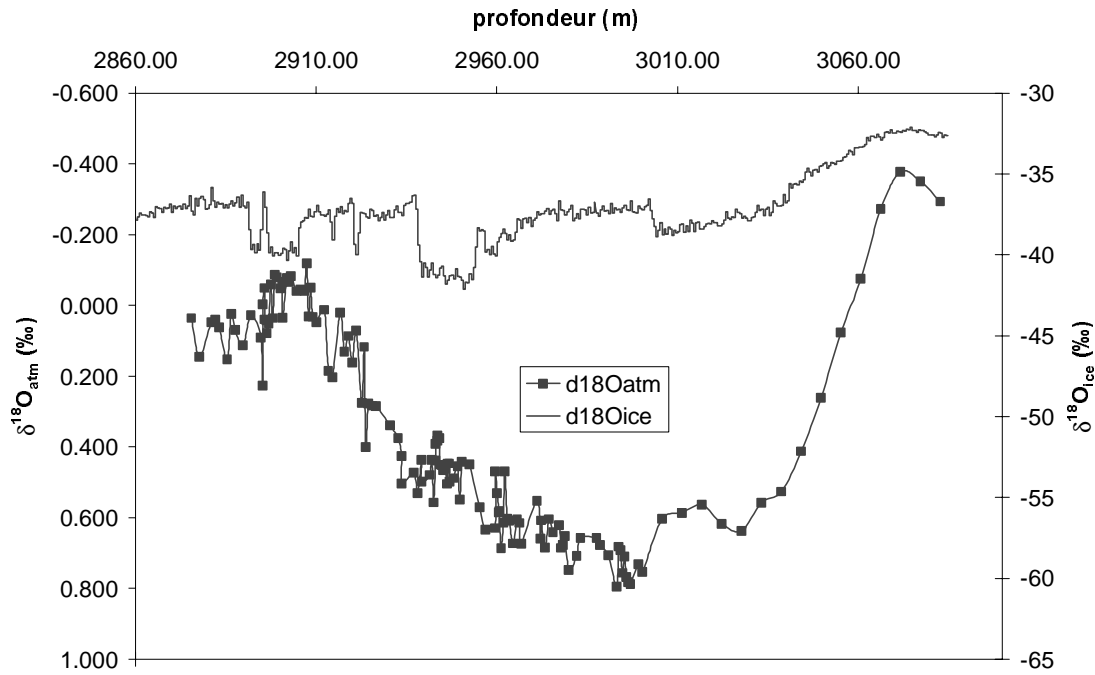


Figure 6.5 : Evolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur la partie profonde du forage de NorthGRIP. Le profil  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace est porté sur la même échelle de profondeur.

### c. L'amplitude des changements de température

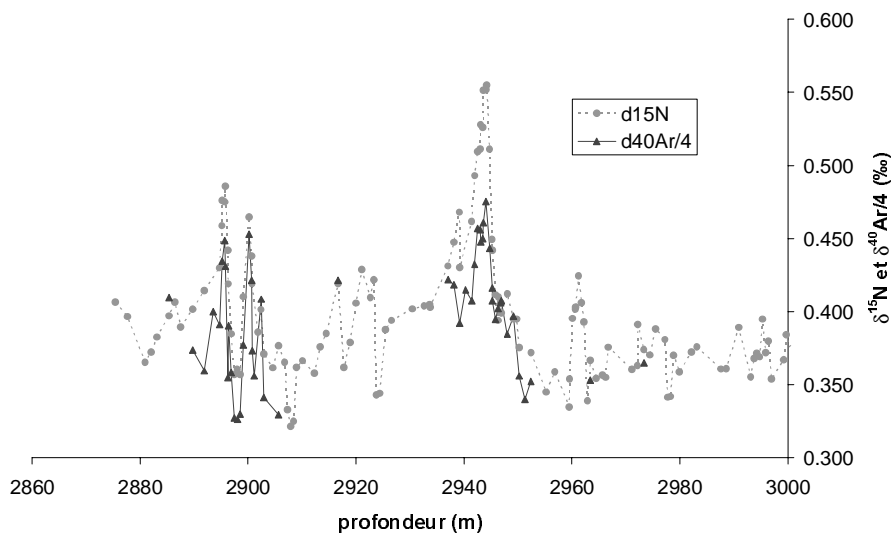


Figure 6.6 : Mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$  (triangles noirs) et de  $\delta^{15}\text{N}$  (ronds gris) effectuées sur les événements de Dansgaard-Oeschger 23 et 24 sur le fond de la carotte de NorthGRIP.

Pour déterminer l'amplitude des changements de température, nous avons effectué des mesures détaillées de  $\delta^{40}\text{Ar}$  sur les événements 23 et 24 seulement (47 échantillons). Nous n'avons pas couvert toute la séquence comme pour les événements 18, 19 et 20 par manque

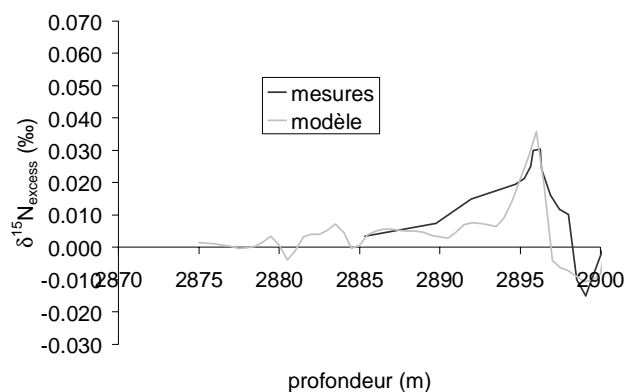
de temps de mesure et de glace. Le  $\delta^{40}\text{Ar}$  a été mesuré avec une résolution spatiale de 50 cm sur les pics de  $\delta^{15}\text{N}$  correspondant aux événements de Dansgaard-Oeschger 23 et 24 (Figure 6.6).

A partir des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , nous avons calculé le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N} - 4 \cdot \delta^{40}\text{Ar}$ ) sur les événements 23 et 24. Ensuite, nous avons reproduit avec le modèle les amplitudes de variations du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  pour les deux événements en ajustant le forçage en température (Figure 6.7). Nous obtenons une variations de  $10^\circ\text{C}$  pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 23 (deuxième pic) et  $16^\circ\text{C}$  pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 24.

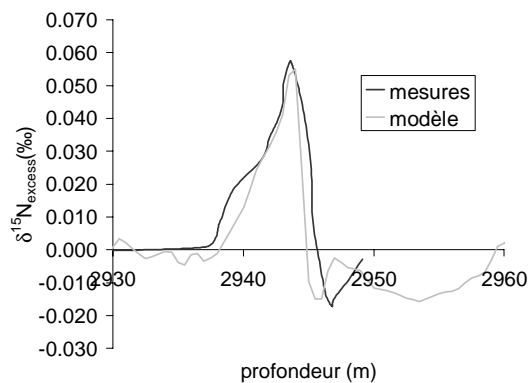
L'erreur sur la détermination de température est de  $2,5^\circ\text{C}$  (chapitre 4) mais pour l'événement 23, elle est sans doute supérieure. D'après le profil de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace, la phase de réchauffement de l'événement de Dansgaard-Oeschger 23 est constituée d'une succession en moins de 500 ans d'un réchauffement puis d'un refroidissement et d'un deuxième réchauffement abrupts. Notre résolution spatiale en  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  ne permet de voir clairement que le deuxième réchauffement qui précède une phase plus stable en température. Trois points en  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  marquent le niveau froid et 3 autres points le niveau chaud (pour comparaison, le premier réchauffement n'est marqué que par un point en  $\delta^{40}\text{Ar}$ ). En appliquant le calcul statistique utilisé pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 12 avec ces 6 points, nous avons théoriquement une erreur sur la détermination de la variation du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  de 0,008‰ et donc de  $2,5^\circ\text{C}$  sur la détermination du changement de température. Cependant, comme nous ne pouvons pas contraindre les amplitudes du premier réchauffement et du refroidissement, l'erreur sur l'amplitude du deuxième réchauffement peut être affectée. Pour améliorer notre contrainte, il faudrait ajouter des mesures à haute précision entre 2895 et 2905 m de profondeur sur le premier réchauffement et le refroidissement courts précédant le réchauffement principal du Dansgaard-Oeschger 23.

Des mesures supplémentaires sur le début de cet événement 23 et sur les petits refroidissements enregistrés sur la phase chaude de l'événement 24 présentent un grand intérêt. En effet, le détail du profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sur les événements 23 et 24 suggère une variabilité climatique à plus haute fréquence que celle associée à la succession des événements de Dansgaard-Oeschger. Cette variabilité très rapide lors de l'entrée en glaciation, qui ne peut pas être enregistrée dans les carottes marines, doit permettre de contraindre les mécanismes climatiques associés. En particulier, par analogie avec les événements de Dansgaard-Oeschger, ces variations abruptes sont probablement liées à des arrêts et

redémarrages de la circulation thermohaline qui oscille entre deux modes en période glaciaire (mode « on » avec une plongée d'eau intense en Atlantique Nord et ventilation élevée ; mode « off » avec une convection moins intense ou déplacée vers le sud et ventilation faible). Il semble que la circulation thermohaline n'a pas un d'état privilégié pendant la phase transitoire d'entrée en glaciation.



*Figure 6.7 a : sur l'événement 23, variation de  $\delta^{15}N_{excess}$  obtenue d'après les mesures (moyenne glissante sur 3 points) et modélisée avec une amplitude de 10°C pour le réchauffement.*



*Figure 6.7 b : sur l'événement 24, variation de  $\delta^{15}N_{excess}$  obtenue d'après les mesures (moyenne glissante sur 3 points) et modélisée avec une amplitude de 16°C pour le réchauffement. Le profil de  $\delta^{15}N_{excess}$  modélisé a été décalé de 2 mètres pour faire correspondre les deux pics (la datation utilisée actuellement comme forçage pour les événements de Dansgaard-Oeschger 23 et 24, ss06 de S. Johnsen, doit être améliorée)*

En attendant des mesures sur les événements plus courts que les Dansgaard-Oeschger, nous avons calculé la pente entre isotopes de l'eau et température ( $\alpha = \Delta\delta^{18}O_{glace}/\Delta T$ ) pour les événements 23 et 24 à partir des amplitudes de changements de température.  $\alpha$  vaut 0,27 pour l'événement 24 et 0,33 pour l'événement 23. La reconstruction de la température via la pente spatiale ( $\alpha = 0,67$  ; [Dansgaard, 1964]) est largement biaisée (au moins un facteur 2) pendant l'entrée en glaciation.

Nous pouvons expliquer une partie de ce biais par la saisonnalité des précipitations. En effet, les signaux de  $\delta^{18}O_{atm}$  et de  $\delta^{18}O_{marin}$  montre que le volume des glaces est plus important pendant l'événement 24 que pendant de l'événement 23 (Figures 6.5 et 6.17). Or, la saisonnalité des précipitations peut être imputée à une variation de volume des glaces (cf chapitre IV). En accord avec cette conclusion, le biais sur l'événement 24 est plus important que sur le 23. Cependant, les valeurs de  $\alpha$  sont faibles par rapport au volume des glaces moyen estimé à cette époque (équivalent de -50 m de niveau marin au maximum [Shackleton et al., 2002 ; Muhs et al., 2002]). Cette valeur de 0,3 correspond à la pente que nous avons

obtenue pour l'événement 18 avec un volume de glace plus important (-80 m de niveau marin). La relation entre isotopes de l'eau et température à NorthGRIP n'est donc pas reliée linéairement au volume des glaces. Il serait intéressant d'étudier le biais lié à la température source des masses d'air car le cycle hydrologique est susceptible d'être largement modifié pendant l'entrée en glaciation [eg Vimeux et al., 1999]. La détermination de l'excès en deutérium à NorthGRIP sur cette période est prévue.

La variabilité climatique à très haute fréquence et le biais important sur la reconstruction classique de la température par les isotopes de l'eau confirment que le fonctionnement du cycle hydrologique est différent lors de l'entrée en glaciation et au cours de la période glaciaire. Les données d'excès en deutérium à GRIP montraient que lors de l'entrée en glaciation, leur évolution à basse fréquence n'était plus reliée aux variations de l'obliquité comme il est observé pendant les 100 000 dernières années [Masson-Delmotte et al., in prep a]. En conclusion, l'entrée en glaciation semble être une période de réorganisation importante du cycle atmosphérique et de la circulation océanique.

### **3) NorthGRIP : une nouvelle référence pour la variabilité climatique rapide au Groenland ?**

Le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à NorthGRIP couvre actuellement la plus grande période possible au Groenland (de l'entrée en glaciation à l'Holocène). Il est le mieux adapté pour servir de référence à l'évolution du climat au Groenland. Cependant, les tendances observées à NorthGRIP ne sont pas nécessairement communes à tout le Groenland. La forme de l'entrée en glaciation présentée pour NorthGRIP est-elle générale à tout le Groenland ? Les variations extrêmes de 16°C à NorthGRIP sur les événements 19 et 24 sont-elles des caractéristiques générales au Groenland ou locales? Pour généraliser le profil de NorthGRIP à l'ensemble du Groenland, il ne suffit pas de comparer les évolutions des profils  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  des différentes carottes de glace car cet indicateur est biaisé. Des méthodes alternatives comme la mesure de la température dans le trou de forage (pour déterminer la température moyenne) et les mesures des isotopes de l'air (pour avoir les variations quantitatives à haute fréquence) sont nécessaires.

#### **a. La forme de l'entrée en glaciation.**

Comparer la forme de l'entrée en glaciation à NorthGRIP avec d'autres enregistrements au Groenland est difficile puisque seul NorthGRIP présente un profil de

$\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  non perturbé et à haute résolution à cette époque. Cependant, dans le chapitre précédent, nous avons proposé, sur la base des mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de méthane une séquence discontinue et à basse résolution de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à GRIP correspondant au dernier interglaciaire. Pour comparer la séquence de l'entrée en glaciation à GRIP et à NorthGRIP, il faut une échelle de temps commune. La reconstruction du profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à GRIP a été effectuée sur la chronologie GT4 (age gaz) de Vostok [Petit et al., 1999]. Il faut donc mettre la séquence de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de NorthGRIP sur cette même échelle de temps. Nous allons suivre la méthode présentée au chapitre précédent en corrélant les profils  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et méthane entre NorthGRIP et Vostok.

Le profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  a été présenté plus haut. Pour le méthane, nous disposons d'une douzaine de points seulement obtenus par Jérôme Chappellaz au LGGE sur le réchauffement associé à l'événement de Dansgaard-Oeschger 24 (Figure 6.8). Cette augmentation peut être corrélée au profil de méthane à Vostok à haute résolution sur cette période de temps grâce aux mesures de Caillon et al. [2003b]. Nous avons ainsi un premier point de calage.

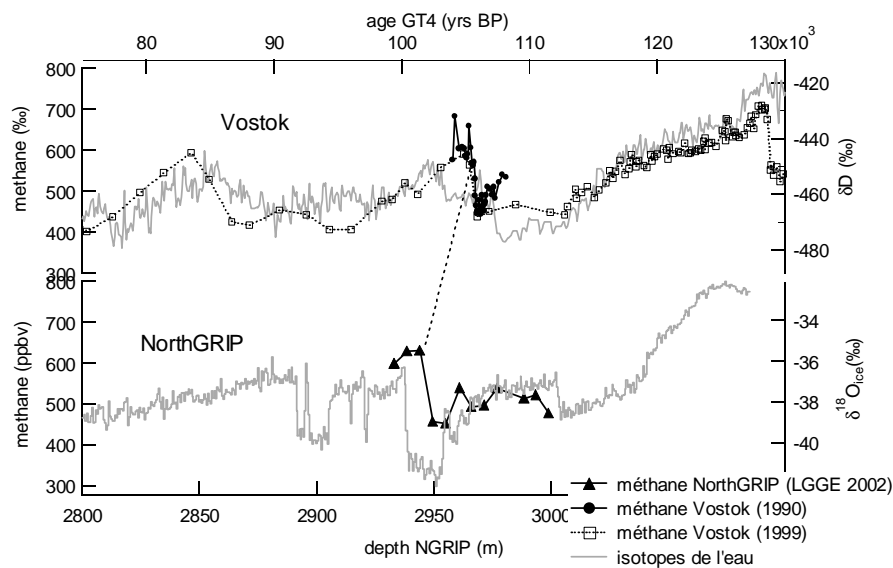
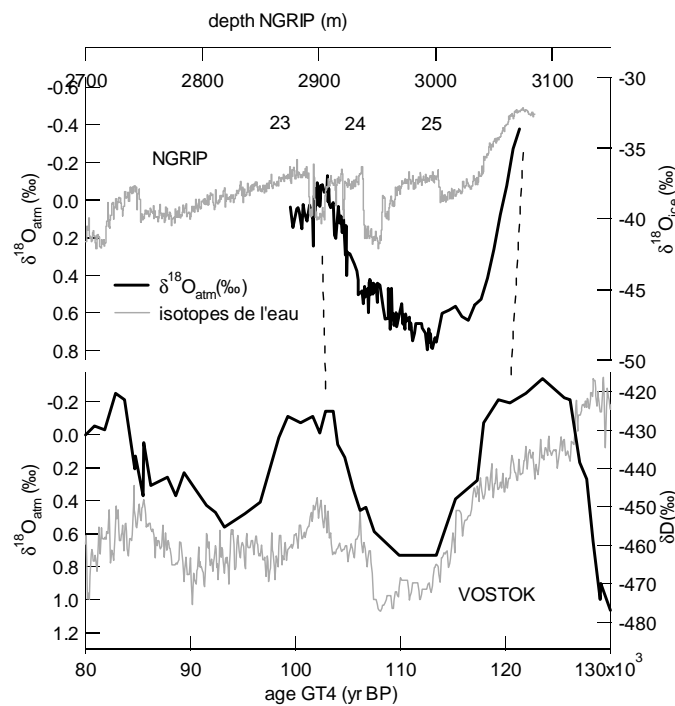


Figure 6.8 : Profil de méthane à Vostok [Chappellaz et al., 1993 ; Caillon et al., 2003b] et à NorthGRIP sur l'entrée en glaciation. L'augmentation de méthane importante associée à l'événement 24 sert de point de corrélation pour dater l'air de NorthGRIP sur l'échelle de temps de Vostok (GT4).

Le reste de la corrélation est effectué via le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  qui montre exactement la même évolution pour l'entrée en glaciation à Vostok et à NorthGRIP (Figure 6.9). Les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont lentes ce qui ne permet pas une corrélation précise. Nous avons choisi 10

points régulièrement espacés dans le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à NorthGRIP et, par comparaison avec Vostok, leur avons attribué un âge en fonction de leur valeur. Un point supplémentaire est donné par l'augmentation de méthane. Le profil de NorthGRIP est ensuite extrapolé entre les différents niveaux d'âge. L'attribution des âges est la source maximale d'erreur en particulier pour les niveaux les plus profonds (le minimum de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à  $-0,3\text{‰}$  forme un plateau à Vostok alors que nous n'avons que deux points au plus profond de la carotte à NorthGRIP pour marquer ce maximum). C'est pourquoi, nous avons fait une dizaine d'attributions différentes pour nos niveaux de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  conduisant à des datations différentes (Figure 6.10). Cet exercice résulte en une grande barre d'erreur sur la datation relative au bas de la carotte de NorthGRIP : 3000 ans.



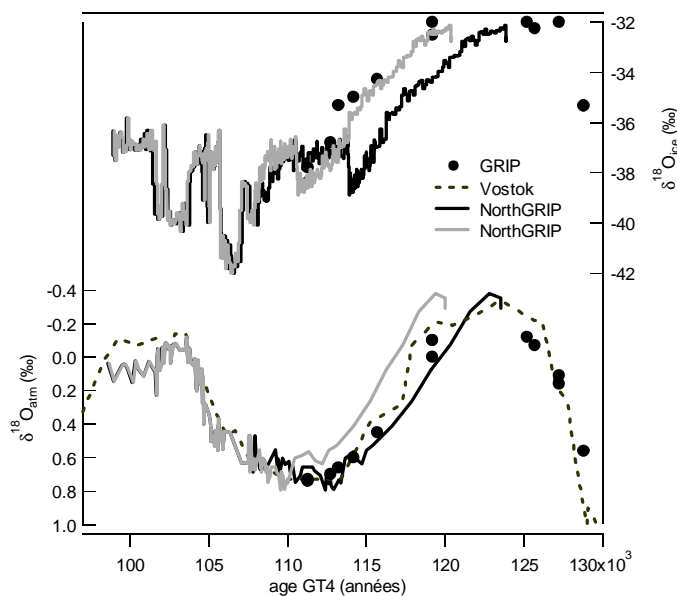
*Figure 6.10 : Superposition des profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à NorthGRIP et à Vostok sur l'entrée en glaciation pour une corrélation.*

Cet exercice permet de donner une échelle d'âge pour le gaz à NorthGRIP. Pour dater le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , il faut tenir compte de la différence d'âge,  $\Delta\text{age}$ , entre la glace et l'air à chaque niveau de profondeur. Le modèle de densification de Goujon et al. [2003] donne le  $\Delta\text{age}$  en fonction de la profondeur. Nous avons pu vérifier que ce modèle était en assez bon accord avec nos mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  (Figure 6.4) malgré l'incertitude sur la datation. Par conséquent, nous estimons les  $\Delta\text{age}$  simulés à  $\pm 100$  ans (erreur classique associée à la modélisation du



Age). Il est donc possible de décrire l'évolution du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à NorthGRIP sur l'échelle d'âge de Vostok GT4 et de comparer à GRIP (Figure 6.11).

L'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à GRIP est discontinue et ne montre pas la variabilité rapide. Cependant, dans la barre d'erreur de notre datation relative pour NorthGRIP, l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  est en bon accord entre GRIP et NorthGRIP. En particulier, le niveau haut de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à  $-32\text{‰}$  confirme que le dernier interglaciaire était plus chaud à GRIP et à NorthGRIP par rapport au niveau actuel. En se basant sur la comparaison des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , la température était identique à GRIP et à NorthGRIP pendant le dernier interglaciaire. Ce résultat est à mettre en parallèle à la mesure de température actuelle,  $-31,7^{\circ}\text{C}$  sur les deux sites. En plus de cette bonne correspondance sur le niveau de l'interglaciaire, l'entrée en glaciation décrite par le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  se fait à la même vitesse à GRIP et à NorthGRIP (avant l'événement 25). Les mesures effectuées à NorthGRIP confirment notre reconstruction de la séquence du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  à GRIP.



*Figure 6.11 : Evolution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  (en haut) à GRIP et NorthGRIP (2 scénarios possibles) sur l'échelle de temps de Vostok GT4. En bas, scénarios extrêmes pour corrélérer les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à Vostok et à NorthGRIP en conservant le point de calage donné par le méthane au début de l'événement 24.*

## **b. La variabilité en période glaciaire (MIS 4)**

Dans le chapitre 4, nous avons comparé l'évolution des profils en isotopes de l'eau entre NorthGRIP et GRIP ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et d) sur les événements 18, 19 et 20. Dans [NorthGRIP community members, 2004], les 2 profils  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  sont comparés sur les derniers 100 000 ans. La forme des événements de Dansgaard-Oeschger est la même sur les deux profils mais la

différence entre NorthGRIP et GRIP, mesurée par la différence des niveaux de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ , semble modulée par le niveau de la mer ce qui conduit à formuler plusieurs hypothèses (chapitre 4) : la saisonnalité des précipitations est différente entre les deux sites, les températures locales et des régions source sont différentes et/ou l'altitude relative des deux sites a varié dans le passé.

Les mesures d'excès en deutérium ont montré que les sources étaient certainement différentes entre GRIP et NorthGRIP. Si la saisonnalité n'est pas la même entre GRIP et NorthGRIP, nous ne pouvons pas déduire des isotopes de l'eau une différence entre les températures locales à GRIP et à NorthGRIP. Pour tester l'hypothèse de la variation de saisonnalité et/ou de température entre les deux sites, il faut utiliser des méthodes de paléothermométrie alternatives : la mesure de la température dans le trou de forage et les isotopes de l'air. Les mesures préliminaires de température dans le trou de forage suggèrent que NorthGRIP a connu des températures jusqu'à 5°C plus froides que GRIP pendant la dernière période glaciaire (S. Johnsen, comm. pers.).

En ce qui concerne les isotopes de l'air, Lang et al. [1999] avaient déduit des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  une variation de 16°C pour l'événement de Dansgaard-Oeschger 19 à GRIP. Ce résultat est en accord avec notre détermination du changement de température au même moment à NorthGRIP. De plus, sur l'événement 12 à NorthGRIP et en utilisant la même méthode que Lang et al. [1999], Christoph Huber reconstruit une variation de température de 12°C [Huber et al., 2003] égale à celle que nous avons obtenue sur cet événement à GRIP par les mesures combinées de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Cependant, les estimations ne sont pas faites de la même manière à Berne ( $\delta^{15}\text{N}$  et modèle de densification de Schwander et al. [1997]) et au LSCE (mesures combinées de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  et utilisation du modèle de Goujon et al. [2003]). Pour l'événement à -8200 ans, les estimations diffèrent entre la méthode utilisée par le Climate Institute à Berne sur la carotte de GRIP (-7,4°C, [Leuenberger et al., 1999]) et celle basée sur la mesure conjointe du  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  au SCRIPPS avec un modèle simple de névé sur la carotte de GISP2 (-3,6±2°C [Kobashi et al., 2003]). Actuellement, aucune calibration n'a été entreprise pour vérifier que les deux méthodes donnent la même amplitude de changement de température sur un même événement de Dansgaard-Oeschger sur le même forage. Par conséquent, un doute subsiste quant à la comparaison des différentes estimations.

Pour nous affranchir de cette différence de méthode, un travail en collaboration a été initié avec Alexi Grachev du SCRIPPS. Alexi Grachev a effectué des mesures à haute précision de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  sur les événements 19 et 20 à GISP2. A partir de ses mesures, nous

avons utilisé le modèle de Goujon et al. [2003] pour reconstruire les variations de température associées à ces deux événements et les comparer à nos estimations, avec la même méthode sur les mêmes événements à NorthGRIP.

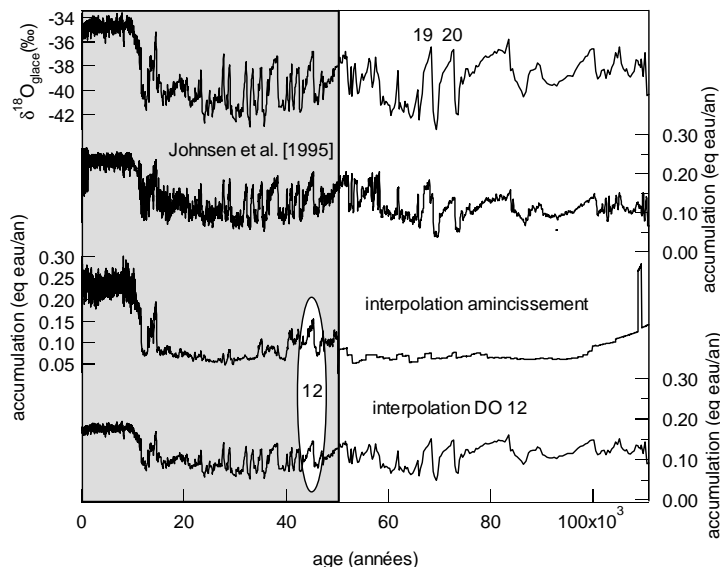


Figure 6.12 : Reconstruction du taux d'accumulation à GISP2 ; de haut en bas :

- $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  à GISP2 [Grootes et al., 1993]
- taux d'accumulation déduit des isotopes de l'eau selon la formule de Johnsen et al. [1995]
- taux d'accumulation obtenu par Cuffey et Clow [1997] à partir du comptage de couches jusqu'à 50 000 ans. En dessous, nous avons effectué une extrapolation à partir de l'échelle d'âge de Meese et Sowers (celle utilisée ici) et de la fonction d'amincissement de Cuffey et Clow [1997].
- taux d'accumulation déduit de la relation isotopes-taux d'accumulation donnée par Cuffey et Clow sur le DO 12 et extrapolée sur tout le profil.

La partie grisée indique la partie sur laquelle le comptage de couches annuelles était possible.

La datation utilisée comme entrée du modèle est celle de Meese et Sowers [Meese et al., 1994a,b ; Alley et al., 1993 ; Hammer et Meese, 1993 ; Sowers et al., 1993 ; Schott et al., 1992] qui montre un bon accord avec la datation par les spéléothèmes d'Hulu Cave [Wang et al., 2001]. Cependant, à GISP2, aucun calcul de taux d'accumulation n'a été effectué sur la profondeur correspondant au stade marin 4. Le taux d'accumulation déterminé par comptage de couches annuelles et modèle glaciologique (forcé par la reconstruction de température à partir du profil dans le trou de forage [Cuffey et Clow, 1997 ; Cuffey et al., 1995] et différentes hypothèses sur l'altitude de la calotte) ne va pas au-delà de 50 000 ans. Pour obtenir un taux d'accumulation pour forcer le modèle, il faut extrapoler.

La datation de Meese et Sowers donne une épaisseur de couche annuelle sur tout le profil et la fonction d'amincissement de Cuffey et Clow [1997] peut être extrapolée aux grandes profondeurs (en imposant un amincissement infini au fond du forage). A partir de ces données, il est possible de proposer un taux d'accumulation pour les événements 19 et 20 (Figure 6.12). Cette méthode donne un profil pour le taux d'accumulation plat sur les événements 19 et 20. Contrairement à ce qui est attendu par les lois de thermodynamique, le taux d'accumulation n'augmente pas avec la température sur les phases chaudes des événements de Dansgaard-Oeschger. Cette estimation ne suit pas l'évolution du taux d'accumulation proposée par Johnsen et al. [1995] pour GRIP en relation avec le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  (chapitre 4). Elle est donc très critiquable.

Pour respecter à la fois la thermodynamique et l'estimation faite par Cuffey et Clow sur les premiers 50 000 ans, nous avons supposé que, sur l'événement de Dansgaard-Oeschger 12, Cuffey et Clow donnent une évolution raisonnable du taux d'accumulation. Par conséquent, la relation isotopes-température obtenue sur cet événement est extrapolée au reste du profil (Figure 6.12).

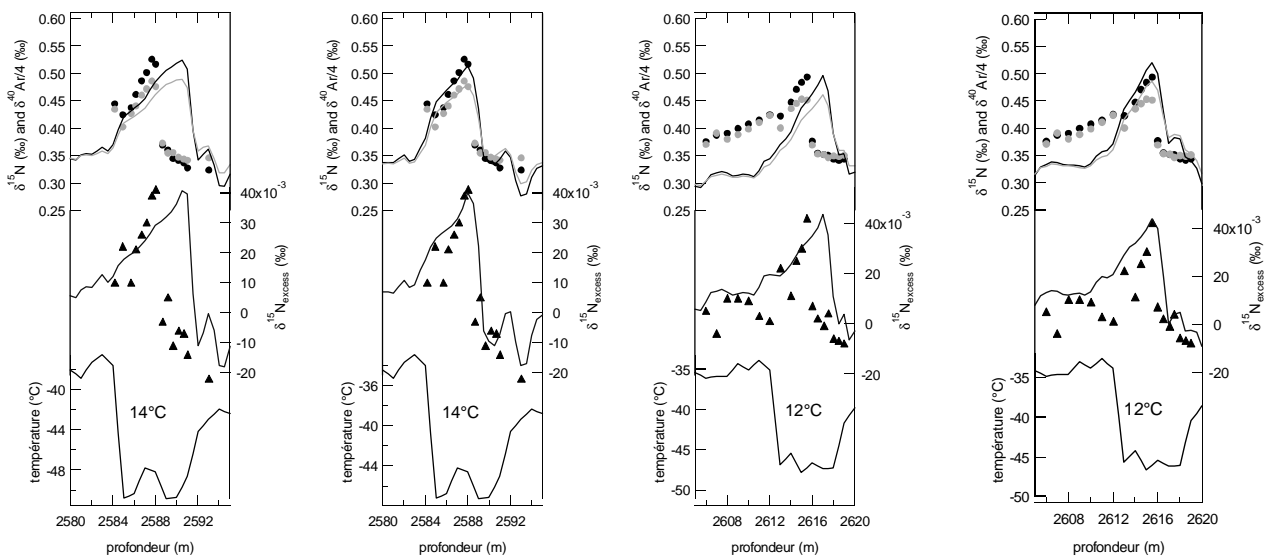
Finalement, nous disposons de 3 estimations possibles pour le taux d'accumulation sur les événements 19 et 20 qui sont très différentes :

- L'extrapolation de la fonction d'amincissement de Cuffey et Clow [1997] combinée à la datation de Meese et Sowers.
- L'utilisation de la formule de Johnsen et al. [1995] pour relier isotopes de l'eau et taux d'accumulation à GRIP.
- L'extrapolation de la relation isotopes/taux d'accumulation déduite du comptage de couche et du modèle glaciologique forcé par le profil de température déduit des mesures dans le trou de forage [Cuffey et al., 1995 ; Cuffey et al., 1997].

Avec une telle différence entre les estimations, il est hors de question d'essayer de déduire le scénario de température à partir des données de  $\delta^{15}\text{N}$  seulement (grande incertitude sur l'amplitude du signal gravitationnel). En revanche, l'estimation de l'amplitude du changement de température à partir du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  ne dépend pas du taux d'accumulation choisi pour forcer le modèle de Goujon et al. [2003] (cf chapitre IV). Nous avons donc utilisé des forçages en température de surface permettant de reproduire l'amplitude de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  sur les événements 19 et 20 à GISP2. L'exercice a été effectué avec deux scénarios de taux d'accumulation (avec l'extrapolation de la relation  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  /taux d'accumulation de Cuffey et

Clow [1997] sur l'événement 12 et avec la relation  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  /taux d'accumulation de Johnsen et al. [1995]). Les deux scénarios diffèrent de 30% en taux d'accumulation.

La figure 6.13 montre l'accord obtenu sur les événements 19 et 20 entre modèle et données. Le modèle ne reproduit pas correctement le  $\Delta$ profondeur, pour le taux d'accumulation obtenu d'après Cuffey et Clow [1997]. De même, l'amplitude des signaux  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  n'est pas toujours bien reproduite par le modèle (Figure 6.13 d). En revanche, pour les différents scénarios, l'accord reste bon entre amplitude de variation de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  modélisée et mesurée pour des réchauffements de 14°C pour l'événement 19 et 12°C pour l'événement 20. L'erreur associée est de  $\pm 2,5^\circ\text{C}$ .



*Figure 6.13 a : Événement 19, taux d'accumulation déduit de Cuffey et Clow [1997]*     *Figure 6.13 b : Événement 19, taux d'accumulation déduit de Johnsen et al. [1995]*     *Figure 6.13 c : Événement 20, taux d'accumulation déduit de Cuffey et Clow [1997]*     *Figure 6.13 d : Événement 20, taux d'accumulation déduit de Johnsen et al. [1995]*

L'amplitude des changements de température associés aux événements 19 et 20, déterminée avec la même méthode à NorthGRIP et GISP2, n'est pas la même. Les incertitudes associées aux déterminations des changements de température ( $\pm 2,5^\circ\text{C}$ ) sont telles que la différence de 2°C sur l'événement 19 entre GISP2 et NorthGRIP (14°C contre 16°C) est significative à 57%. L'événement 20 a sensiblement la même amplitude sur les deux sites (12°C contre 11°C, différence significative à 30% seulement). Ce résultat est en accord avec le profil des isotopes de l'eau entre GRIP/GISP2 et NorthGRIP (Tableau 6.1). A GISP2, les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  associées aux événements de Dansgaard-Oeschger 20 et 19 sont plus proches (5,8 et 6,9‰) qu'à NorthGRIP (7 et 5,2‰). Il est donc logique que la

différence entre les variations de température associées aux événements 19 et 20 soit plus grande à NorthGRIP qu'à GISP2/GRIP.

événement	Température (déduite du $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ NGRIP/GISP2)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ NGRIP/GISP2
19	16°C/14°C	7,0‰/6,9‰
20	11°C/12°C	5,2‰/5,8‰

*Tableau 6.1 : Comparaison des événements 19 et 20 (température reconstruite des isotopes de l'air et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$ ) entre GISP2 et NorthGRIP*

Le profil de température dans le trou de forage suggère des températures en pleine période glaciaire plus froides à NorthGRIP qu'à GRIP. La différence de température pendant les stades (périodes froides) semble modulable par l'extension du volume des glaces (calotte et glace de mer [NorthGRIP community members, 2004]). Les données sur l'événement 19 suggèrent que les variations de température associées aux événements de Dansgaard-Oeschger sont plus importantes à NorthGRIP qu'à GRIP. D'autres mesures quantitatives des variations de température sur les événements sont nécessaires mais nous proposons que la différence de température entre GRIP et NorthGRIP est réduite pendant les interstades (périodes chaudes) en comparaison des stades.

Si actuellement les températures sont identiques à GRIP et NorthGRIP, il n'en a pas été de même dans le passé. NorthGRIP ne peut donc pas être choisi comme une référence pour la température absolue au centre du Groenland. Les différences entre GRIP et NorthGRIP (327 km seulement) sont probablement reliées à une advection de chaleur différente entre les deux sites, NorthGRIP étant situé plus à l'intérieur que GISP2 et moins en altitude. De plus, la cyclogenèse doit être moins importante à NorthGRIP. Pour mieux comprendre la répartition de chaleur au-dessus du Groenland et la cyclogenèse pendant la période glaciaire et ainsi mieux forcer les modèles de croissance de calotte de glace, il serait intéressant de mesurer les isotopes de l'air et de l'eau ( $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) sur différents sites du sud au nord (Dye 3, GRIP, NorthGRIP, Camp Century) sur le même événement de Dansgaard-Oeschger. Un tel exercice permettrait aussi d'évaluer la robustesse d'un signal global commun à tout le Groenland. Ce résultat est primordial dans l'optique de l'utilisation des modèles de climat de complexité intermédiaire car ils ne disposent que de quelques mailles pour décrire le Groenland dans son ensemble. Pour contraindre le mécanisme des événements

de Dansgaard-Oeschger par l'utilisation de modèles, il faut pouvoir fournir une variation moyenne de température sur le Groenland et non pas une indication locale.

Les considérations précédentes sur de petites différences locales ne doivent pas diminuer l'intérêt de ce nouveau profil détaillé de  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace au Groenland. Si l'amplitude des changements de température s'avère variable d'un site à l'autre, la forme des événements de Dansgaard-Oeschger, telle qu'elle est enregistrée dans les isotopes de l'eau est la même entre les différents sites (Camp Century, Dye 3, GRIP, GISP2, Renland et NorthGRIP [Johnsen et al., 1997 ; NorthGRIP community members, 2004]) : à une augmentation abrupte de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  succède, pour les événements larges (8, 12, 14) une phase où le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  décroît lentement avant une diminution plus abrupte (forme en trapèze, voir Figure 6.14). Cependant, ce scénario de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  n'est pas transposable dans les détails en température (cf chapitre 4). Pour comparer la forme des événements de Dansgaard-Oeschger, il faudrait disposer sur un même événement de Dansgaard-Oeschger des isotopes de l'air. Actuellement, le  $\delta^{15}\text{N}$  a été mesuré sur l'événement 19 à NorthGRIP (chapitre IV), GRIP [Lang et al., 1999] et GISP2 [Grachev et al., in prep]. Les mesures effectuées à GRIP et GISP2 ont une résolution spatiale trop faible pour permettre une bonne comparaison (Figure 6.13).

Finalement, de façon uniquement qualitative, l'évolution de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  obtenue à NorthGRIP est globale au Groenland : elle peut être prise comme référence pour le climat du Groenland (l'enregistrement isotopique est le plus long et le plus détaillé). Il faut rester prudent en traduisant ce signal en température car les variations de température à NorthGRIP ne peuvent pas être extrapolées à une grande région sans prendre en compte l'effet de continentalité (distance à la côte, altitude, ...).

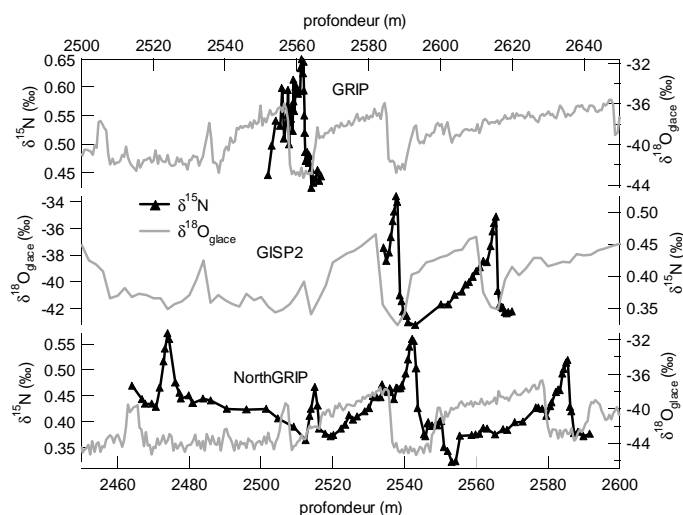


Figure 6.13 a : Comparaison des profils  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  et  $\delta^{15}N$  obtenus sur les événements 18, 19 et 20 à GRIP [Johnsen et al., 1992 ; Lang et al., 1999], GISP2 [Grootes et al., 1993 ; Grachev et al., in prep] et NorthGRIP [NorthGRIP community members, 2004 ; cette étude]

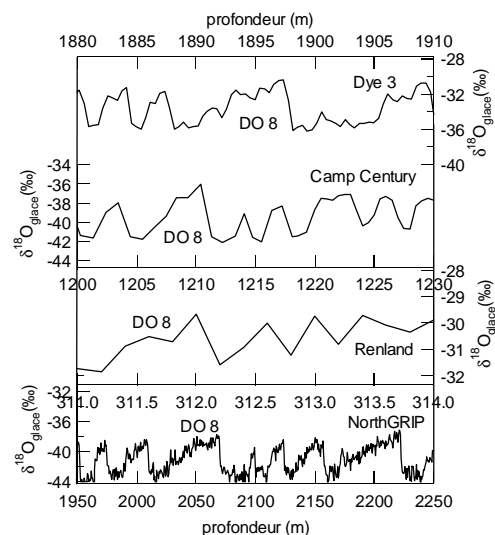


Figure 6.13 b : Comparaison des enregistrements en  $\delta^{18}O_{\text{glace}}$  sur l'événements de DO 8 à Dye 3 [Dansgaard et al., 1982], Camp Century [Johnsen et al., 1972], Renland [Johnsen et al., 1992] et NorthGRIP [NorthGRIP community members, 2004]. La résolution des mesures est la meilleure à NorthGRIP (GRIP non montré a aussi une résolution importante jusqu'à -110 000 ans).

#### 4) La variabilité climatique rapide au début de la période glaciaire : quelle séquence ?

L'alternance des événements de Dansgaard-Oeschger se retrouve dans toute une série d'enregistrements marins en Atlantique nord et mers arctiques pendant la dernière période glaciaire. Les variations d'abondance des espèces polaires et de  $\delta^{18}O$  des foraminifères planctoniques marquent des variations de température probablement liées à des oscillations du front polaire pendant les événements de Dansgaard-Oeschger [Bond et al., 1992, 1993; Cortijo et al., 1997; Chapman and Shackleton, 1998; Shackleton et al., 2000; van Krevelt et al., 2000]. Les changements des propriétés magnétiques des sédiments montrent une diminution du transport par les eaux de fond à chaque stade froid [Rasmussen et al., 1996 Elliot et al., 1998; Kissel et al., 1999; Kissel et al., 1997] et les changements de  $\delta^{13}C$  des foraminifères benthiques tracent aussi une baisse parallèle de la ventilation des eaux profondes [Vidal et al., 1997; Shackleton et al., 2000]. Pour les latitudes les plus basses, les systèmes de mousson [Leuschner and Sirocko, 2000 ; Lévi, 2003 ; Wang et al., 2001]



montrent une variabilité rapide analogue : les périodes chaudes correspondent à une augmentation de la mousson et les stades froids à une augmentation de la sécheresse et de la salinité de surface des océans. Ces signaux peuvent être reliés aux variations de méthane au Groenland [Chappellaz et al., 1993 ; Flückiger et al., 2004]. La composition isotopique des spéléothèmes [Genty et al., 2003] et les comptages de pollens [Sanchez-Goñi et al., 1999 ; Combourieu Nebout et al., 2002] confirment qu'en Europe, les événements de Dansgaard-Oeschger se sont traduits par une alternance de périodes chaudes et humides puis froides et sèches. Finalement, la corrélation avec l'Antarctique [Blunier et al., 1998, 2001] suggère une dynamique différente pour les événements rapides : l'augmentation de température est plus lente au sud qu'au nord probablement à cause de l'inertie de l'océan austral.

En ce qui concerne l'entrée en glaciation, les données sont moins abondantes. De plus, les conditions environnementales sont différentes (calotte de glace en construction, température moyenne plus élevée, végétation au sud de l'Europe encore typique de celle d'un interglaciaire avec des forêts de tempérés, ...). Si la succession des événements de Dansgaard-Oeschger est classiquement expliquée par des changements d'état de la circulation thermohaline sous l'effet d'une instabilité des calottes de glace [MacAyeal, 1993], à partir de quelle extension de la calotte de glace a-t-on un événement de Dansgaard-Oeschger ? Son amplitude est-elle modulée par le volume des glaces comme y semble reliée l'amplitude des débâcles [Chapman et Shackleton, 1999] ? Les premiers événements enregistrés dans la carotte de NorthGRIP sont-ils identiques aux autres événements de Dansgaard-Oeschger ? En particulier, ont-ils la même amplitude et la même extension ? Est-il possible de proposer une séquence des événements entre Groenland et Antarctique ?

### **a. Particularité des premiers événements de Dansgaard-Oeschger ?**

La courbe de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de la carotte de NorthGRIP (Figure 6.1) suggère que les événements 23, 24 et surtout 25 ont une amplitude plus petite que les événements suivants en pleine période glaciaire. Cependant, nous avons montré que l'événement 24 avait la même amplitude que l'événement 19, ce dernier ayant la plus grande amplitude de variation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de toute la période glaciaire à GRIP et à NorthGRIP. De plus, une comparaison des profils  $\delta^{15}\text{N}$  sur les événements 19 et 24 (Figure 6.14) confirme que ces événements suivent le même scénario de température de surface sur 2000 ans (nous n'avons pas effectué la reconstruction de température comme pour l'événement 19 car la datation n'est pas bien

contrainte pour le fond de NorthGRIP). Enfin, les mesures effectuées par Jérôme Chappellaz sur l'événement 24 en méthane (Figure 6.9) lui associent une augmentation de 170 ppbv, au-delà des 100-150 ppbv observés pour les événements 18, 19 et 20. A partir des données de méthane et de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  à NorthGRIP, l'événement de Dansgaard-Oeschger 24 est au moins aussi intense que les autres événements de Dansgaard-Oeschger. Il semble donc être un événement de Dansgaard-Oeschger « classique » d'après sa description dans la glace du Groenland. Cette conclusion doit néanmoins être modérée par les variations à haute fréquence de température de surface observées sur les événements 23 et 24 suggérant un fonctionnement particulier de la circulation thermohaline (pas de mode privilégié).

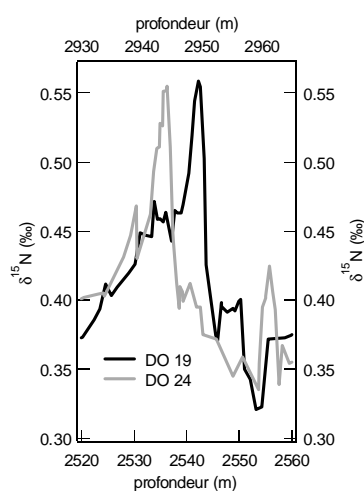
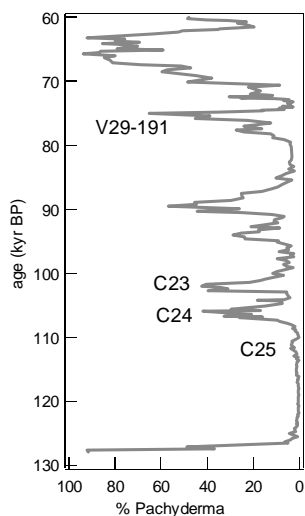


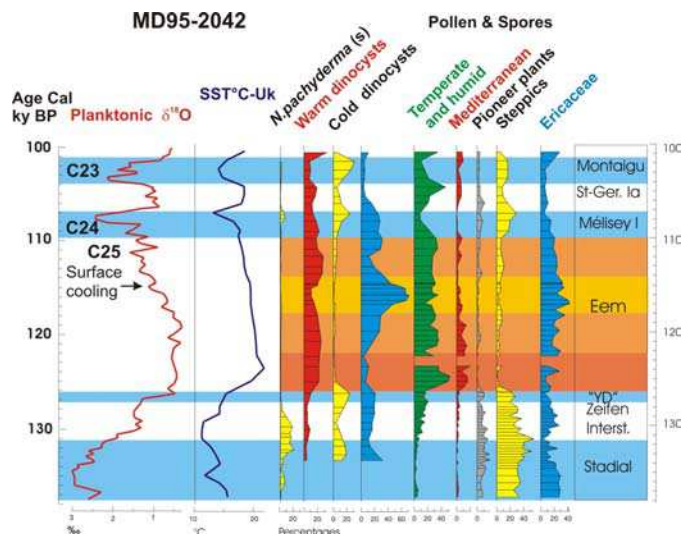
Figure 6.14 : Comparaison des profils  $\delta^{15}\text{N}$  sur les événements 19 et 24 à NorthGRIP.

En considérant seulement les « fréquences » caractéristiques des événements de Dansgaard-Oeschger dans la dernière période glaciaire (période de 1500 à 5000 ans), les données de comptage de faune polaire compilées par McManus et al. [2002] et les indications sur les débâcles d'icebergs à partir des IRD [Chapman et Shackleton, 1999] sur l'entrée en glaciation confirment que l'événement 24 a une signature identique à celle des événements ayant lieu en pleine période glaciaire. Le refroidissement associé est la moitié d'un changement glaciaire interglaciaire d'après Mc Intyre et al. [1976]. Les comptages polliniques [Woillard et al., 1978 ; Sanchez-Goñi et al., 1999 ; Guiot et al., 1989] avaient d'ailleurs attribué au refroidissement C24 (avant le réchauffement de 16°C à NorthGRIP) le début de la glaciation qui influence toute la région de l'Atlantique nord (stade 5d). En effet, cet événement se reflète comme un changement majeur de végétation en Europe, proche de ce qui est observé lors des autres événements de Dansgaard-Oeschger (les tempérés sont remplacés par des steppiques, caractéristiques des climats froids et secs). Ces résultats confirment que

l'événement de Dansgaard-Oeschger 24 est un événement de Dansgaard-Oeschger classique pour l'Atlantique Nord.



*Figure 6.16a* : pourcentage de faune polaire dans la carotte V29-191 à l'Ouest de l'Irlande (Mc Manus et al., 1994)



*Figure 6.16b* [Sanchez-Goñi et al., 1999] : Enregistrement du dernier interglaciaire dans la carotte MD 2042 avec la superposition du  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères planctoniques et les comptages polliniques.

L'événement 25 est plus petit sur la base des isotopes de l'eau. Il sera donc primordial d'avoir un maximum de mesures (isotopes de l'air, teneur en gaz à effet de serre, poussières, excès en deutérium...) sur cette partie de la carotte de glace pour savoir si cet événement est différent des autres au Groenland et si la variabilité climatique rapide peut être sensiblement différente entre le tout début de l'entrée en glaciation et le reste de la période glaciaire. Dans le domaine marin, Chapman et Shackleton [1999] montrent que l'oscillation correspondant à l'événement 25 n'est enregistrée clairement dans les IRD qu'à l'extrême Nord-ouest de l'Atlantique. Elle semble pourtant ressentie plus au sud, sur la marge ibérique via le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères planctoniques (Figure 6.16, [Sanchez-Goñi et al., 1999 ; Shackleton et al., 2002]). L'amplitude de variations dans le pourcentage de faune polaire et dans le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères planctoniques reste très faible sur l'ensemble de l'Atlantique Nord. De plus, après l'oscillation froide du C25, les sédiments marins et les comptages polliniques [Kukla et al., 1997] indiquent un retour à des conditions interglaciaires contrairement aux résultats obtenus sur NorthGRIP et ce qui est suggéré par le  $\delta^{18}\text{O}$  des planctoniques au large du Portugal. Il est possible que les comptages de faune polaire et les comptages polliniques saturent sur l'événement 25 et n'arrivent pas à résoudre son amplitude relative par rapport au

plateau du dernier interglaciaire. L'information contenue par la carotte de NorthGRIP est donc primordiale pour comprendre cet événement.

Finalement, les événements 26 et 27 mis en évidence dans les régions tropicales par les comptages polliniques [Heusser et Oppo, 2003] et les sédiments marins (température de surface reconstruites par les analyses d'alkénones [Lehman et al., 2002]) ne se retrouvent pas dans le profil  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  de NorthGRIP comme ils n'étaient pas visibles non plus dans les enregistrements marins à haute latitude. L'extension de ces événements s'est donc limitée aux régions tropicales. Ils ne peuvent par conséquent pas être définis comme des événements de Dansgaard-Oeschger. Il serait pourtant intéressant de relier, sur une même chronologie, ces événements à l'évolution de la température en Atlantique Nord. Un moyen pour espérer les détecter dans les carottes de glace du Groenland est d'analyser le méthane qui a une source importante dans les tropiques. Les mesures actuelles, à résolution peut-être trop faible, ne montrent aucune signature de ces événements.

### **b. La séquence des premiers événements de Dansgaard-Oeschger**

Lors de l'entrée en glaciation en Atlantique Nord, le climat correspond vite à une situation caractéristique de la période glaciaire avec un fort refroidissement sur l'ensemble de la région et des événements de Dansgaard-Oeschger comparables à ceux observés pendant le reste de la période glaciaire (dès l'événement 24). Les événements 27 et 26 ne sont pas visibles au tout début de la période glaciaire. Seul un événement se distingue : le Dansgaard-Oeschger 25. Pour mieux comprendre la séquence des premiers événements en Atlantique Nord en lien avec les forçages internes (teneur atmosphérique en  $\text{CO}_2$ , volume de calotte de glace) et l'évolution de la température aux autres latitudes, il faut une datation de la séquence de l'entrée en glaciation à NorthGRIP. Nos mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et celles de méthane permettent de proposer une datation relative à Vostok. Malgré les grandes marges d'erreur associées, elle permet de comparer l'évolution de la température en Antarctique et au Groenland pour voir les influences possibles du  $\text{CO}_2$  (mesuré à Vostok [Barnola et al., 1991 ; Pépin et al., 2001]) et du volume des glaces [Shackleton et al., 1969].

La figure 6.16 montre l'évolution des isotopes de l'eau ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et  $\delta\text{D}$ ) à NorthGRIP et à Vostok.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  et  $\delta\text{D}$  sont des indicateurs biaisés des variations locales de température comme il a été abondamment décrit dans cette thèse. C'est pourquoi, superposé à la courbe de  $\delta\text{D}$  de Vostok, nous avons représenté la reconstruction de la température de site, corrigée des

effets de source, par Cuffey et Vimeux [2000]. En prenant le  $\delta D$  ou la température reconstruite, la comparaison montre que la diminution de température est synchrone à la fin du dernier interglaciaire à NorthGRIP et à Vostok. Ensuite, le réchauffement lié à l'événement 25 a lieu à NorthGRIP alors que la température locale se stabilise à un niveau froid en Antarctique de l'Est. La corrélation entre Vostok et NorthGRIP via le méthane et le  $\delta^{18}O_{atm}$  a une erreur associée de  $\pm 3000$  ans au maximum (prenant en compte les erreurs sur la corrélation et l'estimation du  $\Delta age$  à Vostok). Malgré cette erreur, le réchauffement associé à l'événement 25 à NorthGRIP a toujours lieu avant le réchauffement en Antarctique. Le mécanisme de bascule interhémisphérique décrit par Blunier et al. [1998, 2001], Stocker [1998] et Stocker et Johnsen [2003] doit être envisagé avec une variabilité climatique rapide initiée en Atlantique Nord avant de toucher la partie australe. Il est aussi possible que cet événement 25 n'ait aucune contrepartie en Antarctique. Sa faible amplitude reflète-elle une modification réduite de la circulation thermohaline (un simple ralentissement ou un petit décalage de la zone de plongée des eaux vers le sud sous l'effet du refroidissement globale) qui modifie le transport de chaleur sur l'hémisphère nord mais pas au sud [Maslin et al., 2001]?

Notre étude néglige cependant les tropiques. D'après les données de Lehman et al. [2002] et Heusser et Oppo [2003], il est possible que ces événements rapides soient initiés dans les régions tropicales même si les événements 26 et 27 qui y sont décrits ne semblent pas être des événements de Dansgaard-Oeschger avec leur signature classique en Atlantique Nord.

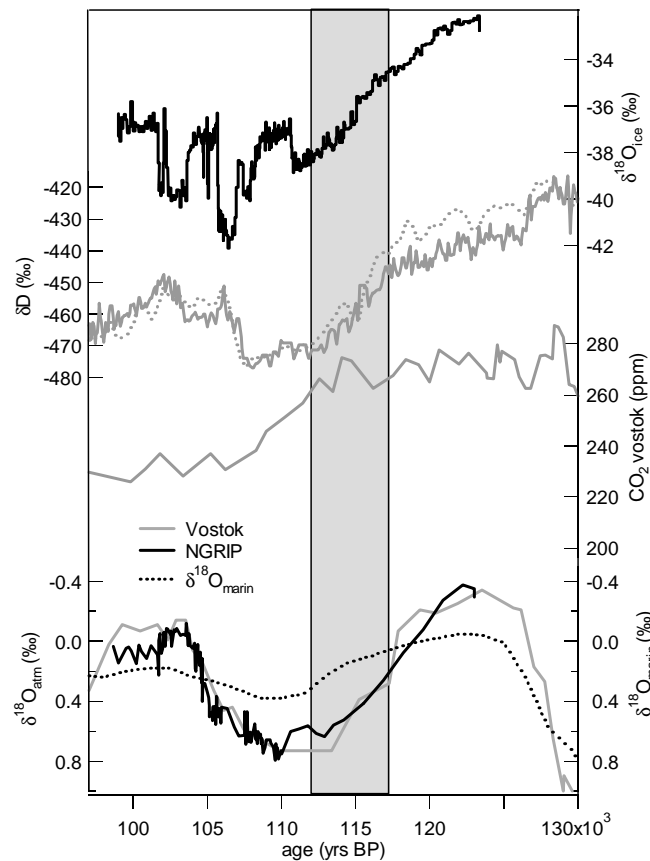


Figure 6.17 : De haut en bas, :

- $\delta^{18}O_{glace}$  à NorthGRIP sur l' échelle d'âge (Vostok GT4)
- $\delta D$  (trait plein) et  $T_{site}$  reconstruite [Cuffey et Vimeux, 2001] à Vostok
- $CO_2$  mesuré à Vostok [Barnola et al., 1987 ; Pepin et al., 2001]
- $\delta^{18}O_{atm}$  à NorthGRIP (trait plein noir) et à Vostok (trait plein gris) ;  $\delta^{18}O_{benthique}$  [Waelbroeck et al., 2002]

Le premier réchauffement rapide enregistré dans l'Atlantique Nord (Dansgaard-Oeschger 25) correspond à un moment où le niveau de glace, indiqué par le  $\delta^{18}O_{benthique}$ , est déjà à un maximum relatif (équivalent à -50 m ou -65m de niveau marin). Notons que nous ne pouvons pas nous servir du  $\delta^{18}O_{atm}$  comme indicateur du volume des glaces sur l'échelle d'âge gaz de Vostok car, pour l'entrée en glaciation, l'amplitude de changement de  $\delta^{18}O_{atm}$  est supérieure à celle du  $\delta^{18}O_{benthique}$  indiquant une variation importante d'effet Dole. Les résultats de McManus et al. [2002] et Shackleton et al. [2002] sur les carottes de sédiments marins confirment que le refroidissement précédant le réchauffement du Dansgaard-Oeschger 25 (C25) se produit pendant l'augmentation de  $\delta^{18}O_{marin}$  et que le réchauffement abrupt a lieu pendant le maximum relatif de  $\delta^{18}O_{marin}$  correspondant à un volume de glace important.

Une hypothèse pour expliquer la faible amplitude du C25 (et par conséquent de l'interstade 25) et sa faible extension spatiale est que le volume des glaces n'a pas atteint son

maximum relatif. En effet, pendant l'entrée en glaciation, le faible volume des glaces impose qu'un arrêt ou ralentissement de la plongée des eaux en Atlantique Nord peut difficilement être envisagé sous la forme d'une débâcle importante d'icebergs. Notons d'ailleurs que le pic de détritiques associé au C25 est le quart de celui associé au C24 [Chapman et Shackleton, 1999]. Le refroidissement des hautes latitudes associé à une réorganisation du cycle hydrologique (plus de précipitations aux hautes latitudes [Vimeux et al., 1999 ; Khodri et al., 2001]) peut néanmoins expliquer une diminution de la plongée des eaux profondes en Atlantique Nord. L'effet attendu est une diminution modérée de l'intensité de la circulation thermohaline, confirmée par les données de  $\delta^{13}\text{C}$  dans les sédiments marins. Si la diminution de plongée des eaux profondes est limitée en Atlantique Nord, le transport de chaleur est uniquement modifié sur l'hémisphère nord (pour une diminution modérée de l'intensité de la formation des eaux profondes en Atlantique Nord, Seidov et Maslin [2001] ne prévoient pas d'intensification de la plongée des eaux au Sud et donc de mécanisme de bascule).

Le réchauffement du Dansgaard-Oeschger 25 au début de la période glaciaire est probablement lié à une intensification de la circulation thermohaline amenant de la chaleur des régions tropicales vers les hautes latitudes. Une telle intensification peut s'expliquer par la croissance des calottes de glace qui stockent l'eau douce et augmentent la salinité en Atlantique Nord pour accélérer la convection profonde [Duplessy et Shackleton, 1985 ; Schmitt, 1998]. Dans ce cas, l'entrée en glaciation associe deux mécanismes opposés : la croissance des calottes (stockage d'eau douce) tend à augmenter l'intensité de la circulation thermohaline et l'augmentation des précipitations aux hautes latitudes (flux d'eau douce) tend à diminuer cette circulation.

La figure 6.17 présente le profil de  $\text{CO}_2$  atmosphérique de Vostok [Barnola et al., 1987]. La diminution du  $\text{CO}_2$  a lieu après la diminution de température au sud et au nord. L'événement 25 a lieu alors que le niveau de dioxyde de carbone atmosphérique est encore élevé, à mi-chemin entre le niveau glaciaire et le niveau interglaciaire.

Toutes ces informations montrent que ce premier événement de Dansgaard-Oeschger enregistré dans l'Atlantique Nord est intermédiaire. A partir du Dansgaard-Oeschger 24, la signature dans les glaces et les sédiments marins est similaire pour tous les événements. La variabilité climatique rapide décrite par l'événement 25 se superpose à l'entrée lente en glaciation gouvernée par les paramètres orbitaux et la rétroaction par l'augmentation des calottes de glace via l'effet d'albedo. Il semble que la variabilité climatique rapide soit influencée par la taille des calottes de glace qui se construisent lentement pendant cette période; en effet, le C25 est un refroidissement modéré pour une extension limitée du volume

des glaces alors qu'à partir de la phase chaude de l'événement 25, correspondant à un maximum relatif de volume des glaces, les événements rapides atteignent l'amplitude caractéristique pour le reste de la période glaciaire en Atlantique Nord.

Quant à la végétation sur l'entrée en glaciation, la variation d'effet Dole est importante suggérant une évolution significative de la productivité de la biosphère. Au niveau local, la figure 6.16b montre une persistance de la végétation de type interglaciaire en Europe du Sud pendant l'événement 25. Par conséquent, la modification de la productivité biosphérique globale (pour expliquer la grande variation d'effet Dole), n'est peut-être pas liée uniquement à une réorganisation immédiate des types de végétation au début de la période glaciaire. Il est plus probable qu'elle soit une conséquence de l'augmentation de la surface terrestre émergée augmentant d'autant la productivité sur le continent. Il est impossible de quantifier les variations de couvert végétal qui ont eu lieu à cette période à cause de la complexité du signal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

Plus d'informations sur le rôle des tropiques et de la végétation doivent être fournies par l'analyse de la teneur en méthane de la carotte de NorthGRIP. Le rôle du cycle hydrologique pour la construction rapide des calottes et les variations rapides d'intensité ou de zone de convection profonde de la circulation thermohaline sera aussi exploré via l'excès en deutérium.

### 5) Conclusion

Le forage de NorthGRIP qui s'est achevé en été 2003 est une source majeure d'informations pour mieux comprendre le climat de l'Atlantique nord lors de l'entrée en glaciation. Milankovitch [1941] avait déjà suggéré que le moteur de l'entrée en glaciation est la variation d'obliquité et de précession conduisant à un minimum d'insolation aux hautes latitudes à -115 000 ans. Un tel mécanisme, lié à la rétroaction par l'albedo (l'extension des calottes de glace et la végétation [de Noblet et al., 1996b ; Crucifix et Loutre, 2002]), le transport océanique [Khodri et al., 2001] et atmosphérique [Vimeux et al., 1999] résulte en un changement climatique lent, en accord avec la lente augmentation des calottes de glace à la fin du stade 5e [Shackleton, 1969] et la diminution progressive de la température en Antarctique [Jouzel et al., 1987]. Cependant, les archives océaniques [McManus et al., 1994] et continentales [e.g. Woillard, 1978] montrent, dans l'hémisphère nord, que la diminution de température de surface et le changement de végétation (e.g. mesuré par le pourcentage de pollens d'arbres en France) est abrupt entre le stade 5e et le stade 5d, ce dernier étant identifié comme la phase froide d'un événement de Dansgaard-Oeschger (le 24). Jusqu'à présent, à



cause des problèmes de mélange de glace près du socle rocheux, aucune information continue et détaillée n'avait pu être obtenue au Groenland.

Le forage de NorthGRIP permet de remonter jusqu'à la fin de la dernière période interglaciaire (stade 5e). Nos mesures des isotopes de l'air piégé dans la glace au fond de NorthGRIP ont montré que la stratigraphie de la glace n'était pas perturbée et que le fond de la carotte de NorthGRIP pouvait être daté à -120 000 ans sur l'échelle d'âge de Vostok GT4 (correspondant au minimum de volume des glaces). Ces mesures confirment que l'entrée en glaciation, après une première phase lente de refroidissement, était ponctuée par des événements climatiques rapides, semblables aux événements de Dansgaard-Oeschger. Nous avons en particulier démontré que les événements 23 et 24 étaient comparables aux autres événements de Dansgaard-Oeschger pendant la période glaciaire par leur amplitude. En revanche, le premier événement enregistré en période glaciaire dans l'Atlantique Nord, le Dansgaard-Oeschger 25, semble avoir une amplitude plus faible.

A partir d'une corrélation via le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et le méthane, nous avons comparé l'évolution de température au Groenland et en Antarctique lors de l'entrée en glaciation. La température de surface diminue de façon synchrone aux deux extrêmes puis l'événement 25 a lieu au Groenland alors que la température est froide et stable en Antarctique. La variabilité climatique rapide semble initiée au Nord au début de la dernière période glaciaire. L'événement 25 a des caractéristiques particulières comme initiateur de la variabilité climatique rapide dans l'Atlantique Nord en période glaciaire. Une comparaison avec le volume des glaces et les enregistrements d'IRD pour les débâcles glaciaires montre que lors du C25 (refroidissement précédent l'augmentation abrupte de température), le volume des glaces était encore faible et seule une faible débâcle glaciaire (moins du quart des débâcles classiques associées aux autres événements) a été détectée. De plus, le niveau de  $\text{CO}_2$  était encore important sur l'ensemble de l'événement 25. Ces éléments sont à relier avec sa faible amplitude et son extension géographique limitée dans les différentes archives marines et continentales. A partir de l'événement 24, le volume des glaces est plus important (-50 m à -65 m de niveau marin [Shackleton et al., 2002 ; Chapman et Shackleton, 1999]) et le niveau de  $\text{CO}_2$  atmosphérique est à son niveau glaciaire. Le volume des glaces semble agir comme un amplificateur pour la réponse climatique des événements rapides.

Dans le futur, pour mieux comprendre comment la variabilité climatique rapide en Atlantique Nord peut se combiner à la variabilité lente imposée par les paramètres orbitaux pendant l'entrée en glaciation, il faudra se concentrer sur cet événement 25 qui est le seul événement de Dansgaard-Oeschger vraiment singulier sur l'ensemble du dernier cycle

climatique (avec peut-être l'événement à -8200 ans pendant l'Holocène).

Finalement, nous avons mis en évidence une variabilité climatique à plus haute fréquence que la fréquence caractéristique des événements de Dansgaard-Oeschger sur les événements 23 et 24 (variabilité comparable à l'événement à -8200 ans). Cette variabilité suggère un fonctionnement très instable de la circulation thermohaline. Cette instabilité est à relier (i) soit à une instabilité des calottes de glace, (ii) soit au cycle hydrologique avec des précipitations plus importantes en Atlantique Nord pendant le stade 5. Ce dernier point est en accord, entre autres, avec les données de comptage polliniques en Europe [e.g. Sanchez-Goñi et al., 1999] concluant à un stade 5 encore très humide. Cette hypothèse sera vérifiée avec les données d'excès en deutérium.



## CONCLUSION

Le travail effectué dans cette thèse a permis de progresser sur deux aspects. Sur le plan méthodologique, nous avons exploré les capacités maximales et les limites de la méthode de paléothermométrie à partir des isotopes de l'air piégé dans la glace. Concernant l'aspect climatique, cette méthode permet de décrire d'une manière novatrice la séquence des événements rapides pendant la dernière période glaciaire (événements de Dansgaard-Oeschger), en particulier l'évolution quantitative de la température au Groenland, le lien avec le méthane, la chronologie des événements et le déclenchement des premiers événements rapides en fin de période interglaciaire.

### **Mieux exploiter la mesure des isotopes de l'air comme nouvelle méthode en paléoclimatologie.**

La méthode de paléothermométrie sur laquelle s'est basée notre étude permet de déterminer (i) le déphasage entre les augmentations de température et de gaz à effet de serre et (ii) l'amplitude des variations rapides de température au Groenland (biaisée par la reconstruction via les isotopes de l'eau). Faute d'une description correcte du névé, de sa modélisation et de mesures détaillées et précises sur des séquences d'événements de Dansgaard-Oeschger, les estimations de changement de température restaient imprécises.

Pour mieux contraindre la structure du névé et les processus de fractionnements et de piégeage, nous avons effectué des profils isotopiques ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$ ) et élémentaires ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{Kr}/\text{Ar}$ ) sur différents névés en Antarctique et au Groenland. Dans le cadre du projet européen CRYOSTAT, cette étude a permis d'affiner le schéma du névé utilisé par les modèles (dimensions relatives des zones convective et non-diffusive). De plus, nous avons montré les limites de la modélisation du névé quant à la détermination de la profondeur de fermeture des pores, en particulier en Antarctique pendant la période glaciaire. Même avec un modèle précis de densification, l'incertitude sur les taux d'accumulation passés limite la détermination de la profondeur du névé dans les sites froids et à faible taux d'accumulation. Cette explication est illustrée sur une étude de l'évolution du signal isotopique de l'air lors de la dernière déglaciation sur un site intermédiaire en Antarctique, Kohlen Station (Dronning Maud Land). Pour le Groenland, les modèles de densification sont adaptés.

Plusieurs études originales des événements de Dansgaard-Oeschger au Groenland ont été réalisées avec un modèle performant de densification du névé et de diffusion de la température. Cet outil a montré comment les isotopes de l'air piégé dans la glace permettaient

## Conclusion

de déterminer les amplitudes précises des variations de température et de reconstruire le scénario de température à la surface du Groenland. Les développements effectués dans cette thèse montrent que l'analyse isotopique de l'air ( $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ ) est une méthode de paléothermométrie performante et complémentaire de l'analyse des isotopes de l'eau. Les mesures à haute résolution apportent des informations uniques sur les scénarios de température suggérant un ensemble de biais sur l'interprétation classique des isotopes de l'eau.

En outre, les isotopes de l'air permettent de tester la stratigraphie des carottes de glace. Sans l'apport des isotopes de l'air sur la partie perturbée des carottes, l'interprétation climatique basée uniquement sur les isotopes de l'eau peut être complètement fautive. Il est cependant possible d'obtenir une information climatique en utilisant des traceurs globaux ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , méthane) comme outils de corrélation.

## Un nouvel éclairage sur les événements de Dansgaard-Oeschger

Cette thèse a bénéficié du forage récent de la carotte de NorthGRIP au Groenland. Cette carotte représente de façon qualitative l'évolution de la température sur l'ensemble du Groenland depuis le maximum du dernier interglaciaire (environ -120 000 ans, correspondant au minimum de volume des glaces). Les nouvelles informations contenues dans les 300 derniers mètres de la carotte sont uniques car aucune autre carotte de glace au Groenland n'était capable de fournir un enregistrement continu et détaillé de l'entrée en glaciation.

Des informations antérieures à l'optimum du dernier interglaciaire sont difficiles à obtenir au Groenland à cause du mélange de glace près du socle rocheux à GRIP et GISP2. Cependant, une reconstruction de la séquence climatique montre que le centre du Groenland est resté continûment englacé pendant toute la dernière période interglaciaire, malgré une température en surface jusqu'à 5°C supérieure à l'actuelle.

Lors de l'entrée en glaciation, la baisse de température, reliée à l'augmentation du volume de glace, est synchrone entre l'Antarctique de l'Est et le Groenland (forages de GRIP et de NorthGRIP) pendant environ 15 000 ans. La variabilité climatique rapide (succession d'événements de Dansgaard-Oeschger) se déclenche d'abord dans l'hémisphère nord par le réchauffement associé au Dansgaard-Oeschger 25, quand le volume de glaces est déjà important (-50 m de niveau marin, 5d) mais le niveau atmosphérique de dioxyde de carbone encore élevé. D'après les données marines et les données du forage de NorthGRIP, ce premier événement a une faible amplitude. La température en Antarctique reste froide pendant

## Conclusion

l'événement 25 suggérant une extension seulement hémisphérique pour cet événement. Le deuxième événement de Dansgaard-Oeschger (24) a lieu quand le niveau de CO<sub>2</sub> est devenu typique de la période glaciaire, et notre estimation du changement de température le situe dans la même gamme que les événements suivants. Pendant cette séquence d'événements de Dansgaard-Oeschger au cours de l'entrée en glaciation, nous avons mis en évidence des variations rapides de la circulation thermohaline (semblables à ce qui est observé pendant l'événement à -8200 ans pendant notre interglaciaire). Ces variations, visibles comme une alternance rapide de réchauffements et de refroidissements au Groenland, ne semblent pas liées à des débâcles significatives de glace (pas de signaux d'IRD) et soulignent l'importance de la réorganisation du cycle hydrologique à cette époque.

La reconstruction de la température par les isotopes de l'eau est largement biaisée au Groenland à cause des conditions d'évaporation (température des régions sources) et de la saisonnalité des précipitations entre autres. Lors des événements de Dansgaard-Oeschger, les régions sources se déplacent en latitude : les épisodes chauds sont reliés à des sources plus au nord. La saisonnalité des précipitations semble influencée par la taille des calottes laurentienne et fennoscandienne et l'extension de banquise autour du Groenland, une calotte importante réduisant le transport de vapeur d'eau en hiver.

Notre méthode est actuellement la seule permettant de reconstruire dans le détail un scénario de température de surface au Groenland pour les séquences d'événements rapides. Nous avons ainsi montré que contrairement à ce qu'indiquent les isotopes de l'eau, la période froide d'un événement de Dansgaard-Oeschger (stade) était constitué d'un minimum de température de 300 ans, comparable à la récente estimation de la durée d'une débâcle d'icebergs de la Laurentide en Atlantique Nord. A la suite de ce coup de froid de 3 à 5°C au centre du Groenland, la température augmente faiblement pendant plus de 1000 ans confirmant que la circulation thermohaline, stoppée pendant la débâcle, ne peut se remettre en route immédiatement tant que de l'eau douce stagne dans l'Atlantique Nord. Le redémarrage de la circulation thermohaline, se traduisant par une augmentation de température rapide pouvant atteindre 16°C en 100 ans au centre du Groenland par apport de la chaleur stockée dans les régions tropicales pendant l'arrêt de la circulation, se produit immédiatement après un second coup de froid de plus faible intensité (-1°C en 200 ans au Groenland). Il peut correspondre à une formation de glace de mer autour du Groenland qui va permettre la remise en route de la circulation thermohaline. Après le redémarrage de la circulation et l'apport massif de chaleur, la température au Groenland diminue assez rapidement signifiant sans doute une stabilisation de la circulation thermohaline avant la débâcle glaciaire suivante.

## Conclusion

Chaque événement de Dansgaard-Oeschger est associé à une augmentation significative (+ 30%) de méthane. Cette augmentation est parallèle à celle de la température : elle se produit en deux temps avec une augmentation lente suivie de l'augmentation majeure abrupte, en phase avec la température. Une telle comparaison suggère un couplage fort entre émissions de méthane et température aux hautes latitudes. En suivant l'idée classique qui place les sources de méthane en période glaciaire dans les régions tropicales, il faut un lien atmosphérique fort entre les deux régions pour que méthane aux tropiques et température au nord augmentent de conserve. Cependant, il est aussi possible que l'apport de chaleur vers le nord lors du redémarrage de la circulation thermohaline permette à des régions précédemment englacées de devenir des sources de méthane.

Enfin, les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (semblables à celles des profils détaillés de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{marin}}$ ), associées aux événements de Dansgaard-Oeschger majeurs, suggèrent que des variations abruptes de niveau de la mer de plus de 10 m ont eu lieu pendant la dernière période glaciaire : la partie chaude de l'événement correspondrait alors à une croissance des calottes avant leur débâcle.

## Perspectives

Nous avons présenté une approche complète permettant de reconstruire de façon fiable l'évolution de la température pendant les derniers 120 000 ans au Groenland et son lien avec d'autres acteurs du climat (teneur en gaz à effet de serre, volume des calottes de glace, température en Antarctique). Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes climatiques, la question de la variation rapide du niveau des mers présente un grand intérêt. Cependant, les mesures de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  ne permettent actuellement pas de séparer l'effet lié au niveau de la mer et l'effet lié à la productivité de la biosphère. Cet effet est pourtant très significatif pendant la succession des événements de Dansgaard-Oeschger (cf variations de couvert végétal reflétées par les séquences palynologiques ou la composition isotopique des spéléothèmes). La mesure du rapport  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  dans l'air piégé dans la glace associée à une calibration précise des fractionnements liés à la biosphère pourra apporter des contraintes supplémentaires. Ce travail de calibration sera abordé l'an prochain pendant un séjour post-doctoral à l'Université de Jérusalem.

Notre étude sur le Groenland a mis en évidence le potentiel de notre méthode pour contraindre les datations des carottes, par corrélation avec le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et le méthane, ou via le  $\delta^{15}\text{N}$  (fractionnement gravitationnel) et la différence de profondeur entre les événements enregistrés dans le gaz et dans la glace. L'obtention de profils continus de  $\delta^{15}\text{N}$  (mesure à

## Conclusion

automatiser) sur les différentes carottes de glace pourra être utilisée dans le futur dans une optique de meilleure datation de ces archives. C'est par ce biais et en parallèle aux méthodes de datations absolues développées sur d'autres archives ( $^{14}\text{C}$ , U/Th) que les mécanismes climatiques et les déphasages seront mieux contraints.

Nous avons confirmé que l'application de cette méthode en Antarctique pose de nombreux problèmes qui ne sont pas nécessairement liés à une mauvaise reproduction de la dynamique du névé par les modèles. Pourtant, le potentiel est énorme pour comprendre en particulier le déphasage entre variations de la teneur atmosphérique en  $\text{CO}_2$  et température et le déphasage Nord/Sud. Depuis un an, des mesures sur la structure du névé en Antarctique, sur des sites de Megadunes, ont été entreprises pour comprendre quels paramètres ont été négligés ou sous-estimés dans la description de la structure du névé. Les études locales sont primordiales pour pouvoir enfin appliquer cette méthode à l'Antarctique. La thèse de Gabrielle Dreyfus, au LSCE, se placera dans cette optique.

Au-delà des aspects méthodologiques, des études détaillées de l'entrée en glaciation enregistrée au Groenland pourraient permettre de comprendre comment est initiée la variabilité climatique rapide. Il semble que le franchissement d'un seuil sur le niveau du volume de glace (ou un seuil sur la température ?) permette le déclenchement du premier événement de Dansgaard-Oeschger. La carotte de NorthGRIP a clairement mis en évidence cet événement de Dansgaard-Oeschger intermédiaire, 25, qui était très peu visible sur les carottes marines et les enregistrements continentaux. Cet événement étant particulier, il sera nécessaire d'en faire une étude complète, non seulement à partir des carottes de glaces mais aussi en regard des autres archives climatiques pour répondre à quelques questions clefs : (i) quelle est l'extension géographique de cet événement ? (ii) quelle intensité pour la débâcle de glace précédant le réchauffement et pour quel volume de glace global ? (iii) quelle intensité pour le changement de température ? (iv) quel lien avec la teneur en gaz à effet de serre ? (v) comment s'organise le cycle hydrologique en Atlantique Nord au début de la période glaciaire ?





## Bibliographie

Alley, R. B., 1987, Firn densification by grain boundary sliding: a first model: *J. Phys.*, v. 48-C1, p. 249-256.

Alley, R. B., D. A. Meese, C. A. Shuman, A. J. Gow, K. C. Taylor, P. M. Grootes, J. W. C. White, M. Ram, E. D. Waddington, P. A. Mayewski, G. A. Zielinski, and N. 362:527-529., 1993, Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event: *Nature*, v. 362, p. 527-529.

Alley, R., P. A. Mayewski, T. Sowers, M. Stuiver, K. C. Taylor, and P. U. Clark, 1997a, Holocene climatic instability: A prominent, widespread event 8200 yr ago: *Geology*, v. 25, p. 483-486.

Alley, R. B., A. J. Gow, D. A. Meese, J. J. Fitzpatrick, E. D. Waddington, and J. F. Bolzan, 1997b, Grain-scale processes, folding, and stratigraphic disturbances in GISP2 core: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 26,819-26,830.

Angert, A., B. Luz, and D. Yakir, 2001, Fractionation of oxygen isotopes by respiration and diffusion in soils and its implications for the isotopic composition of atmospheric O<sub>2</sub>: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 15, p. 871-880.

Angert, A., S. Rachmilevitch, E. Barkan, and B. Luz, 2003, Effect of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric O<sub>2</sub>: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 17.

Armengaud, A., R.D. Koster, J. Jouzel, and P. Ciais, 1998, Deuterium excess in Greenland snow : Analysis with simple and complex models, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D8), p.8947-8953.

Arnaud, L., J.-M. Barnola, and P. Duval, 2000, Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets, in T.Hondoh, ed., *Physics of Ice Core Records*, Sapporo, p. 285-305.

Arzt, E., 1982, The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders: *Acta Metall.*, v. 30.

Baerstchi, P., Absolute <sup>18</sup>O content of Standard Mean Ocean Water, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 31, 341-344, 1976.

Bariac, T., G.-D. J., F. Tardieu, T. D., and M. A., 1994, Variabilité spatiale de la composition isotopique de l'eau (18O, 2H) au sein des organes des plantes. 1 Approche en conditions contrôlées: *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, v. 115, p. 307-315.

## Bibliographie

Bar-Matthews, M., A. Ayalon, and A. Kaufman, 2000, Timing and hydrological conditions of Sapropel events in the Eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq Cave, Israel: *Chemical Geology*, v. 169, p. 145-156.

Barnola, J. M., D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and C. Lorius, 1987, Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO<sub>2</sub>: *Nature*, v. 329, p. 408-414.

Barnola, J. M., P. Pimienta, D. Raynaud, and Y. S. Korotkevich, 1991, CO<sub>2</sub> climate relationship as deduced from the Vostok ice core : a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating: *Tellus*, v. 43B, p. 83-91.

Battle, M., M. Bender, T. Sowers, P. P. Tans, J. H. Butler, J. W. Elkins, J. T. Ellis, T. Conway, N. Zhang, P. Lang, and A. D. Clarke, 1996, Atmospheric gas concentration over the past century measured in air from firn at the South Pole: *Nature*, v. 383, p. 231-235.

Bender, M., T. Sowers, and L.D. Labeyrie, 1994a, The Dole effect and its variation during the last 130,000 years as measured in the Vostok core, *Glob. Biog. Cycles*, v. 8 (3), p. 363-376.

Bender, M. L., T. Sowers, J. M. Barnola, and J. Chappellaz, 1994b, Changes in the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firn at Vostok station, Antarctica: *Geophys. Res. Lett.*, v. 21, p. 189-192.

Bender, M., T. Sowers, M. L. Dickson, J. Orchado, P. Grootes, P. A. Mayewski, and D. A. Meese, 1994c, Climate correlations between Greenland and Antarctica during the last 100,000 years: *Nature*, v. 372, p. 663-666.

Bender, M., T. Sowers, and V. Lipenkov, 1995, On the concentrations of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar in trapped gases from ice cores: *Journal of Geophysical Research*, v. 100, p. 18,651-18,660.

Bender, M., B. Malaize, J. Orchado, T. Sowers, and J. Jouzel, 1999, High precision correlations of Greenland and Antarctic ice core records over the last 100 kyr, in AGU, ed., *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, Geophysical Monograph serie, p. 149-164.

Berger, A., Long-term variations of daily insolation and Quaternary climatic changes, 1978, *Journal of Atmospheric Science*, v. 35 (12), p. 2362-2367.

Berger, A., and M. F. Loutre, 2002, An Exceptionnally Long Interglacial Ahead: *Science*, v. 297, p. 1287-1288.

Blunier, T., J. Chappellaz, J. Schwander, A. Dallenbäch, B. Stauffer, T. Stocker, D. Raynaud, J. Jouzel, H.B. Clausen, C.U. Hammer, and S.J. Johnsen, 1998, Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period., *Nature*, v. 394, p. 739-743.

## Bibliographie

Blunier, T., and E.J. Brook, Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland During the Last Glacial Period, *Science*, 2001, v. 291 (5501), p. 109-112.

Blunier, T., B. Barnett, M. L. Bender, and M. B. Hendricks, 2002, Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements: *Global Biogeochemical cycles*, v. 16.

Blunier, T., J. Schwander, J. Chappellaz, F. Parrenin, and J.-M. Barnola, 2004, What was the surface temperature in central Antarctica during the last glacial maximum?, *Earth and Planet. Science Let.*, v. 218, p. 379-388.

Bollman, A., and R. Conrad, 1998, Influence of O<sub>2</sub> availability on NO and NO<sub>2</sub> release by nitrification and denitrification in soils: *Glob. Change Biology*, v. 4, p. 387-396.

Bond, G., H. Heinrich, W. Broecker, L. Labeyrie, J. McManus, J. Andrews, S. Huon, R. Jantschik, C. Clasen, C. Simet, K. Tedesco, M. Klas, and G. Bonani, 1992, Evidence for massive discharges of icebergs into the glacial North Atlantic, *Nature*, v. 360, 245-249.

Bond, G., W. Broecker, S. Johnsen, M. J., L. Labeyrie, J. Jouzel, and G. Bonani, 1993, Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature*, v. 365, p. 143-147.

Bond, G., W. Showers, M. Cheseby, L. Lotti, P. Almasi, P. de Monecal, P. P., H. Cullen, I. Hajdas, and G. Bonani, 1997, A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climate, *Science*, v. 278, p. 1257-1266.

Boyle, E.A., 1997, Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O-T}$  relationship : An explanation for the ice core d18O-borehole thermometry conflict, *Geophys. Res. Letters*, v. 24, p. 273-276.

Broecker, W. S., D. M. Peteet, and D. Rind, 1985, Does the ocean-atmosphere system have more than one stable mode of operation?: *Nature*, v. 315, p. 21-25.

Burns, S. J., D. Fleitmann, A. Matter, J. Kramers, and A. A. Al-Subbary, 2003, Indian Ocean Climate and an Absolute Chronology over Dansgaard-Oeschger 9 to 13: *Science*, v. 301, p. 1365-1367.

Caillon, N., 2001, *Composition isotopique de l'air piégé dans les glaces polaires : outil de paléothermométrie*, Paris 6.

Caillon, N., J. Severinghaus, J.M. Barnola, J. Chappellaz, J. Jouzel, and F. Parrenin, 2001, Estimation of temperature change and gas age - ice age difference, 108 Kyr BP, at Vostok, Antarctica, *J.Geophys.Res.*, v. 106 (D23), p. 31,893-31.

Caillon, N., J.P. Severinghaus, J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Kang, and V.Y. Lipenkov, Timing of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Antarctic Temperature Changes Across Termination III, 2003a, *Science*, v. 299, p. 1728-1731.

## Bibliographie

- Caillon, N., J. Jouzel, J. P. Severinghaus, J. Chappellaz, and T. Blunier, 2003b, A novel method to study the phase relationship between Antarctic and Greenland climates: *Geophys. Res. Letters*, v. 30.
- Cane, M., 1998, A Role for the Tropical Pacific, *Science*, v. 282, p. 59-61.
- Ciais, P., and J. Jouzel, 1994, Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Isotopic model, including mixed cloud processes, *Journal of Geophysical Research*, v. 99 (D8), p.16.793-16.803.
- Chapman, S., and F.W. Dootson, 1917, A note on thermal diffusion, *Phil. Mag.*, v. 33, p. 248-253.
- Chapman, M. R., and N. J. Shackleton, 1998, Millennial-scale fluctuations in North Atlantic heat flux during the last 150,000 years: *Earth and Plan. Sci. Let.*, v. 159, p. 57-70.
- Chapman, M. R., and N. J. Shackleton, 1999, Global ice-volume fluctuation, North Atlantic ice-rafting events, and deep-ocean circulation changes between 130 and 70 ka: *Geology*, v. 27, p. 795-798.
- Chappell, J., A. Omura, T. Esat, M. McMulloch, J. Pandelfi, Y. Ota, and B. Pillans, 1996, Reconciliation of Late Quaternary sea levels derived from coral terraces at Huon Peninsula with deep sea oxygen isotope records: *Earth Planet. Sci. Letters*, v. 141, p. 227-236.
- Chappell, J., 2002, Sea level changes forced ice breakouts in the Last Glacial cycle: new results from coral terraces: *Quat. Sci. Rev.*, v. 21, p. 1229-1240.
- Chappellaz, J., T. Blunier, D. Raynaud, J. M. Barnola, J. Schwander, and B. Stauffer, 1993, Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP: *Nature*, v. 366, p. 443-445.
- Chappellaz, J., T. Blunier, S. Kints, A. Dallenbach, J.-M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud, and B. Stauffer, 1997b, Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 15,987-15,997.
- Chappellaz, J., E. Brook, T. Blunier, and B. Malaizé, 1997b, CH<sub>4</sub> and  $\delta^{18}\text{O}$  of O<sub>2</sub> records from Greenland ice : A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and the Greenland Ice Sheet Project 2 ice-cores: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26547-26557.
- Clow, G.D., R.W. Saltus, and E.D. Waddington, 1996, A new high-precision borehole-temperature logging system used at GISP2, Greenland, and Taylor Dome, Antarctica., *Journal of Glaciology*, v. 42, p. 576-584.
- Colbeck, S. C., 1989, Air movement in snow due to windpumping: *Journal of Glaciology*, v. 35, p. 209-213.
- Combourieu Nebout, N., J. L. Turon, R. Zahn, L. Capotondi, L. Londeix, and K. Pahnke, 2002,

## Bibliographie

Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold events of the past 50 k.y.: *Geology*, v. 30, p. 863-866.

Cortijo, E., J. C. Duplessy, L. Labeyrie, H. Leclaire, J. Duprat, and T. van Weering, 1994, Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic ocean preceding continental ice-sheet growth: *nature*, v. 372, p. 446-449.

Cortijo, E., L. Labeyrie, L. Vidal, M. Vautravers, M. Chapman, J. C. Duplessy, M. Elliot, M. Arnold, J. L. Turon, and G. Auffret, 1997, Changes in sea surface hydrology associated with Heinrich event 4 in the North Atlantic Ocean between 40°N and 60°N.: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 146, p. 29-45.

Cortijo, E., S. Lehman, L. Keigwin, M. Chapman, D. Paillard, and L. Labeyrie, 1999, Changes in meridional temperature and salinity gradients in the North Atlantic Ocean (30°-72°N) during the last interglacial period: *Paleoceanography*, v. 14, p. 23-33.

Craig, H., 1961, Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, v. 133, p. 1702-1703.

Craig, H., and L. Gordon, 1965, Deuterium and oxygen-18 in the ocean and the marine atmosphere. In: E. Tongiorgi (Editor), *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, p. 9-130.

Craig, H., Y. Horibe, and T. Sowers, 1988, Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps, *Science*, v. 242, p. 1675-1678.

Crucifix, M., and M.-F. Loutre, 2002, Transient simulations over the last interglacial period (126-115 kyr BP): feedbacks and forcing analysis, *Climate Dynamics*, v. 19, p. 417-433.

Cuffey, K.M., G.D. Clow, R.B. Alley, M. Stuiver, E.D. Waddington, and R.W. Saltus, 1995, Large Arctic temperature change at the Winconsin-Holocene glacial transition, *Science*, v. 270, p. 455 - 458.

Cuffey, K. M., and G. D. Clow, 1997, Temperature, accumulation, and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 26,383-26,396.

Cuffey, K. M., and S. J. Marshall, 2000, Substantial contribution to sea-level rise during the last interglacial from the Greenland ice sheet: *Nature*, v. 404, p. 591-594.

Cuffey, K. M., and F. Vimeux, 2001, Covariation of carbon dioxide and temperature from the Vostok ice core after deuterium-excess correction: *Nature*, v. 412, p. 523-527.

Dahl-Jensen, D., T. Thorsteinsson, R. Alley, and H. Shoji, 1997, Flow properties of the ice from the Greenland Ice Core Project ice core : The reason for folds?: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26,831-26,840.

Dahl-Jensen, D., K. Mosegaard, G.D. Gunderstrup, G.D. Clow, S.J. Johnsen, A.W. Hansen, and

## Bibliographie

N. Balling, 1998, Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science*, v. 282, p. 268-271,

Dahl-Jensen, D., N. S. Gundestrup, H. Miller, O. Watanabe, S. J. Johnsen, J. P. Steffensen, H. B. Clausen, A. Svensson, and L. B. Larsen, 2002, The NorthGRIP deep drilling programme: *Annals of Glaciology*, v. 35, p. 1-4.

Dahl-Jensen, D., N. Gundestrup, P. Gogineni, and H. Miller, 2003, Basal melt at NorthGRIP modeled from borehole, ice-core and radio-echo sounder observations, *Annals of Glaciology*, v. 37, p. 207-212.

Dällenbach, A., T. Blunier, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz, and D. Raynaud, 2000, changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene, *Geophys.Res.Lett.*, v. 27, p. 1005-1008.

Dansgaard, W., 1964, Stable Isotopes in Precipitation, *Tellus*, v. 16, p. 436-468.

Dansgaard, W., H. B. Clausen, N. Gundestrup, C. U. Hammer, S. J. Johnsen, P. M. Kristinsdottir, and N. Reeh, 1982, A new Greenland deep ice core: *Science*, v. 218, p. 1273-1277.

Dansgaard, W., S. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, C.U. Hammer, and H. Oeschger, 1984, North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores, in *Climate processes and climate sensitivity*, edited by J.E. Hansen, and T. Takahashi, pp. 288 - 298, Am Geophys Union, Washington.

Dansgaard, W., S.J. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N.S. Gunderstrup, C.U. Hammer, J.P. Steffensen, A. Sveinbjörnsdottir, J. Jouzel, and G. Bond, 1993, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record., *Nature*, v. 364, p. 218-220.

de Beaulieu, J. L., and M. Reille, 1992, The last climatic cycle at La Grande Pile (Vosges, France). A new pollen profile: *Quaternary Science Reviews*, v. 11, p. 431-438.

Delaygue, G., 1999, Relations entre surface océanique et composition isotopique des précipitations antarctiques : simulation pour différents climats., Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III.

Delaygue, G., J. Jouzel, V. Masson, R.D. Koster, and E. Bard, 2000, Validity of the isotopic thermometer in central Antarctica: limited impact of glacial precipitation seasonality and moisture origin., *Geophysical Research Letters*, v. 27 (17), p. 2677-2680.

Delmotte, M., D. Raynaud, V. Morgan, and J. Jouzel, 1999, Climatic and glaciological information inferred from air-content measurements of a Law Dome (East Antarctica) ice core.: *J. Glaciology*, v. 45, p. 255-263.

de Noblet, N., P. Braconnot, S. Joussaume, and V. Masson, 1996a, Sensitivity of simulated Asian and African summer monsoons to orbitally induced variations in insolation 126, 115 and 6 kBP,

## Bibliographie

Climate Dynamics, v. 12, p. 589-603.

de Noblet, N., I. C. Prentice, S. Joussaume, D. Texier, A. Botta, and A. Haxeltine, 1996b, Possible role of atmosphere-biosphere interactions in triggering the last glaciation: Geophysical Research Letters, v. 23(22), p. 3191-3194.

Dole, M., 1935, The relative atomic weight of oxygen in water and in air: J. Am. Chem. Soc., v. 57, p. 2731.

Dole, M., G. A. Lane, D. P. Rudd, and D. A. Zaukelies, 1954, Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen: Geochimica et Cosmochimica acta, v. 6, p. 65.

Dongmann, G., H. W. Nürnberg, H. Förstel, and K. Wagener, 1974, On the enrichment of H<sup>2</sup>18O in the leaves of transpiring plants. Radiation and Environmental Biophysics, v. 11, p. 41-52.

Dreyfus, G., 2003, Analyse de la composition isotopique de l'air piégé dans la glace sur la dernière déglaciation à EPICA Dôme C, Antarctique, Paris VI.

Duplessy, J. C., and N. J. Shackleton, 1985, Response of global deep-water circulation to Earth's climatic change 135000-107000 years ago: Nature, v. 316, p. 500-507.

Elliot, M., L. Labeyrie, G. Bond, E. Cortijo, J. L. Turon, N. Tisnerat, and J. C. Duplessy, 1998, Millennial-scale iceberg discharges in the Irminger Basin during the last glacial period: relationship with the Heinrich events and environmental settings: Paleoceanography, v. in press.

Elliot, M., L. Labeyrie, and J.-C. Duplessy, 2002, Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard-Oeschger temperature oscillations (60-10 ka), Quaternary Science Reviews, v. 21, p. 1153-1165.

Enskog, D., 1917, Inaugural Dissertation, Uppsala.

EPICA Community members, 2004, Glacial Cycles from an Antarctic Ice Core, Nature, v. 429, p. 623-628.

Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. J. Francey, and R. L. Langenfelds, 1998, Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability: J. Geophys. Res., v. 103, p. 15,979-15,993.

Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola, and V. I. Morgan, 1996, Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO<sub>2</sub> over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn: J. Geophys. Res., v. 101, p. 4115-4128.

Fawcett, P.J., A.M. Agutsdottir, R.B. Alley, and C.A. Shuman, 1997, The Younger Dryas



## Bibliographie

termination and North Atlantic deepwater formation: insights from climate model simulations and Greenland ice core data, *Paleoceanography*, v. 12 (1), p. 23-38.

Field, M., H. Huntley, and H. Müller, 1994, Eemian climate fluctuations observed in a European pollen record: *Nature*, v. 371, p. 779-783.

Flückiger, J., A. Dällenbach, T. Blunier, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, and J. M. Barnola, 1999, Variations in Atmospheric N<sub>2</sub>O Concentration During Abrupt Climatic Changes: *Science*, v. 285, p. 227-230.

Flückiger, J., T. Blunier, B. Stauffer, J. Chappellaz, R. Spahni, K. Kawamura, J. Schwander, T.F. Stocker, and D. Dahl-Jensen, 2004, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Glob. Biogeochem. Cycles*, v. 18.

Fronval, T., and E. Jansen, 1997, Eemian and early Weichselian (140-60 ka) paleoceanography and paleoclimate in the Nordic seas with comparisons to Holocene conditions: *Paleoceanography*, v. 12, p. 443-463.

Fuchs, A., and M. C. Leuenberger, 1996,  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measured on the GRIP ice core document stratigraphic disturbances in the lowest 10% of the core: *Geophys.Res.Lett.*, v. 23, p. 1049-1052.

Ganopolski, A., and S. Rahmstorf, 2001, Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature*, v. 409, p. 153-158.

Genty, D., D. Blamart, R. Ouahdi, M. Gilmour, A. Baker, J. Jouzel, and S. Van-Exter, 2003, Precise timing of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature*, v. 421, p. 833-837.

Gillon, J., and D. Yakir, 2001, Influence of Carbonic Anhydrase Activity in Terrestrial Vegetation on the  $^{18}\text{O}$  Content of Atmospheric CO<sub>2</sub>: *Science*, v. 291, p. 2584-2587.

Goujon, C., J.-M. Barnola, and C. Ritz, 2003, Modeling the densification of polar firn including heat diffusion : Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites., *J. Geophys. Res.*, v. 108.

Grachev, A. M., and J. P. Severinghaus, 2003b, Laboratory determination of thermal diffusion constants for  $^{29}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$  in air at temperature from -60 to 0°C for reconstruction of magnitudes of abrupt climatic changes using the ice core fossil-air paleothermometer: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 67.

Grachev, A. M., and J. P. Severinghaus, 2003a, Determining the Thermal Diffusion Factor for  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  in Air to Aid Paleoreconstruction of Abrupt Climate Change: *The Journal of Physical Chemistry*, v. 107, p. 4636-4642.

## Bibliographie

Grachev, A. M., J. P. Severinghaus, A. Landais, and J. M. Barnola, in prep, Magnitudes of abrupt climate change at Dansgaard-Oeschger Events 19 and 20 from gas isotope observations in the GISP2 ice core.

Grew, K. E., and T. L. Ibbs, 1952, Thermal diffusion in gases: New York, Cambridge University Press, 143 p.

GRIP project members, 1993, Climatic instability during the last interglacial period revealed in the Greenland summit ice - core.: *Nature*, v. 364, p. 203-207.

Groote, P.M., M. Stuiver, J.W.C. White, S.J. Johnsen, and J. Jouzel, 1993, Comparison of the oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature*, v. 366, p. 552 - 554.

Groote, P. M., and M. Stuiver, 1997, Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with  $10^3$  to  $10^5$ -year time resolution: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 26455-26470.

Guiot, J., J. L. de Beaulieu, A. Pons, and M. Reille, 1989, A 140,000-yr climatic reconstruction from two European pollen records: *Nature*, v. 338, p. 309-313.

Gundestrup, N., S. Johnsen, and P. Journé, 1996, The EPICA deep ice core drill, in *The Oceans and the Poles.*, in G. H. Editor, ed., Grand Challenges for European Cooperation, Fisher-Verlag, p. 279 - 287.

Guy, R. D., J. A. Berry, M. L. Fogel, and T. C. Hoering, 1989, Differential fractionation of oxygen isotopes by cyanide-sensitive respiration in plants: *Planta*, v. 177, p. 483-491.

Guy, R. D., J. A. Berry, M. L. Fogel, D. H. Turpin, and H. G. Weger, 1992, Fractionation of the stable isotopes of oxygen during respiration by plants. The basis of a new technique to estimate partitioning to the alternative path, in H. Lambers, and L. H. W. van der Plas, eds., *Biochemical and Physiological Aspect of Plant Respiration*, The Hague, SPB Academic Publishing, p. 443-453.

Guy, R. D., M. L. Fogel, and J. A. Berry, 1993, Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon: *Plant Physiol.*, v. 101, p. 37-47.

Hageman, R., G. Nief, and E. Roth, 1970, Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW, *Tellus*, v. 22, p. 712-715.

Hammer, C. U., and D. A. Meese, 1993, Dating ice cores: *Nature*, v. 363, p. 666.

Heinrich, H., 1988, Origin and consequences of cyclic ice-rafting in the northeast Atlantic Ocean

## Bibliographie

during the past 130 000 years, *Quaternary Research*, v. 29, p. 142-152.

Herron, M., and C. Langway, 1980, Firn densification: an empirical model: *Journal of Glaciology*, v. 25, p. 373-385.

Heusser, L., and D. Oppo, 2003, Millennial- and orbital-scale climate variability in southeastern United State and in the subtropical Atlantic during Marine Isotopic Stage 5: evidence from pollen and isotopes in ODP Site 1059: 2003, v. 214, p. 483-490.

Hoffmann, G., M. Werner, and M. Heimann, 1998, The Water Isotope Module of the ECHAM Atmospheric General Circulation Model - A study on Time Scales from Days to Several Years, *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 16,871-16,896.

Hoffmann, G., J. Jouzel, and V. Masson, 2000, Stable water isotopes in atmospheric general circulation models: *Hydrological Processes*, v. 14, p. 1385-1406.

Hoffmann, G., J. Jouzel, and S. Johnsen, 2001, Deuterium excess records from central Greenland over the last millenium : Hints of a North Atlantic signal during the Little Ice Age: *Journal of Geophysical Research*, v. 106, p. 14,256-14,274.

Hoffmann, G., M. Cuntz, C. Weber, P. Ciais, P. Friedlingstein, M. Heimann, J. Jouzel, J. Kaduk, E. Maier-Reimer, U. Seibt, and K. Six, 2003, A model of the Earth's Dole effect: *Global Biogeochemical Cycles*.

Houghton, J. T., 2001, *Climate change 2001 : the Scientific Basis*, Cambridge University Press, 896 pp

Huber, C., M. Leuenberger, J. Flückiger, and J. Schwander, 2003, Assessing the rapid temperature changes of DO events 9-12 from air isotope measurements on NorthGRIP, in AGU.

Huybrechts, P., O. Rybak, F. Pattyn, and D. Steinhage, 2004, Age and origin of the ice in the EPICA DML ice core derived from a nested Antarctic ice sheet model, in EGU.

Hvidberg, C. S., D. Dahl-Jensen, and E. D. Waddington, 1997, Ice flow between the Greenland Ice Core Project and Greenland Ice Sheet Project 2 boreholes in central Greenland: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 26,851-26,860.

Ikeda, T., H. Fukazawa, S. Mae, L. Pepin, P. Duval, B. Champagnon, V. Y. Lipenkov, and T. Hondoh, 1999, Extreme fractionation of gases caused by formation of clathrate hydrates in Vostok Antarctic ice: *Geophys. Res. Letters*, v. 26, p. 91-94.

Imbrie, J., and J.Z. Imbrie, 1980, Modeling the climate response to orbital variations, *Science*, v. 207, p. 943-952.

## Bibliographie

Imbrie, J., J. D. Hays, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, J. J. Morley, N. G. Pisias, W. G. Prell, and N. J. Shackleton, 1984, The orbital theory of Pleistocene Climate: support from a revised chronology of the Marine  $\delta^{18}\text{O}$  record, in A. Berger, J. Imbrie, J. Hays, G. Kukla, and B. Saltzman, eds., *Milankovitch and Climate*, Dordrecht, Reidel Publishing Co., p. 269-305.

Johnsen, S. J., W. Dansgaard, H. B. Clausen, and C. C. Langway Jr, 1972, Oxygen isotope profiles through the Antarctic and Greenland ice sheets: *Nature*, v. 235, p. 429-468.

Johnsen, S.J., W. Dansgaard, and J.W. White, 1989, The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions, *Tellus*, v. 41 (B), p. 452-469.

Johnsen, S.J., H.B. Clausen, W. Dansgaard, K. Fuhrer, N.S. Gunderstrup, C.U. Hammer, P. Iverssen, J. Jouzel, B. Stauffer, and J.P. Steffensen, 1992, Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core., *Nature*, v. 359, p. 311-313.

Johnsen, S.J., D. Dahl-Jensen, W. Dansgaard, and N.S. Gundestrup, 1995, Greenland temperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles, *Tellus*, v. 47b (5), p. 624 - 629.

Johnsen, S. J., H. B. Clausen, W. Dansgaard, N. S. Gunderstrup, A. Sveinbjörnsdóttir, J. Jouzel, C. U. Hammer, U. Anderssen, D. Fisher, and J. White, 1997, The  $\delta^{18}\text{O}$  record along the GRIP deep ice core and the problem of possible Eemian climatic instability: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26397 - 26410.

Johnsen, S. J., D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, J. P. Steffensen, H. B. Clausen, H. Miller, V. Masson-Delmotte, A. E. Sveinbjörnsdóttir, and J. White, 2001, Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye 3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP: *J. Quat. Sci.*, v. 16(4), p. 299-307.

Jolly, D., et al., 1998, Biome reconstruction from pollen and plant macrofossil data for Africa and the Arabian peninsula at 0 and 6 ka: *Journal of Biogeography*, v. 25, p. 1007-1027.

Joussaume, S., and J. Jouzel, 1993, Paleoclimatic tracers: An investigation using an atmospheric General Circulation Model under ice age conditions. 2. Water Isotopes, *J. Geophys. Res.*, v. 98(D2), p. 2807-2830.

Jouzel, J., and L. Merlivat, 1984, Deuterium and oxygen 18 in precipitation: modeling of the isotopic effects during snow formation, *Journal of geophysical Research*, v. 89 (D7), p. 11749-11757.

Jouzel, J., 1986, Isotopes in cloud physics : multisteps and multistages processes., in *Handbook of Environmental Isotopes Geochemistry*, vol. 2: "The terrestrial environment B", edited by Elsevier, pp. 61-112.

## Bibliographie

Jouzel, J., C. Lorius, J.R. Petit, C. Genthon, N.I. Barkov, V.M. Kotlyakov, and V.M. Petrov, 1987, Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years)., *Nature*, v. 329, p. 403-408,.

Jouzel, J., R.D. Koster, R.J. Suozzo, and G.L. Russell, 1994, Stable Water Isotope Behaviour During the LGM : A GCM analysis, *J. Geophys. Res.*, v. 99, p. 25791-25801.

Jouzel, J., R. Koster, and S. Joussaume, 1996, Climate reconstruction from water isotopes : What do we learn from isotopic models ?, in *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years.*, edited by R.S.B. Phillip D. Jones, and Jean Jouzel., pp. 213-241, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

Jouzel, J., R.B. Alley, K.M. Cuffey, W. Dansgaard, P. Grootes, G. Hoffmann, S.J. Johnsen, R.D. Koster, D. Peel, C.A. Shuman, M. Stievenard, M. Stuiver, and J. White, 1997, Validity of the temperature reconstruction from ice cores, *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 26471 - 26487.

Jouzel, J., G. Hoffmann, F. Parrenin, and C. Waelbroeck, 2002, Atmospheric oxygen 18 and sea-level changes: *Quat. Sci. Rev.*, v. 21(13), p. 307-314.

Jouzel, J., F. Vimeux, C. Caillon, G. Delaygue, G. Hoffmann, V. Masson, and F. Parrenin, 2003, Temperature reconstruction from antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, v. 108, ACL6:1-10.

Kamawura, K., 2000, Variations of atmospheric components over the past 340000 years from Dome Fuji deep ice core, Antarctica, Tohoku.

Kavanaugh, J.L., and K.M. Cuffey, 2003, Space and time variation of  $^{18}\text{O}$  and D in Antarctic precipitation revisited, *Global Biogeochem. Cycles*, v. 17.

Kelley, M., 2003, Water tracers and the hydrological cycle in a GCM, Columbia University.

Kennett, J. P., K. G. Cannariato, I. L. Hendy, and R. J. Behl, 2000, Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instability During Quaternary Interstadials: *Science*, v. 288, p. 128-130.

Khodri, M., Y. Leclainche, G. Ramstein, P. Braconnot, O. Marti, and E. Cortijo, 2001, Simulating the amplification of orbital forcing by ocean feedbacks in the last glaciation, *Nature*, v. 410, p. 570-574.

Kipfstuhl, J., 2003, Digital Imaging for quantification of ice physical properties: EUROCONFERENCE.

Kissel, C., C. Laj, B. Lehman, L. Labeyrie, and V. Bout-Roumazielles, 1997, Changes in the strength of the Iceland-Scotland overflow water in the last 200,000 years : Evidence from magnetic anisotropy analysis of core SU90-33: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 152, p. 25-36.

## Bibliographie

- Kissel, C., C. Laj, L. Labeyrie, T. Dokken, A. Voelker, and D. Blamart, 1999, Rapid climatic variations during marine isotopic stage 3: magnetic analysis of sediments from Nordic Seas and North Atlantic: *Earth and Plan. Sci. Lett.*, v. 171, p. 489-502.
- Kobashi, T., J. P. Severinghaus, E. Brook, and A. Grachev, 2003, Speed and magnitude of abrupt climate change 8,200 B. P: AGU.
- Krinner, G., C. Genthon, and J. Jouzel, 1997, GCM analysis of local influences on ice core  $\delta$  signals, *Geophys. Res. Lett.*, v. 24, p. 2825-2828.
- Kukla, G., J. F. McManus, D. D. Rousseau, and I. Chuine, 1997, How long and how stable was the last interglacial?: *Quaternary Science Reviews*, v. 16(6), p. 605-612.
- Kukla, G. J., M. Bender, J.-L. Beaulieu de, G. Bond, W. S. Broecker, P. Cleveringa, J. E. Gavin, T. D. Herbert, J. Imbrie, J. Jouzel, L. D. Keigwin, K.-L. Knudsen, J. F. McManus, J. Merkt, J. Muhs, and H. Müller, 2002, Last interglacial climates: *Quaternary Research*, v. 58, p. 2-13.
- Landais, A., 2001, Composition isotopique de l'air piégé dans les glaces polaires, Rapport de DEA, Paris VI.
- Landais, A., N. Caillon, J. P. Severinghaus, J. Jouzel, and V. Masson-Delmotte, 2003, Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température : méthode et limites: Notes des Activités Instrumentales de l'IPSL, v. Note n°39.
- Landais, A., J. Chappellaz, M. J. Delmotte, J. Jouzel, T. Blunier, C. Bourg, C. Caillon, S. Cherrier, B. Malaizé, V. Masson-Delmotte, D. Raynaud, J. Schwander, and J. P. Steffensen, 2003a, A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core: *J. Geophys. Res.*, v. 108.
- Landais, A., J. M. Barnola, C. Goujon, J. Jouzel, C. Caillon, J. Chappellaz, and S. Johnsen, 2003b, Quantification of surface temperature changes during rapid climatic events 18-20 from air isotopic measurements in NorthGRIP ice and precise phasing with CH<sub>4</sub> variations: EGS-AGU.
- Lane, G. A., and M. Dole, 1956, Fractionation of oxygen isotopes during respiration: *Science*, v. 123, p. 574-576.
- Lang, C., M. Leuenberger, J. Schwander, and S. Johnsen, 1999, 16°C rapid temperature variation in central Greenland 70,000 years ago, *Science*, v. 286, p. 934-937,.
- Lauritzen, S.-E., 1995, High-Resolution Paleotemperature Proxy Record for the Last Interglaciation Based on Norwegian Speleothems: *Quaternary Research*, v. 43, p. 1-14.
- Lea, D.W., D.K. Pak, and H.J. Spero, 2000, Climate impact of late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations, *Science*, v. 289, p. 1719-1724.

## Bibliographie

Legrand, M., C. Hammer, M. De Angelis, J. Savarino, R. Delmas, H. Clausen, and S. J. Johnsen, 1997, Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO<sub>4</sub>) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core project (central Greenland) ice core.: *Journal of Geophysical Research*, v. 102, p. 26,663-26,680.

Lehman, S.J., J.P. Sachs, A.M. Crotwell, L.D. Keigwin, and E.A. Boyle, 2002, Relation of subtropical Atlantic temperature, high latitude ice rafting, deep water formation, and European climate 135,000-60,000 years ago, *Quaternary Science Reviews*, v. 21, p.1917-1924.

Leuenberger, M., C. Lang, and J. Schwander, 1999, Delta<sup>15</sup>N measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences: A case study for the 8200 B.P. event on GRIP ice, *J.Geophys.Res.*, v. 104, p. 22,163-22.

Leuenberger, M., and C. Lang, 1999, Thermal Diffusion: An important aspect in studies of static air columns such as firn air, sand dunes and soil air, IAEA Technical Report Series.

Leuenberger, M., J. Schwander, R. Mulvaney, and P. Nyfeler, 2000, Experimental and theoretical calculation of thermal diffusion factors, EGS.

Leuenberger, M., A. Landais, N. Caillon, J. Schwander, and J. Jouzel, in prep, Comparison of thermal diffusion and gravitational enrichment of three polar sites and between two laboratories.

Leuenberger, M., C. Huber, and J. Schwander, 2004, Correlation of convective zone and H<sub>2</sub>O isotope-temperature sensitivity deduced from N<sub>2</sub> isotope measurements and firn modelling: EGU.

Leuschner, D. C., and F. Sirocko, 2000, The low-latitude monsoon climate during Dansgaard-Oeschger cycles and Heinrich events: *Quaternary Science Review*, v. 19, p. 243-254.

Levi, C., 2003, Etude des variations climatiques de la zone Indo-Pacifique : rôle des basses latitudes dans la variabilité millénaire du climat, Paris XI-Orsay.

Lorius, C., L. Merlivat, and R. Hagemann, 1969, Variation in the Mean Deuterium Content of Precipitations in Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, v. 74, p. 7027-7031.

Lorius, C., and L. Merlivat, 1977, Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica. Observed changes with depth in a coastal area, in *Isotopes and impurities in snow and ice. Proceedings of the Grenoble Symposium Aug./Sep. 1975*, edited by IAHS, pp. 125-137, IAHS, Vienna.

Lorius, C., J. Jouzel, C. Ritz, L. Merlivat, N.I. Barkov, Y.S. Korotkevitch, and V.M. Kotlyakov, 1985, A 150,000-year climatic record from Antarctic ice, *Nature*, v. 316, p. 591-596.

Luz, B., E. Barkan, M. L. Bender, M. H. Thieme, and K. A. Boering, 1999, Triple-isotopic composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity: *Nature*, v. 400, p. 547-550.

MacAyeal, D. R., 1993, Binge/purge oscillations of the Laurentide ice sheet as a cause of the

## Bibliographie

North Atlantic's Heinrich events: *Paleoceanography*, v. 8, p. 775-784.

Malaizé, B., 1998, Analyse isotopique de l'oxygène de l'air piégé dans les glaces de l'Antarctique et du Groenland : Corrélation inter-hémisphérique et Effet Dole, Paris 6.

Malaizé, B., D. Paillard, J. Jouzel, and D. Raynaud, 1999, The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles: *Journal of Geophys. Res.*, v. 104, p. 14,199-14,208.

Mariotti, A., 1983, Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural  $^{15}\text{N}$  abundance measurements., *Nature*, v. 303, p. 685-687.

Martinerie, P., D. Raynaud, D. M. Etheridge, J. M. Barnola, and D. Mazaudier, 1992, Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice.: *Earth and Planetary Science letters*, v. 112, p. 1-13.

Martinerie, P., V. Lipenkov, Y., D. Raynaud, J. Chappellaz, N. Barkov, I., and C. Lorius, 1994, Air content paleo record in the Vostok ice core (Antarctica) : A mixed record of climatic and glaciological parameters.: *Journal of Geophysical Research*, v. 99, p. 10565-10576.

Martinson, D. G., and J. J. Morley, 1987, Ocean/Sea Ice/Atmosphere Interaction, Panel 4: Sea Ice: Cambridge Paleoclimate Planning Conference.

Maslin, M., D. Seidov, and J. Lowe, 2001, Synthesis of the Nature and Causes of Rapid Climate Transitions During the Quaternary, in *The Oceans and Rapid Climate Change: Past, Present and Future*, edited by D. Seidov, B.J. Haupt, and M. Maslin, pp. 9-52, AGU.

Mason, E. A., R. J. Munn, and F. J. Smith, 1966, Thermal diffusion in gases: *J. Adv. At. Mol. Phys.*, v. 2, p. 33-91.

Masson, V., F. Vimeux, J. Jouzel, V. Morgan, M. Delmotte, P. Ciais, C. Hammer, S. Johnsen, V.Y. Lipenkov, E. Mosley-Thompson, J.-R. Petit, E.J. Steig, M. Stievenard, and R. Vaikmae, 2000, Holocene Climate Variability in Antarctica Based on 11 Ice-Core Isotopic Record, *Quaternary Research*, v. 54, p. 348-358.

Masson-Delmotte, V., J. Jouzel, M. Stievenard, A. Landais, S. Johnsen, J. W. C. White, M. Werner, A. Sveinbjornsdottir, and K. Fuhrer, in prep a, Rapid and slow reorganisation of the Northern Hemisphere hydrological cycle during the last glacial period as derived from the GRIP ice core deuterium-excess record.

Masson-Delmotte, V., M. Stievenard, J. Jouzel, A. Landais, G. Hoffmann, O. Cattani, S. Falourd, S. J. Johnsen, D. Dahl-Jensen, A. Sveinbjornsdottir, J. C. W. White, T. Popp, and H. Fischer, in prep b, Greenland Holocene deuterium excess records : different moisture origins at GRIP and NorthGRIP?: *J. Geophys. Res.*

McIntyre, A., N. G. Kipp, A. W. H. Bé, T. Crowley, T. Kellogg, J. Gardner, W. Prell, and W. F. Ruddiman, 1976, Glacial North Atlantic 18 000 years ago: a CLIMAP reconstruction: *Geological Society of America*, v. 145, p. 43-76.



## Bibliographie

McManus, J. F., G. C. Bond, W. S. Broecker, S. J. Johnsen, L. Labeyrie, and S. Higgins, 1994, High-resolution climatic records from the N. Atlantic during the last interglacial: *Nature*, v. 371, p. 326-329.

McManus, J. F., D. W. Oppo, L. D. Keigwin, J. L. Cullen, and G. C. Bond, 2002, Thermohaline Circulation and Prolonged Interglacial Warmth in the North Atlantic: *Quaternary Research*, v. 58, p. 17-21.

Mc Manus, J., D. Oppo, J. Cullen, and S. Healey, 2003, Marine Isotope Stage 11 (MIS 11): Analog for Holocene and Future Climate?, in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: The Marine Isotope Stage 11 Question*, edited by A.W. Droxler, R.Z. Poore, and L.H. Burckle, pp. 69-85, AGU.

Meese, D. A., A. J. Gow, P. M. Grootes, P. A. Mayewski, M. Ram, M. Stuiver, K. C. Taylor, E. D. Waddington, and G. A. Zielinski, 1994a, The accumulation record from the GISP2 core as an indicator of climate change throughout the Holocene: *Science*, v. 266, p. 1680-1682.

Meese, D. A., R. B. Alley, R. J. Fiacco, M. S. Germani, A. J. Gow, P. M. Grootes, M. Illing, P. A. Mayewski, M. C. Morrison, M. Ram, K. C. Taylor, Q. Yang, and G. A. Zielinski, 1994b, Preliminary depth-agescale of the GISP2 ice core, *Special CRREL Report 94-1*.

Merlivat, L., and J. Jouzel, Global climatic interpretation of the deuterium - oxygen-18 relationship for precipitation, 1979, *Jour. Geophys. Res.*, v. 84, p. 5029-5033.

Milankovitch, M. K., 1941, *Kanon der erdberstrahlung und seine anwendung anf daseiszeiten problem*: *Serb. Acad. Beorg. Spec. Publ.*, v. 132.

Monnin, E., A. Indermuhle, A. Dallenbach, J. Fluckiger, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, and J.-M. Barnola, 2001, Atmospheric CO<sub>2</sub> Concentrations over the Last Glacial Termination: *Science*, v. 291, p. 112-114.

Morgan, V., M. Delmotte, T. van Ommen, J. Jouzel, J. Chappellaz, S. Woon, V. Masson-Delmotte, and D. Raynaud, 2002, Relative timing of deglacial events in Antarctica and Greenland: *Science*, v. 297, p. 1862-1864.

Mosley-Thompson, E., L. G. Thompson, J. F. Paskievitch, M. Pourchet, A. J. Gow, M. E. Davis, and J. Kleinman, 1995, South Pole snow accumulation has increased in recent decades: *Annals of Glaciology*, v. 21, p. 182-188.

Muhs, D. R., 2002, Evidence for the timing and duration of the last interglacial period from high-precision uranium-series ages of corals on tectonically stable coastlines: *Quaternary Research*, v. 58, p. 36-40.

Müller, H., 1974, *Pollenanalytische Untersuchungen und Jahresschichtenzahlung an der eemzeitlichen Kieselgur von Bispingen/Luhe*: *Geologisches Jahrbuch A*, v. 21, p. 149-169.

## Bibliographie

Nevison, C. D., R. F. Wiesss, and D. J. Erickson, 1995, Global oceanic emission of nitrous oxide: *J. Geophys. Res.*, v. 100(C8), p. 15809-15820.

NorthGRIP, community members, in revision, High resolution climate record of the northern hemisphere back to the last interglacial period: *Nature*.

Oerter, H., W. Graf, H. Meyer, and F. Wilhelms, in press, The EPICA ice core from Dronning Maud Land: first results from stable isotope measurements: *Annals of Glaciology*.

Pahnke, K., and R. Zahn, 2004, Rapid increases in southern hemisphere intermediate water ventilation during North Atlantic Heinrich events: Expression of Heinrich events in the South.

Paillard, D., and L. Labeyrie, 1994, Role of the thermohaline circulation in the abrupt warming after Heinrich events, *Nature*, v. 372, p. 162-164.

Parrenin, F., J. Jouzel, C. Waelbroeck, C. Ritz, and J.-M. Barnola, 2001, Dating the Vostok ice core by inverting the glaciological model: new constraints on dating and paleotemperatures, *J. Geophys. Res.*, v. 106, p. 31,837-31,851.

Parrenin, F., F. Rémy, C. Ritz, M. J. Siebert, and J. Jouzel, in press, New modelling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core: *J. Geophys. Res.*

Paterson, W. S. B., 1994, *The physics of glaciers* (Third edition): Oxford, Pergamon press.

Pépin, L., D. Raynaud, J.-M. Barnola, and M. F. Loutre, 2001, Hemispheric roles of climate forcings during glacial-interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2Dmodel experiments.: *J. Geophys. Res.*

Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenard, 1999, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, *Antarctica, Nature*, v. 399, p. 429-436.

Petoukhov, V., A. Ganopolski, V. Brovkin, M. Claussen, A. Eliseev, C. Kubatzki, and S. Rahmstorf, 2000, CLIMBER-2: a climate system model of intermediate complexity. Part 1: model description and performance for present climate.: *Climate Dynamics*, v. 16, p. 1-17.

Pimienta, P., 1987, *Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes; application aux glaces de calottes polaires*, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Raisbeck, G., F. Yiou, D. Bourles, C. Lorius, J. Jouzel, and N. I. Barkov, 1987, Evidence for two intervals of enhanced  $^{10}\text{Be}$  deposition in Antarctic ice during the last glacial period: *Nature*, v. 326, p. 273-276.

Rasmussen, T. L., E. Thomsen, T. C. E. van Weering, and L. Labeyrie, 1996, Rapid changes in surface and deep water conditions at the Faeroe Margin during the last 58,000 years: *Paleoceanography*, v. 11, p. 757-771.

## Bibliographie

Raynaud, D., J. Chappellaz, C. Ritz, and P. Martinerie, 1997, Air content along the Greenland Ice Core Project core : A record of surface climatic parameters and elevation in central Greenland: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26,607-26,613.

Raynaud, D., J. Chappellaz, and T. Blunier, 1998, Ice-core record of atmospheric methane changes: Relevance to climatic changes and possible gas hydrate sources, in J.-P. Henriet, and J. Mienert, eds., *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*, London, Geological Society, p. 327-331.

Raynaud, D., M.-F. Loutre, C. Ritz, J. Chappellaz, J.-M. Barnola, J. Jouzel, V. Y. Lipenkov, J.-R. Petit, and F. Vimeux, 2003, Marine isotope stage (MIS) 11 in the Vostok ice core : CO<sub>2</sub> forcing and stability of East Antarctica, in G. M. Ser., ed., *AGU Monograph*, Washington, AGU.

Renssen, H., and P. W. Bogaart, 2003, Atmospheric variability over the ~14.7 kyr BP stadial-interstadial transition in the North Atlantic region as simulated by an AGCM: *Climate Dynamics*, v. 20, p. 301-313.

Rind, D., 1987, Components of the ice age circulation: *J. Geophys. Res.*, v. 92, p. 4241-4281.

Ritz, C., 1992, Un modele thermo-mecanique d'évolution pour le bassin glaciaire Antarctique Vostok-Glacier Byrd: sensibilité aux valeurs des paramètres mal connus, Thèse d'Etat, Univ. de Grenoble.

Robinson, S. A., D. Yakir, M. Ribas-Carbo, L. Giles, C. B. Osmond, J. N. Siedow, and J. A. Berry, 1992, Measurements of the engagement of cyanide-resistant respiration in the Crassulacean Acid Metabolism plant *Kalanchoë daigremontiana* with the use of on-line oxygen isotope discrimination: *Plant Physiol*, v. 100, p. 1087-1091.

Roche, D., D. Paillard, and E. Cortijo, in revision, On the duration and iceberg volume of Heinrich event 4: an isotope modelling study: *Nature*.

Rommelaere, V., 1997, *Trois Problèmes Inverses en Glaciologie*, Ph.D, Thesis (in french), University Grenoble I, France,

Röthlisberger, R., M. Bigler, M. Hutterli, S. Sommer, B. Stauffer, H. G. Junghans, and D. Wagenbach, 2000, Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34.

Salamatin, A.N., V.Y. Lipenkov, N.I. Barkov, J. Jouzel, J.R. Petit, and D. Raynaud, 1998, Ice core age dating and paleothermometer calibration on the basis of isotopes and temperature profiles from deep boreholes at Vostok station (East Antarctica), *J.Geophys.Res.*, v. 103, p. 8963-8977.

Sanchez-Goñi, M.F., F. Eynaud, J.-L. Turon, and N.J. Shackelton, 1999, High resolution palynological record off the Iberian margin : direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex, *Earth and Planetary Science Letters*, v. 171, p. 123-137.

## Bibliographie

Schmitt, R. W., 1998, The ocean's response to the freshwater cycle, in K. Browning, and R. Gurney, eds., *Global Energy and Water Cycles*, Cambridge, Cambridge Univ. Press, p. 144-154.

Schott, C., E. D. Waddington, and C. F. Raymond, 1992, Predicted time-scales for GISP2 and GRIP boreholes at Summit, Greenland: *Journal of Glaciology*, v. 38, p. 162-167.

Schwander, J., and B. Stauffer, 1984, Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles: *Nature*, v. 311, p. 45-47.

Schwander, J., J. M. Barnola, C. Andri , M. Leuenberger, A. Ludin, D. Raynaud, and B. Stauffer, 1993, Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change: *J. Geophys. Res.*, v. 98, p. 2831-2838.

Schwander, J., T. Sowers, J. M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, and B. Malaizé, 1997, Age scale of the air in the summit ice: implication for glacial-interglacial temperature change: *Journal of geophysical research*, v. 102, p. 19,483-19,493.

Schwander, J., R. Spahni, and M. Leuenberger, 2002, Ventilation of upper firn strata: EGS.

Seidov, D., and M. Maslin, 2001, Atlantic ocean heat privacy and the bipolar climate see-saw during Heinrich and Dansgaard-Oeschger events, *J. Quat. Sci.*, v. 16, p. 321-328.

Severinghaus, J., T. Sowers, E. Brook, R. Alley, and M. Bender, 1998, Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice., *Nature*, v. 391, p. 141-146.

Severinghaus, J.P., and J. Brook, 1999, Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, v. 286, p. 930-934.

Severinghaus, J. P., A. Grachev, and M. Battle, 2001, Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 2, p. Paper number 2000GC000146.

Severinghaus, J. P., A. Gratchev, B. Luz, and N. Caillon, 2003, A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with application to past firn thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 325-343.

Severinghaus, J., M. Fahnestock, M. Albert, T. Scambos, and C. Shuman, 2004, Do deep convective zones exist in low-accumulation firn?: EGU.

Shackleton, N. J., 1969, The last interglacial in the marine and terrestrial records: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, v. B174, p. 135-154.

Shackleton, N.J., 1987, Oxygen isotopes, ice volume and sea level, *Quaternary Science Reviews*, v. 6, p. 183-190.

## Bibliographie

Shackleton, N.J., J. Imbrie, and M.A. Hall, 1983, Oxygen and carbon isotope record of East Pacific core V 19-30 : Implications for deep water in the late Pleistocene North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, v. 65, p. 233-244.

Shackleton, N. J., M. A. Hall, and E. Vincent, 2000, Phase relationships between millennial-scale events 64,000-24,000 years ago: *Paleoceanography*, v. 15, p. 565-569.

Shackleton, N. J., M. Chapman, M. F. Sanchez-Goñi, D. Pailler, and Y. Lancelot, 2002, The classic marine isotopic stage 5e: *Quaternary Research*, v. 58, p. 14-16.

Shackleton, N.J., R.G. Fairbanks, T.-c. Chiu, and F. Parrenin, 2004, Absolute calibration of the Greenland time scale: implications for Antarctic time scale and for  $\Delta^{14}\text{C}$ , *Quaternary Science Reviews*, v. 23, p. 1513-1522,.

Siddall, M., E. J. Rohling, A. Almogi-Labin, C. Hemleben, D. Meishner, I. Schmelzer, and D. A. Smeed, 2003, Sea-level fluctuations during the last glacial cycle: *Nature*, v. 423, p. 853-858.

Souchez, R., M. Lemmens, and J. Chappellaz, 1995, Flow-induced mixing in the GRIP basal ice deduced from the  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  records: *Geophys.Res.Lett.*, v. 22, p. 41-44.

Sowers, T.A., M.L. Bender, and D. Raynaud, 1989, Elemental and isotopic composition of occluded  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  in polar ice, *J.Geophys.Res.*, v. 94, p. 5137-5150.

Sowers, T., M. Bender, D. Raynaud, Y.S. Korotkevich, and J. Orchado, 1991, The  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{O}_2$  from air inclusions in the Vostok ice core : timing of  $\text{CO}_2$  and ice volume change during the penultimate deglaciation, *Paleoceanog.*, v. 6, p. 669-696.

Sowers, T. A., M. Bender, D. Raynaud, and Y. S. Korotkevich, 1992, The  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  in air trapped in polar ice: A tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on Ice age-Gas age differences, *J. Geophys. Res.*, v. 97, p. 15683 -15697.

Sowers, T., M. Bender, L. D. Labeyrie, J. Jouzel, D. Raynaud, D. Martinson, and Y. S. Korotkevich, 1993, 135 000 year Vostok - SPECMAP common temporal framework.: *Paleoceanography*, v. 8, p. 737-766.

Staudacher, T., and C.J. and Allegre, 1982, Terrestrial xenology, *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 60, p. 389-406.

Stauffer, B., J. Schwander, and H. Oeschger, 1985, Enclosure of air during metamorphosis of dry firn to ice: *Annaals of Glaciology*, v. 6, p. 108-112.

Stauffer, B., T. Blunier, A. Dällenbach, A. Indermühle, J. Schwander, T. F. Stocker, J. Tschumi, J. Chappellaz, D. Raynaud, C. U. Hammer, and H. B. Clausen, 1998, Atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration and millennial-scale climate change during the last glacial period: *nature*, v. 392, p. 59-61.

## Bibliographie

- Steffensen, J. P., H. Clausen, C. Hammer, M. Legrand, and M. De Angelis, 1997, the chemical composition of cold events within the Eemian section of the Greenland Ice Core Project ice core from Summit, Greenland: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26,747-26,754.
- Stenni, B., V. Masson-Delmotte, S. Johnsen, J. Jouzel, A. Longinelli, E. Monnin, R. R., and E. Selmo, 2001, An oceanic cold reversal during the last deglaciation, *Science*, v. 293, p. 2074-2077.
- Stocker, T. F., 1998, The seesaw effect: *science*, v. 282, p. 61-62.
- Stocker T.F., and S.J. Johnsen, 2003, A minimum model for the bipolar seesaw, *Paleoceanography*, v. 18, p. 1087.
- The EPICA Dome C 2001-02 science and drillig teams., E. Wolff, M. Bigler, E. Castellano, B. Delmonte, J. Flueckiger, G. Krinner, F. Lambert, A. Landais, A. Marinoni, A. Migliori, M. Nyman, I. Schamerli, M. Severi, G. Teste, L. Augustin, M. Armeni, F. Frascati, N. Kjaer, A. Krassiliev, E. Lefebvre, A. Manouvrier, and S. Panichi, 2002, Extending The Ice Core Record Beyond Half A Million Years, *EOS, Trans. Amer. Geophysical Union*, v. 83, p. 509.
- Thorsteinsson, 1996, Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation., Alfred Wegener Institut für Polar und Meeresforschung, Bremerhaven, 146 p.
- Thorsteinsson, T., J. Kipstuhl, and H. Miller, 1997, Textures and fabrics in the GRIP ice core: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26,583-26,599.
- Trudinger, C. M., I. G. Enting, D. M. Etheridge, R. J. Francey, V. A. Levchenko, L. P. Steele, D. Raynaud, and L. Arnaud, 1997, Modeling air movement and bubble trapping in firn: *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 6747-6763.
- Trudinger, C. M., D. M. Etheridge, P. J. Rayner, I. G. Enting, G. A. Sturrock, and R. L. Langenfelds, 2002, Reconstructing atmospheric histories from measurements of air composition in firn: *J. Geophys. Res.*, v. 107, p. 4780-4793.
- Tzedakis, C., 2003, Timing and duration of Last Interglacial conditions in Europe: a chronicle of a changing chronology: *Quaternary Science Reviews*, v. 22, p. 763-768.
- Udisti, R., S. Becagli, E. Castellano, R. Mulvaney, J. Schwander, S. Torcini, and E. Wolff, 2000, Holocene electrical and chemical measurements from the EPICA-Dome C ice core: *Annals of Glaciology*, v. 30, p. 20-26.
- Uchida, T., and T. Hondoh, 2000, Laboratory studies on air-hydrate crystals, in T. Hondoh, ed., *Physics of Ice Core Records*, Sapporo, Hokkaido University Press, p. 423-457.
- van Krevelt, S., M. Sarnthein, H. Erlenkeuser, P. Grootes, S. Jung, M. Nadeau, U. Pflaumann, and A. Voelker, 2000, Potential links between surging ice sheets, circulation changes, and the Dansgaard-Oeschger cycles in the Irminger sea, 60-18 kyr: *Paleoceanography*, v. 15, p. 425-442.

## Bibliographie

van Leeuwen, R. J. W., D. J. Beets, J. H. A. Bosch, A. W. Burger, P. Cleveringa, D. van Harten, G. F. W. Herengreen, R. W. Kruk, C. G. Langeresi, T. Meijer, R. Pouwer, and H. de Wolf, 2000, Stratigraphy and intergrated facies analysis of the Saalian and Eemian sediments in the Amsterdam-Terminal borehole, the Netherlands: *Geologie en Mijnbouw*, v. 79, p. 161-196.

van Ommen, T. V., V. Morgan, and M. A. J. Curran, in press, Deglacial and Holocene changes in accumulation at Law Dome: *Annals of Glaciology*.

Vidal, L., L. Labeyrie, E. Cortijo, M. Arnold, J. C. Duplessy, E. Michel, S. Becqué, and T. C. E. van Weering, 1997, Evidence for changes in the North Atlantic Deep Water linked to meltwater surges during the Heinrich events: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 146, p. 13-26.

Vimeux, F., 1999, Variations de l'excès en deutérium en Antarctique au cours des derniers 400 000 ans: *Implications Climatiques.*, Paris VII.

Vimeux, F., V. Masson, J. Jouzel, M. Stievenard, and J.R. Petit, Glacial-interglacial changes in ocean surface conditions in the Southern Hemisphere, *Nature*, 1999.

Vimeux, F., K. M. Cuffey, and J. Jouzel, 2002, New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 203, p. 829-843.

Waelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J.-C. Duplessy, J.F. McManus, K. Lambeck, E. Balbon, and M. Labracherie, 2002, Sea level and deep temperature changes derived from benthic foraminifera benthic records, *Quaternary Science Reviews*, v. 21, p.295-306.

Wagner, G., C. Laj, J. Beer, C. Kissel, R. Muscheler, J. Masarik, and H.-A. Synal, 2001, Reconstruction of the paleoaccumulation rate of central Greenland during the last 75 kyr using the cosmogenic radionuclides  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{10}\text{Be}$  and geomagnetic field intensity data: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 193, p. 515-521.

Wang, Y. J., H. Cheng, R. L. Edwards, Z. S. An, J. Y. Wu, C.-C. Shen, and J. A. Dorale, 2001, A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China: *Science*, v. 294, p. 2345-2348.

Watanabe, O., J. Jouzel, S. Johnsen, F. Parrenin, H. Shoji, and N. Yoshida, 2003, Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles: *Nature*, v. 422, p. 509-512.

Werner, M., U. Mikolajewicz, M. Heimann, and G. Hoffmann, 2000, Borehole versus isotope temperatures on Greenland : Seasonnality does matter, *Geophysical Research Letters*, v. 27, p. 723-726.

Werner, M., M. Heimann, and G. Hoffmann, 2001, Isotopic composition and origin of polar precipitation in present and glacial climate simulations, *Tellus*, v. 53B, p. 53-71.

## Bibliographie

Woillard, G. M., 1978, Grand Pile Peat Bog: a continuous pollen record for the last 140,000 years: *Quaternary Research*, v. 9, p. 1-21.

Woillard, G., 1979, Abrupt end of the last interglacial in north-east France: *Nature*, v. 281, p. 558-562.

Yakir D, B. J.A., G. L., and O. C.B., 1994, Isotopic heterogeneity of water in transpiring leaves: identification of the component that controls the  $^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$ : *Plant, Cell and Environment*, v. 17, p. 73-80.

Yiou, F., G. M. Raisbeck, C. Hammer, S. J. Johnsen, J. Jouzel, J. Lestringez, M. Stievenard, and P. Yiou, 1997,  $^{10}\text{Be}$  in the GRIP ice core at Summit, Greenland: *J.Geophys.Res.*, v. 102, p. 26,783-26,794.

Zagwijn, W. H., 1961, Vegetation, climate and radiocarbon datings in late Pleistocene of the Netherlands. Part I: Eemian and Early Weichselian: *Mededelingen van de Geologische Stichting, Nieuwe Serie*, v. 14, p. 15-40.





# ANNEXES

Annexe 1 : Variabilité climatique rapide en période glaciaire : les événements de Dansgaard/Oeschger et de Heinrich et leur enregistrement dans les glaces.

Annexe 2 : Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température : méthode et limites.

Annexe 3 : Extending The Ice Core Record Beyond Half A Million Years

Annexe 4 : High resolution climate record of the northern hemisphere back to the last interglacial period

Annexe 5 : Rapid and slow reorganisation of the Northern Hemisphere hydrological cycle during the last glacial period as derived from the GRIP ice core deuterium-excess record.

Annexe 6 : Greenland Holocene deuterium excess records : different moisture origins at GRIP and NorthGRIP?

Annexe 7 : The Last Interglacial Climate in Greenland inferred from the disturbed bottom section of the GISP2 and the GRIP ice cores.

Annexe 8 : A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350 m), Bolivia





## La recherche française sur le climat

### ► Les thèmes de recherche



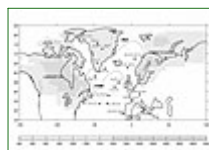
## Variabilité climatique

### Variabilité climatique rapide en période glaciaire : les événements de Dansgaard/Oeschger et de Heinrich et leur enregistrement dans les glaces

Extrait de la Lettre n°15 Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC)

[retour sommaire](#)

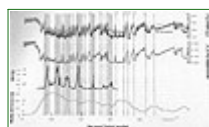
**A la fin des années 1980, les paléoclimatologues ont découvert avec étonnement l'existence de changements climatiques abrupts au cours de la dernière période glaciaire dans le secteur de l'Atlantique Nord. Leur extension géographique et leur origine est au coeur de nombreux travaux de recherche sur le climat.**



**1 : Carte des environs de l'Atlantique nord en période glaciaire**

#### L'historique des événements «D/O»

Les premiers forages profonds effectués dans les glaces du Groenland dans les années 1960 (Dye 3 et Camp Century, figure 1) ont permis l'analyse isotopique continue de l'eau de ces carottes de glace. Les variations de la composition isotopique de la glace (voir encart) permettent aux chercheurs danois W. Dansgaard et suisse H. Oeschger d'identifier en 1984 des changements très rapides de la température locale au cours de la dernière période glaciaire (entre 100 000 et 12 000 ans avant l'actuel). De nouveaux forages réalisés au sommet de la calotte du Groenland dans les années 1990 (GRIP et GISP2) et 2000 (North GRIP, forage en cours) confirment la présence de 24 événements de «Dansgaard/Oeschger» (D/O) (figure 2) pendant la dernière période glaciaire.



**2 : Succession des événements de Dansgaard/Oeschger dans les archives glaciaires du Groenland et des événements de Heinrich dans les sédiments marins de l'Atlantique Nord.**

#### La signature dans les glaces

Ces événements correspondent à des réchauffements importants (plus de la moitié d'un changement glaciaire interglaciaire) et rapides (des réchauffements d'au moins 10°C susceptibles de se développer en moins de 300 ans, à comparer à la durée d'une entrée ou d'une sortie de glaciation, de l'ordre de 10 000 ans), suivis d'un retour plus lent aux conditions glaciaires.

#### Les isotopes dans l'air piégé dans la glace

Les variations de la composition isotopique de l'azote et de l'argon piégés dans les bulles d'air dépendent uniquement des processus physiques de diffusion dans le névé (partie poreuse d'environ 80 m à la surface de la calotte). A l'effet bien connu de la gravité entraînant les isotopes lourds vers la base du névé se superpose un effet de diffusion thermique lors des augmentations rapides de température associées aux événements D/O : le gradient thermique établi lors de la transition (chaud en haut et encore froid à la base) force la diffusion des isotopes les plus lourds vers la base du névé où l'air est piégé et par conséquent l'anomalie isotopique conservée. Cet effet de diffusion par gradient thermique est possible car la chaleur met 10 fois plus de temps que le gaz à diffuser dans le névé. L'intérêt de la mesure conjointe de la composition isotopique de l'azote et de l'argon est de séparer les effets gravitationnel et thermique, ce dernier permettant une estimation quantitative, puisque liée à des processus physiques, connus de la température. De plus, cette mesure de température directement dans l'air permet de connaître de façon précise le déphasage

entre augmentation de température et augmentation de la teneur en gaz atmosphériques (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O,...). On s'affranchit ainsi du problème de la différence d'âge entre la glace et le gaz lié à l'utilisation des isotopes de la glace comme indicateurs de température. Cependant, cette méthode analytique est plus difficilement applicable aux transitions climatiques lentes car l'effet de diffusion thermique y est nul.

Ces événements se succèdent tous les 1500 à 5000 ans et sont également identifiés dans des indices de changement de circulation atmosphérique (composition chimique de la glace) et de changements de cycle de l'eau via les teneurs atmosphériques de certains gaz à effet de serre (la teneur des bulles d'air de la glace en méthane et en oxyde nitreux augmente de 30% pendant les réchauffements des D/O).

Quelle est l'étendue spatiale de ces bouleversements climatiques ? L'observation de changements importants des teneurs en méthane et oxyde nitreux laisse déjà entendre que de vastes étendues ont été affectées par ces bouleversements climatiques (voir encart sur le méthane). Récemment, les événements de D/O ont également été détectés dans des séries climatiques à haute résolution (quelques dizaines d'années) à des latitudes tempérées et tropicales (pollens, sédiments marins et lacustres, spéléothèmes, etc. ; voir carte figure 1).

### **La signature dans les sédiments atlantiques**

Au cours de la dernière période glaciaire, les sédiments marins de l'Atlantique Nord sont caractérisés par plusieurs événements détritiques, décrits pour la première fois par le géologue allemand Heinrich. Au cours de ces événements, les sédiments de l'Atlantique Nord deviennent brutalement pauvres en micro-organismes (les rares fossiles témoignent d'un refroidissement des eaux superficielles compris entre 2 et 6°C). En revanche, les sédiments marins contiennent à ces profondeurs des cailloux, dont la taille dépasse parfois le centimètre.

Les paléocéanographes américains G. Bond et W.S. Broecker ont montré que ces événements de Heinrich sont synchrones dans tout l'Atlantique Nord et que ces cailloux (Ice Rafted Detritus ou IRD) sont apportés par des débâcles d'icebergs.

### **L'excès en deutérium**

L'excès en deutérium, (défini par :  $\delta = \delta D - 8 \delta^{18}O$ ), dans les molécules d'eau constituant la glace signe la température de la région océanique où s'est produite l'évaporation initiale des masses de vapeur d'eau parvenant aux pôles. En effet, les coefficients de fractionnement à l'équilibre pour le deutérium et l'oxygène-18 ont un rapport d'environ 8 (rapport des masses des atomes d'oxygène et de deutérium), qui contraint au premier ordre un facteur 8 entre les compositions des précipitations dans ces deux isotopes. Au second ordre, dans les processus de fractionnement hors équilibre (évaporation à la surface de l'océan, formation des cristaux de glace), apparaît un fractionnement cinétique supplémentaire dû aux différences de diffusivité des divers isotopes. Cet effet de second ordre justifie la définition d'excès en deutérium. A l'évaporation, ce fractionnement cinétique appauvrit moins la vapeur formée en deutérium qu'en oxygène-18 et dépend des conditions d'évaporation : température de surface, mais également humidité relative de l'air et vitesse du vent. Les modèles de distillation et les modèle de circulation générale de l'atmosphère incluant les isotopes stables de l'eau montrent que le signal de l'évaporation dans l'excès en deutérium est conservé le long de la trajectoire des masses d'air jusqu'aux pôles.

L'analyse isotopique des rares foraminifères présents au milieu des IRD, effectuée à Gif-sur-Yvette, a témoigné que la fonte des icebergs s'est accompagnée d'un apport d'eau douce énorme. L'analyse minéralogique des cailloux, effectuées par les groupes de Bordeaux, de Gif-sur-Yvette et du Lamont, indique qu'ils proviennent principalement de la calotte nord-américaine (la Laurentide) mais qu'une partie d'entre eux porte une signature européenne (les calottes d'Islande et de Fennoscandie). Il semble que les cailloux marqueurs du continent européen précèdent l'arrivée des cailloux américains. Ces événements de Heinrich, froids, sont ensuite suivis de réchauffements qui peuvent correspondre à certains Dansgaard/Oeschger des glaces du Groenland.

Enfin, dernier indice, les paléocéanographes de Gif-sur-Yvette découvrent

en mer de Norvège des événements détritiques moins importants mais plus nombreux que les événements de Heinrich, et dont la fin coïncide avec les réchauffements de D/O du Groenland. Cette fois les débâcles associées proviennent uniquement des petites calottes glaciaires européennes (Fennoscandie ou Islande, voir figure 1). Ces résultats suggèrent que les instabilités fréquentes des petites calottes européennes ont provoqué tous les 1500 à 5000 ans des débâcles d'icebergs ; certaines de ces débâcles ont pu entraîner la déstabilisation de l'énorme calotte Laurentide, provoquant ainsi les événements de Heinrich.

#### **Isotopes de l'eau et paléotempératures**

Les teneurs en deutérium (rapport D/H) et en oxygène 18 (rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) dans les molécules d'eau constituant la glace permettent d'estimer les températures du passé. Le cycle atmosphérique de l'eau (depuis l'évaporation à la source jusqu'à la précipitation sous forme de neige dans les régions polaires) implique de nombreux changements de phase liquide-vapeur-neige aux cours desquels il y a fractionnement : la phase condensée est isotopiquement enrichie par rapport à la phase vapeur et d'autant plus enrichie que la température est froide (effet de distillation). Il en résulte pour les régions polaires une croissance linéaire entre la température de surface (reliée simplement à la température de formation de la précipitation) et la composition isotopique. Cet effet linéaire est mesuré par des traverses au Groenland et en Antarctique : à chaque site, on mesure teneur isotopique de la neige précipitée et température de surface. La relation linéaire obtenue est ensuite appliquée pour retrouver les températures du passé avec l'hypothèse forte que cette relation était la même dans le passé. Cette dernière hypothèse a été fortement remise en question par une méthode s'appuyant sur l'inversion des mesures de température dans les trous de forage et par l'analyse isotopique de l'air piégé dans la glace.

#### **L'origine ?**

Toutes les variations climatiques rapides sont accompagnées de fonte massive d'icebergs dans les hautes latitudes de l'océan Atlantique Nord. De telles injections d'eau douce sont susceptibles de ralentir, voire supprimer les formations d'eau profonde et de perturber profondément la circulation globale de l'océan. Les changements climatiques rapides en période glaciaire sont donc très certainement reliés à des changements de modes de la circulation thermohaline glaciaire, avec un mode froid et stable (sans convection profonde en Atlantique Nord) et un mode plus chaud et instable avec convection profonde en Atlantique Nord (correspondant aux phases chaudes des D/O). La «bascule» du transport nord-sud de chaleur associé à ces changements de circulation thermohaline semble confirmée au moins pour quelques événements marqués (8, 12, 17), à la sortie d'événements de Heinrich : l'Antarctique se réchauffe alors que le Groenland est encore froid ; lorsque le Groenland se réchauffe brutalement, l'Antarctique entame un refroidissement.

Cependant, même si l'implication de la circulation thermohaline est reconnue, la cause de ce basculement entre deux modes reste encore à déterminer : est-ce une oscillation interne à l'océan ? Une oscillation couplée entre océan et calottes glaciaires ? Faut-il des forçages externes au système climatique pour les déclencher ? Ces oscillations sont-elles présentes même faiblement pendant les périodes interglaciaires ? Autant de sujets de recherche. . .

Certains modèles simplifiés d'océan suggèrent, sans intervention des calottes glaciaires, une oscillation naturelle à une période de 1500 ans entre deux modes instables. Des processus de résonance de modes propres du système climatique par rapport à des forçages cycliques externes (par exemple une périodicité assez controversée de 1500 ans dans l'irradiance solaire) sont aussi envisagés pour faire basculer la circulation océanique d'un mode à l'autre à partir d'un certain seuil. Ce seuil serait variable en fonction de l'état du système océan-atmosphère-calotte (par exemple avant et après un événement de Heinrich) ; on expliquerait ainsi que la période des événements D/O ne soit pas toujours 1500 ans mais parfois le double ou le triple. Enfin d'autres études récentes recherchent une origine tropicale aux événements D/O se basant sur l'énorme réservoir de chaleur et de sel du Pacifique tropical et son rôle majeur sur la variabilité interannuelle du

climat moderne et du cycle de l'eau (El Niño).

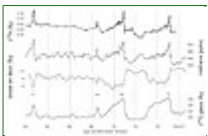
### Le méthane et l'oxyde nitreux

Le méthane et l'oxyde nitreux ont été mesurés en détail sur certains événements D/O. L'amplitude de leurs variations n'est pas constante : pour le méthane, on observe des augmentations de 50 à 250 ppbv qui prennent place en quelques décennies à quelques centaines d'années (300 ans) ; pour l'oxyde nitreux, ces variations vont de 20 à 50 ppbv et sont beaucoup plus lentes (quelques centaines d'années). Les causes de ces variations demeurent incertaines. Les augmentations du méthane trouvent probablement leur origine dans l'impact des réchauffements D/O sur le cycle hydrologique et l'étendue des zones humides dans les régions boréales et tropicales. En moyenne l'amplitude des augmentations de méthane équivalent à l'apparition ou la disparition de zones humides couvrant plusieurs millions de km<sup>2</sup> ; en soit, ce simple parallèle révèle l'étendue spatiale considérable probablement affectée par les événements climatiques rapides du glaciaire. Par ailleurs une autre explication controversée porte sur la possibilité de dégazages catastrophiques d'hydrates de méthane piégés dans les fonds océaniques. Les taux d'augmentation (et leur régularité) du méthane observés à ce jour dans les carottes de glace ne vont pas dans le sens d'une telle cause mais l'hypothèse ne peut pas être invalidée pour autant. Pour les variations de l'oxyde nitreux, là aussi le cycle hydrologique pourrait en être l'origine, au travers des cycles de nitrification/dénitrification dans les sols dépendant de l'humidité de ces derniers. L'espoir d'améliorer notre compréhension du couplage entre variations abruptes du climat et teneurs en méthane et oxyde nitreux passe par le développement de bilans isotopiques sur ces gaz ; un travail difficile et de longue haleine qui occupera les glaciologues durant les années à venir.

Contact : [Jérôme Chappellaz](#).

### Quantification du signal dans les glaces ?

Même si la compréhension des mécanismes climatiques doit passer par une approche globale incluant les tropiques, nous n'avons pas fini de faire parler les glaces polaires. Si la composition isotopique de la glace a permis de détecter les événements de D/O comme réchauffements rapides de la température locale, la quantification de ces variations reste difficile. En particulier, les changements de température glaciaire-interglaciaire estimés par l'inversion du profil de la température mesurée dans le trou de forage suggère une amplitude beaucoup plus forte que celle déduite des isotopes de l'eau. Ce sont les modèles de circulation générale de l'atmosphère qui ont permis de résoudre cette apparente contradiction : le changement de température glaciaire-interglaciaire est probablement élevé (typiquement 20°C) mais s'accompagne d'un changement de circulation atmosphérique et de saisonnalité des précipitations. La présence des calottes et la couverture de l'Atlantique Nord par la banquise en hiver inhibe l'évaporation et décale les passages dépressionnaires vers le Sud. Au final, la composition isotopique des neiges tombées en période glaciaire reflète une température d'été et non une moyenne annuelle, biaisant les reconstructions vers le chaud (voir encart isotopes de l'eau et paléotempérature).



**3 : Succession des Dansgaard/Oeschger 18, 19 et 20 sur les données de GRIP et NorthGRIP**

Les changements de région source des précipitations sont également enregistrés dans la composition isotopique de la glace (voir encart excès en deutérium) ; quand les hautes latitudes sont froides, et probablement englacées, la région source des précipitations se décale vers le Sud et sa température augmente (voir figure 3). Les analyses d'excès en deutérium sont actuellement en cours au LSCE pour le forage de NorthGRIP.

Enfin, une nouvelle méthode de quantification de changements abrupts de température a été initiée récemment par J. Severinghaus grâce à l'analyse isotopique de l'air piégé dans la glace (voir encart isotopes de l'air). Les analyses conduites au LSCE pour plusieurs D/O des forages de GRIP et NorthGRIP concluent à un réchauffement local de plus de 10°C (environ 1/3 de plus que l'interprétation classique des isotopes de l'eau).

Cette même méthode a également permis de montrer que les variations de température du Groenland sont exactement en phase avec les augmentations de méthane au cours de quelques événements de D/O déjà étudiés (événement 12 à GRIP et 18,19 et 20 à NorthGRIP). Ces deux nouvelles techniques (excès en deutérium, isotopes des gaz) ouvrent de nouvelles perspectives et, combinées à des simulations

climatiques transitoires, permettront d'améliorer notre compréhension de cette variabilité climatique.

### **Conclusion**

L'étude des climats du passé a permis de mettre en évidence l'existence de changements intenses et rapides en période glaciaire, mettant en jeu la réponse de la circulation océanique profonde à des changements de flux d'eau douce à la surface de l'Atlantique Nord. Des études de sensibilité conduites avec des modèles de climat simplifiés suggèrent que des mécanismes similaires pourraient se produire également dans le contexte d'un climat plus chaud, et plus humide, si les émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère se poursuivent au même rythme au cours des prochains siècles. . .

**La participation française aux campagnes océanographiques IMAGES du Marion-Dufresne et à la logistique des forages polaires est prise en charge par l'IPEV (Institut polaire Paul-Emile Victor) ; les analyses isotopiques des glaces sont financées par le CEA, le CNRS via le Programme National d'Etude du Climat, et la Commission Européenne (projets européens EPOC, POP et EPICA).**

**Contact :** [Valérie Masson-Delmotte](mailto:Valerie.Masson-Delmotte@cea.fr) et [Amaelle Landais](mailto:Amaelle.Landais@cea.fr)  
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement  
UMR CEA-CNRS de l'Institut Pierre-Simon Laplace  
L'Orme des Merisiers, Bât. 709, CEA Saclay  
91191 Gif-sur-Yvette cedex





**Institut Pierre Simon Laplace**  
des Sciences de l'Environnement Global

**N . A . I**

NOTES DES ACTIVITÉS INSTRUMENTALES  
INSTRUMENTS - EXPÉRIENCES - OBSERVATIONS

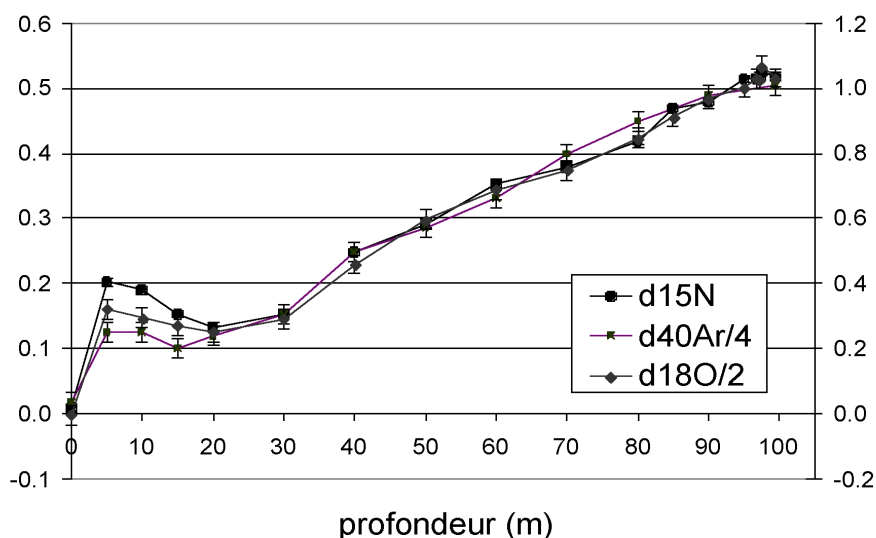
Note en français / Note in french

ANALYSES ISOTOPIQUES À HAUTE PRÉCISION DE L' AIR PIÉGÉ  
DANS LES GLACES POLAIRES POUR LA QUANTIFICATION DES  
VARIATIONS RAPIDES DE TEMPÉRATURE : MÉTHODE ET  
LIMITES.

<sup>1</sup> A. Landais<sup>1</sup>, N. Caillon<sup>1</sup>, J.P. Severinghaus<sup>2</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut Pierre-Simon Laplace - Laboratoire des Sciences du Climat et de l' Environnement, UMR  
CEA-CNRS, F-91191 Gif-Sur-Yvette, France.

<sup>2</sup>Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, La Jolla, USA



# NOTES DES ACTIVITÉS INSTRUMENTALES DE L'IPSL

## *Notes of IPSL Instrumental Activities*

*Publication mensuelle de l'Institut Pierre-Simon Laplace*

---

<http://www.ipsl.jussieu.fr/documentation/NAI/index.htm>

---

- **Directeur de la publication** Jean JOUZEL
  - **Responsable éditorial** Laurent MENUT [menut@lisa.univ-paris12.fr]
  
  - **Comité éditorial**
    - Hélène CHEPFER [LMD]
    - Yves DANDONNEAU [LODYC]
    - Cyrille FLAMANT [SA]
    - Cyril MOULIN [LSCE]
    - Alain PROTAT [CETP]
    - Rémi ROCA [LMD]
  
  - **Impression**
    - ICS
    - Imprimerie Copie Service
    - 55 avenue de Saint-Cloud
    - 78000 VERSAILLES
- 

---

### **Institut Pierre-Simon Laplace**

Université Pierre et Marie CURIE	Université Versailles Saint Quentin
B. 101 - T15 - E5	Bâtiment d'Alembert
4, Place Jussieu	5, Boulevard d'Alembert
75252 Paris Cedex 05	78280 Guyancourt Cedex

---

## **Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température : méthode et limites.**

*A. Landais<sup>1</sup>, N. Caillon<sup>1</sup>, J.P. Severinghaus<sup>2</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>: IPSL/LSCE, Orme des merisiers, 91191 Gif s/ Yvette, France

<sup>2</sup>: Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, La Jolla, USA  
landais@lsce.saclay.cea.fr

### **Abstract**

Polar ice cores contain unique information on past climate and environment. Ice isotopic measurements enabled to determine the surface temperature variations during the past 420 kyrs before present (BP) over Antarctica and 110 kyrs BP over Greenland. However biases such as the source temperature and the seasonality of the precipitations prevent the correct temperature reconstruction for those rapid events through the spatial relationship between water isotopes and surface temperature. A new method based on thermal diffusion properties of gases in the 100 m upper porous part of the ice sheet (firn) succeeds in the quantification of surface temperature variations through the associated isotopic fractionations. Because the thermal fractionation is very small, an accuracy less than 0.015‰ and 0.040‰ is needed on  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  to detect past temperature variations of the order of 1°C. Moreover, the measurement of  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  leads to a reconstruction of global ice sheets evolution and of past biologic productivity.

We developed a method to extract air bubbles from the ice and to measure very precisely the isotopic compositions of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  and  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  in the air with associated analytical uncertainties of 0.006, 0.015, 0.02 and 1‰. This method is based on an optimal tuning of the mass spectrometer and on corrections to deal with mass interference effects. Finally, for noble gases analysis ( $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ ), an additional step for the air extraction destroys most of the interfering species. In a first step, we applied the mass spectrometry analysis to air isotopic measurements from a firn (Dome C, Antarctica) to understand the physical processes that occur. The application to air trapped in ice core can then be performed. Nevertheless, such a high precision for air isotopic measurements can not be obtained without a high ice cores quality and a conservation at very low temperatures (-30°C) :  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  measurements from old ice pinpoint the limits for the quality of climatic reconstruction.

### **Résumé**

Les glaces polaires constituent des archives climatiques uniques. Les mesures isotopiques de la glace ont permis de déterminer les variations qualitatives de la température de surface au cours des 420 kyr BP en Antarctique et 110 kyr BP au Groenland. Cependant, des biais (température de source et saisonnalité des précipitations, ...) affectent la relation empirique reliant isotopes de l'eau et température en particulier au Groenland. Une nouvelle méthode basée sur la propriété de diffusion thermique des gaz dans les 100 mètres de neige supérieurs de la calotte glaciaire permet d'estimer quantitativement les variations de température de surface. Les fractionnements associés aux variations de température sont très faibles et nécessitent une précision de 0,015‰ et de 0,040‰ pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  dans l'air piégé dans la glace pour détecter des variations de température de l'ordre du degré. Nous avons développé une méthode d'extraction de l'air de la glace et de mesure spectrométrique très précise qui permet

d'obtenir des précisions de 0,006, 0,015, 0,020‰ et 1‰ pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  dans l'air. Cette méthode est basée sur un réglage optimal du spectromètre de masse et sur des calibrations indispensables pour corriger des effets liés aux interférences de masse. Enfin, pour l'analyse isotopique des gaz rares ( $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ ), une étape supplémentaire est ajoutée lors de l'extraction pour éliminer la majorité des gaz interférents. L'analyse au spectromètre de masse a dans un premier temps été appliquée à la mesure de la composition isotopique d'air du névé pour contraindre les processus de fractionnements. L'application à des reconstructions de température dans le passé peut ensuite être effectuée à partir d'échantillons de glace. Cependant, la qualité des carottes de glace et leur conservation à des températures très basses ( $-30^\circ\text{C}$ ) sont essentielles à l'obtention d'une telle précision analytique. Des mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'air effectuées à partir de glace mal préservée illustrent les limites de ces méthodes de reconstruction climatique.

## 1-Introduction

Les études de paléoclimatologie ont utilisé de façon privilégiée les carottes polaires pour estimer les variations de température à la surface du globe au cours des 420 000 dernières années en Antarctique et 110 000 ans au Groenland à partir de la composition isotopique de la glace [Petit et al., 1999 ; Dansgaard et al., 1993]. Pendant la dernière période glaciaire ( $-100\ 000$  à  $-20\ 000$  ans), l'enregistrement du Groenland, en accord avec de nombreux enregistrements marins et continentaux montre une succession de 24 réchauffements rapides ( $\sim 10^\circ\text{C}$  en moins de 100 ans) qui sont à peine perceptibles dans l'enregistrement antarctique. Les carottes de glace apportent une information continue et à haute résolution sur les paléotempératures à partir des isotopes de l'eau. Cependant, des biais liés à la complexité du cycle atmosphérique de l'eau (température de source, [Hoffmann et al., 2001 ; Cuffey and Vimeux, 2001 ; Stenni et al., 2001 ; Vimeux et al., 2002] et saisonnalité des précipitations [Krinner et al., 1997] entre autres), empêchent la méthode de reconstruction de température à partir des isotopes de l'eau d'être quantitative au Groenland : les variations de température peuvent être sous-estimées d'un facteur 2 [Dahl-Jensen et al., 1998]. En outre, l'air piégé dans la calotte (bulles puis clathrates plus en profondeur) permet de reconstruire les teneurs atmosphériques en gaz à effet de serre. L'air est piégé dans la glace à une centaine de mètres sous la surface; par conséquent, à chaque niveau de profondeur l'air est plus jeune que la glace. Cette différence d'âge doit être calculée avec un modèle de densification du névé (100 mètres de partie poreuse en surface de la calotte) avec une erreur associée de l'ordre de 10% [Schwander et al., 1997 ; Goujon et al., 2003]. Cette erreur rend difficile l'étude des déphasages entre température et concentration en gaz à effet de serre. Mesurer les isotopes piégés dans l'air permet de résoudre ces deux problèmes [Severinghaus et al., 1998, 1999 ; Lang et al., 1999 ; Leuenberger et al., 1999 ; Caillon et al., 2001a, 2003] : les variations rapides de température au Groenland pendant la dernière période glaciaire peuvent être quantifiées et les déphasages entre gaz à effet de serre et température deviennent directement accessibles sur la même échelle de profondeur.

Cette méthode de paléothermométrie à partir de l'air piégé dans les glaces polaires est basée sur la mesure conjointe des isotopes de l'azote et de l'argon de l'échantillon (SA) par rapport au standard (ST). Les teneurs isotopiques sont classiquement exprimées au travers de la notation  $\delta$  :

$$\delta^{15}\text{N} = \left( \frac{M_{29}/M_{28}}{M_{29}/M_{28}} \right)_{\text{SA}} / \left( \frac{M_{29}/M_{28}}{M_{29}/M_{28}} \right)_{\text{ST}} - 1 \quad \text{pour l'azote}$$

$$\delta^{40}\text{Ar} = \left( \frac{M_{40}/M_{36}}{M_{40}/M_{36}} \right)_{\text{SA}} / \left( \frac{M_{40}/M_{36}}{M_{40}/M_{36}} \right)_{\text{ST}} - 1 \quad \text{pour l'argon}$$

Azote et argon ont des teneurs isotopiques constantes dans l'atmosphère du passé (sur le

dernier million d'années, [Sowers et al., 1989 ; Staudacher et Allègre, 1982]). C'est pourquoi, les seuls fractionnements mesurés dans l'air piégé dans la glace sont dus à des processus physiques liés à la diffusion moléculaire dans le névé. Cette diffusion est contrôlée par la force de gravité qui entraîne les isotopes les plus lourds vers le fond du névé et par le gradient de température dans le névé qui concentre les espèces les plus lourdes vers son extrémité froide. Ces deux effets peuvent être exprimés chacun par leur fractionnement associé. Le fractionnement gravitationnel s'exprime par :  $\delta_{\text{grav}}[\text{‰}] = \Delta m \cdot g / R \cdot T$  où  $g[\text{m.s}^{-2}]$  est le champ de pesanteur,  $z[\text{m}]$  la profondeur du névé,  $R[\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$  la constante des gaz parfait,  $T[\text{K}]$  la température moyenne dans le névé et  $\Delta m[\text{g}]$  la différence de masse entre les deux isotopes considérés. Typiquement, pour un névé actuel au centre du Groenland, le fractionnement  $\delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$  est de l'ordre de 0,3‰ et de 1,2‰ pour le  $\delta^{40}\text{Ar}$  (section 3.1). Le fractionnement thermique s'exprime par  $\delta_{\text{therm}}[\text{‰}] = \Omega \cdot \Delta T$  où  $\Delta T[\text{K}]$  est la différence de température entre les deux extrémités du névé et  $\Omega[\text{‰.K}^{-1}]$  un coefficient de fractionnement thermique propre à chaque paire isotopique. Ce coefficient a été mesuré empiriquement avec une excellente précision pour  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  et  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  dans la gamme de température utilisée en paléoclimatologie (-60°C à 0°C) par Grachev et Severinghaus [2003a, 2003b]. Pour un gradient de température dans le névé de 10°C (ordre de grandeur des variations de température rapides au Groenland pendant la dernière période glaciaire) autour d'une température moyenne de 235 K, les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  attendues sont de 0.15‰ et 0.4‰ ce qui impose une précision analytique 10 fois inférieure pour obtenir une information suffisante à partir de ce signal. Il faut noter que des spectromètres de masse fonctionnant en statique ont une précision de l'ordre de 1‰ pour le  $\delta^{40}\text{Ar}$ . L'utilisation d'un spectromètre de masse en dynamique nous permet d'atteindre la précision attendue. Nous nous intéressons principalement aux variations de température donc au signal de fractionnement thermique. Pour isoler ce signal du fractionnement total, il nous faut connaître les deux fractionnements  $\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}} + \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}}$  et  $\delta^{40}\text{Ar} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}} + \delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}}$ . La détermination du gradient de température sera alors :  $\Delta T = (\delta^{15}\text{N} - \delta^{40}\text{Ar} / 4) / (\Omega_{\text{N}} - \Omega_{\text{Ar}} / 4)$ .

En parallèle à ces mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ , nous mesurons en routine le  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O} = ((M_{34}/M_{32})_{\text{SA}} / (M_{34}/M_{32})_{\text{ST}}) - 1) \cdot 1000$ ) de l'air. Ce paramètre, débarrassé des effets de fractionnements physiques dans le névé ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{air}} = \delta^{18}\text{O} - \delta^{18}\text{O}_{\text{therm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{grav}}$ ), est au premier ordre un indicateur de l'étendue des calottes de glace. En effet, grâce aux processus biologiques dans l'océan, le signal océanique  $\delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$  avec lequel est reconstruit le niveau des mers à partir des sédiments marins est transmis à l'atmosphère [Sowers et al., 1991]. Ces processus biologiques dans l'océan et l'atmosphère créent un signal additionnel purement biologique dans le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{air}}$  total : il est défini par l'effet Dole (effet Dole =  $\delta^{18}\text{O}_{\text{air}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{océan}}$ , [Bender et al., 1994]). La mesure du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{air}}$  permet donc de réunir deux types d'informations pour lesquelles une bonne précision analytique est requise.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{air}}$  montre une variation maximale de 1‰ pour passer de la situation du dernier maximum glaciaire (niveau des mers 120 m plus bas que l'actuel à cause de la calotte Laurentide sur l'Amérique du nord et de la calotte Fennoscandienne sur la Scandinavie) à la situation actuelle. L'effet Dole a lui aussi une amplitude de 1‰ au maximum. La mesure du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{air}}$  nécessite de connaître les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  pour corriger des fractionnements thermiques et gravitationnels.

Finalement, nous avons développé récemment la mesure de  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar} = ((M_{84}/M_{36})_{\text{SA}} / (M_{84}/M_{36})_{\text{ST}}) - 1) \cdot 1000$ . Outre qu'elle fournit une information supplémentaire intéressante sur le fractionnement gravitationnel (la différence de masse  $\Delta m$  pour le rapport krypton/argon est énorme donc le signal gravitationnel sera important), cette mesure

est susceptible de permettre la compréhension des phénomènes de fermetures des pores à la base du névé [Severinghaus et al., 2003].

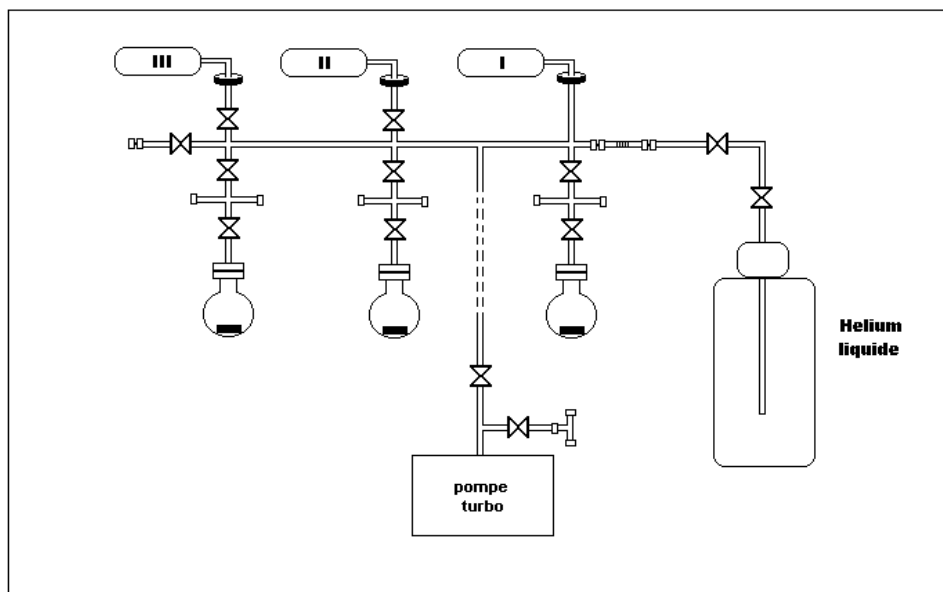
Nous décrivons ici la méthode expérimentale développée au laboratoire et inspirée du travail pionnier de Jeff Severinghaus au SCRIPPS Institute ([Severinghaus et al., 2001, 2003]) permettant d'extraire et de mesurer avec une grande précision les isotopes de l'air extrait de la glace pour les applications de paléoclimatologie avec un spectromètre de masse dynamique MAT 252. Nous illustrons ensuite les fractionnements physiques à partir de mesures isotopiques d'air dans le névé. Enfin, à partir de résultats originaux basés sur des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air d'échantillons de glace mal préservés, nous concluons à des effets de fractionnements liés à une perte de gaz suggérant des précautions particulières pour la conservation et la découpe des échantillons de glace.

## 2-Méthode.

### 2-1-Extraction des gaz

#### 2-1-a-Extraction des gaz pour l'analyse isotopique de l'azote et de l'oxygène.

La première étape consiste à découper le barreau de glace au maximum 24 heures avant la mesure en ayant soin de retirer 2 à 3 mm d'épaisseur de glace sur chaque face pour éviter les effets de perte de gaz dans de la glace mal conservée. Ces effets de perte de gaz ont été mis en évidence par la mesure du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  dans la glace et peuvent influencer la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$  (section 3.2). La glace est ensuite placée dans un ballon en verre soudé à une bride métallique et préalablement refroidi à  $-20^\circ\text{C}$ . Le ballon est lui-même placé dans un Dewar rempli d'alcool froid ( $-20^\circ\text{C}$ ). Des joints en cuivre dorés sont alors utilisés pour la jonction entre la bride métallique et la ligne d'extraction (figure 1). Chaque joint est utilisé 8 fois.



**Figure 1**

*Ligne d'extraction utilisée pour l'extraction des gaz de la glace (ici pour l'analyse de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ). 3 ballons contenant la glace peuvent être branchés en parallèle permettant d'effectuer en même temps les opérations de pompage, de libération de gaz et de regel.*

L'air entourant la glace dans le ballon est alors pompé pendant 40 minutes. La pression de vapeur au-dessus de la glace à  $-20^{\circ}\text{C}$  est telle que le flux de vapeur sublimée permet de mieux évacuer l'air et de nettoyer la surface de la glace de l'air adsorbé. La ligne est équipée d'une pompe à palette (pompe primaire) et une pompe turbomoléculaire (pompe secondaire). La bonne étanchéité de la ligne peut être testée en permanence en dynamique et en statique grâce à deux jauges baratron et convectron. Pendant cette étape, la température de la glace doit rester comprise entre  $-25$  et  $-18^{\circ}\text{C}$  pour éviter une sublimation trop lente ou une perte de gaz trop importante. Cette température est facilement contrôlable en statique par l'intermédiaire de la jauge baratron indiquant la pression de vapeur (dépendant de la température) au dessus de la glace.

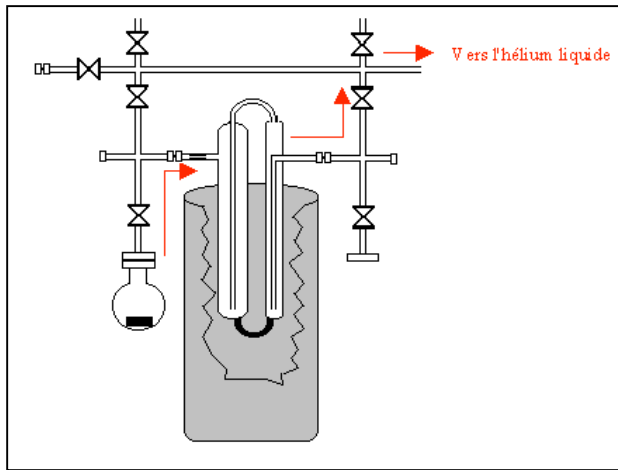
Au bout de 40 minutes, le ballon est isolé du pompage et la glace est mise à dégeler lentement à température ambiante. Elle libère l'air piégé dans ses bulles. L'eau est ensuite regelée lentement par l'intermédiaire d'un pied en cuivre plongeant dans 3 cm d'azote liquide. Après regel de l'eau, le pied en cuivre est totalement immergé (15 cm) dans l'azote liquide pendant 13 minutes pour piéger toute la vapeur résiduelle. Les trois premières minutes sont consacrées à chauffer les parois du ballon avec un sèche-cheveux pour extraire l'eau adsorbée.

Finalement, l'air est piégé dans un tube en inox plongé dans un réservoir d'hélium liquide (10 minutes). Le rendement de l'extraction est de 97% (les 3% restants sont piégés dans la glace lors du regel). Nous avons pu montrer que ce rendement est suffisant et n'est pas associé à un fractionnement isotopique en testant différentes méthodes d'extraction (plusieurs cycles de gel-regel, extraction liquide).

### *2-1-b-Extraction des gaz pour l'analyse isotopique de l'argon et du rapport de masse krypton84/argon36.*

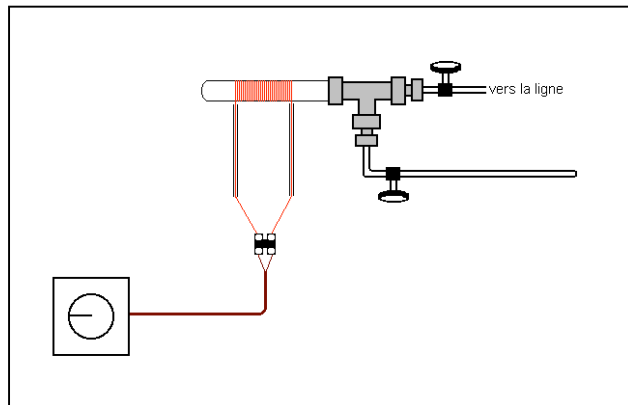
Comme pour l'analyse isotopique de l'azote et de l'oxygène, les barreaux de glace sont découpés, placés dans des ballons en verre avec un barreau aimanté en verre. Les ballons sont ensuite pompés à froid pendant 40 minutes et la glace est mise à dégeler lentement. Après dégel, l'air est extrait par agitation magnétique et piégeage dans l'hélium liquide à travers un piège à eau ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) pendant 15 minutes (figure 2). L'eau doit être agitée vigoureusement avec le barreau aimanté à cause de la forte solubilité de l'argon et des autres gaz rares dans l'eau. Une étape supplémentaire consiste à capter grâce à des plaquettes de zirconium-aluminium (getter) les gaz interférents dans un four de quartz (figure 3). Le getter est préparé en pompant 10 minutes le four à quartz (5 min à  $100^{\circ}\text{C}$  et 5 min à  $900^{\circ}\text{C}$ ). Il est alors chauffé pendant 10 minutes à  $900^{\circ}\text{C}$  pour adsorber à la surface de l'alliage l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (formation d'oxydes, nitrures,...) et 2 minutes à  $200^{\circ}\text{C}$  pour adsorber le dihydrogène (formation d'hydrures). Les gaz rares ne peuvent pas être adsorbés. Le gaz est ensuite piégé pendant 3 minutes dans un tube en Inox plongé dans l'hélium liquide. Cependant, la quantité de gaz est trop faible pour l'analyse au spectromètre de masse : il est nécessaire d'ajouter de l'azote aux gaz rares dans un rapport 10/1. Le piégeage de l'azote dans le même tube d'Inox, plongé dans l'hélium liquide et contenant déjà les gaz rares, dure 3 minutes.





**Figure 2**

Description du mode opératoire pour l'extraction du gaz en phase liquide utilisant la vapeur d'eau comme gaz porteur.



**Figure 3**

Description du mode opératoire pour adsorber les gaz interférents par utilisation du getter (modulé par un Variac).

## 2-2-Analyse au spectromètre de masse (détails dans l'annexe 1).

### 2-2-a- $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ .

Nous utilisons un spectromètre de masse Finnigan MAT 252 sous le système d'exploitation ISODAT. La configuration des collecteurs permet de recueillir au maximum trois signaux de masse différents à la fois. Pour l'analyse de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ , nous utilisons la même méthode d'extraction et donc le même air sec sur lequel sera fait la mesure des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène. A cause de la précision très importante nécessaire pour le  $\delta^{15}\text{N}$ , nous commençons par la mesure isotopique de l'azote. Les mesures au spectromètre de masse sont faites par rapport à un standard (air atmosphérique sec). Dans la pratique, nous disposons de deux standards d'air atmosphérique sec prélevés en 1998 à l'extérieur du laboratoire. La mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  dure 40 minutes et est constituée de 4 séquences. Ensuite, la configuration des collecteurs est modifiée pour mesurer sur le même gaz la composition en  $\delta^{18}\text{O}$  sur le même échantillon d'air (20 minutes, 2 séquences).

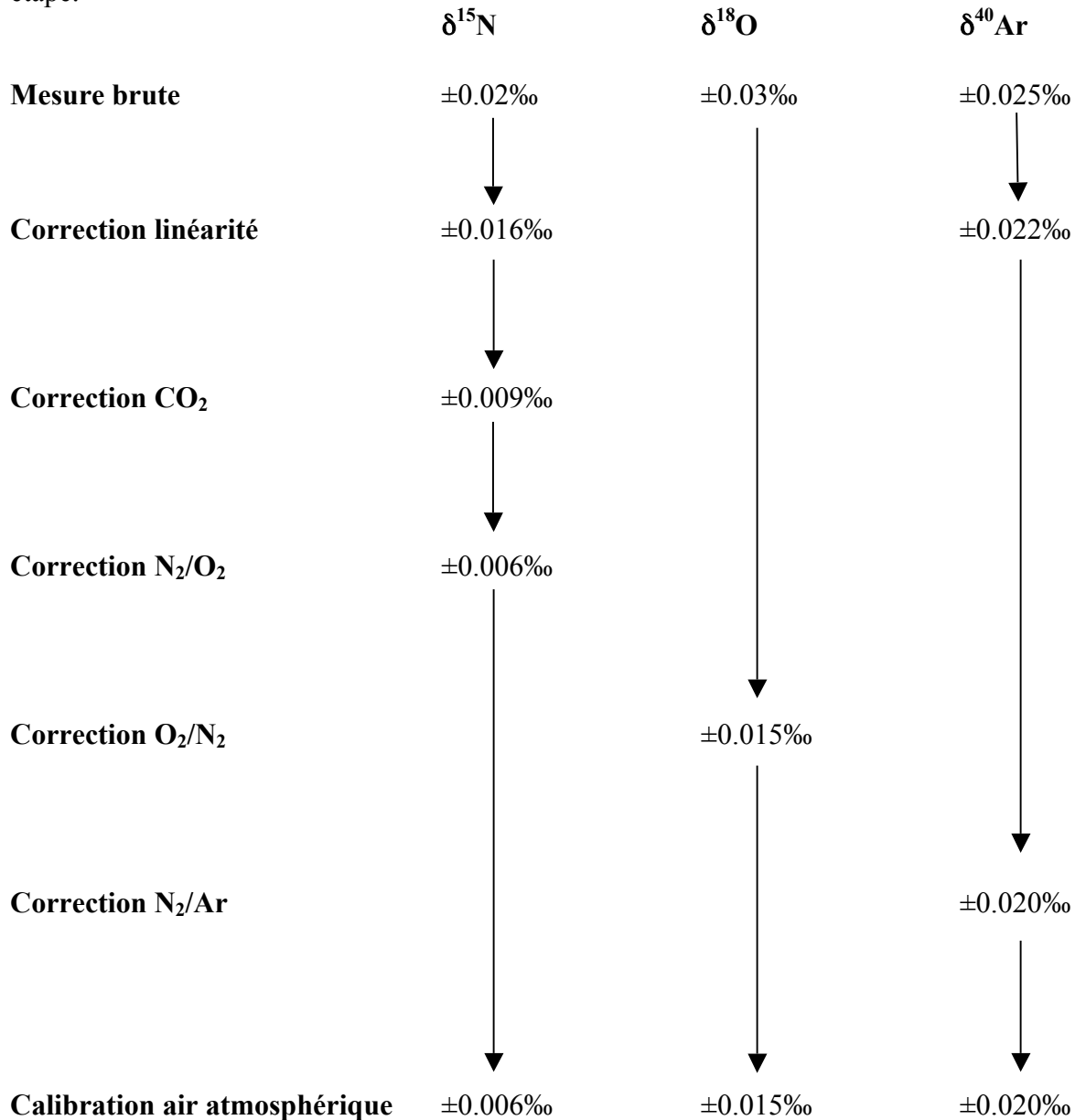
### 2-2-b- $\delta^{40}\text{Ar}$ et $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ .

Pour ces mesures, le standard utilisé est un mélange commercial d'argon, krypton, xénon et néon dans les proportions atmosphériques auquel on a ajouté 10/1 d'azote par rapport à l'argon. A cause de la précision plus importante nécessaire sur les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , nous commençons l'analyse par l'argon et la composition  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  sera mesurée avec le même gaz

dans les soufflets du spectromètre de masse. La mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$  dure 50 minutes et est constituée de 4 séquences. La mesure de  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  dure de 15 minutes à une heure selon le niveau de précision requis (1 à 4 séquences).

### 2-3-Le traitement de données (Annexe 2).

Le traitement de données est effectué pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  et détaillé dans l'annexe 2. Le schéma figure 4 donne les principales étapes ainsi que les améliorations apportées à chaque étape.



#### **Figure 4**

*Schéma suivi pour effectuer les diverses corrections à partir des mesures brutes de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  et précisions analytiques associées.*

Les précisions obtenues en routine au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement sont de 0,006‰, 0,015‰, 0,02‰ et 1‰ pour  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  [Caillon et al., 2001a, 2003, Landais et al., 2003b] ce qui est directement comparable aux précisions obtenues au SCRIPPS [Severinghaus, 1998, 1999, 2001, 2003].

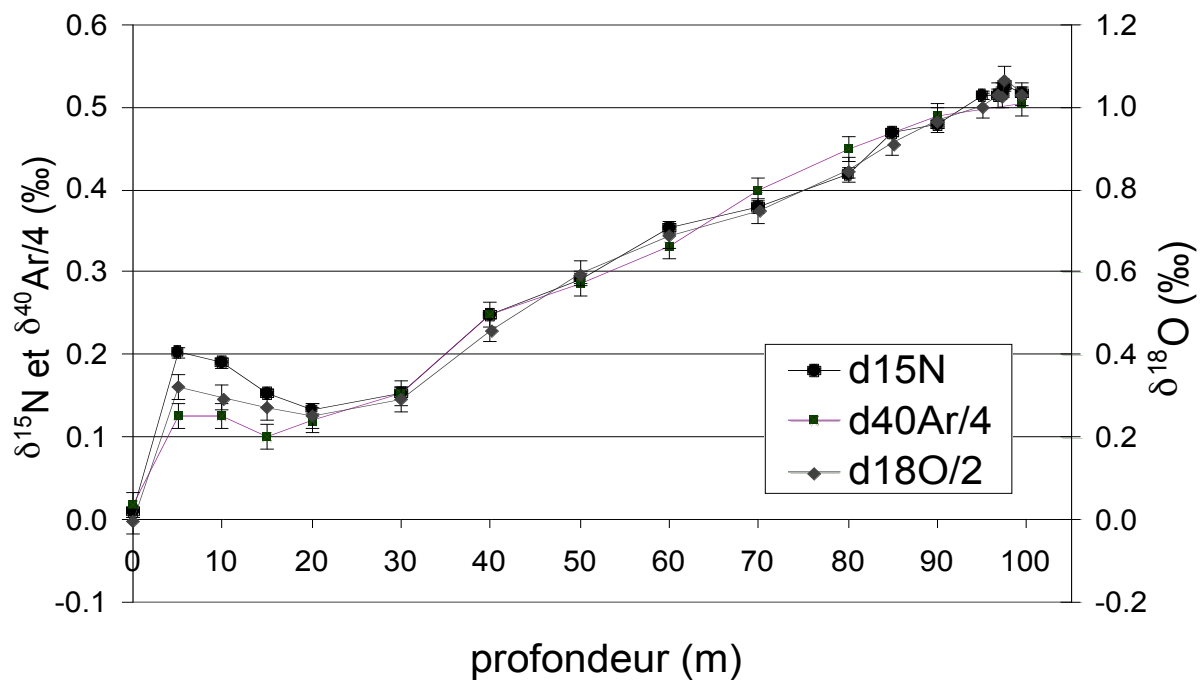
### **3-Quelques résultats.**

Nous illustrons les domaines d'application de ces méthodes très précises d'analyse isotopique à travers l'étude des modifications de compositions isotopique et élémentaire de l'air entre la surface de la calotte et son piégeage dans la glace à la base du névé. Nous examinons enfin les limitations de la méthode de paléothermométrie isotopique qui requiert en particulier que des précautions soient prises lors du stockage et de la préparation des échantillons.

#### **3-1-Analyse des processus de fractionnement dans le névé.**

Pour comprendre les processus de fractionnements dans le névé et donc retrouver à partir de l'air piégé dans la glace des informations de paléothermométrie, des études préalables sont nécessaires dans l'air du névé. Nous avons effectué des mesures isotopiques de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans l'air directement pompé dans le névé de Dôme C en Antarctique de l'Est (figure 5). Les résultats illustrent clairement les processus de fractionnement détaillés en introduction. A partir de 20 m, la relation linéaire entre  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction de la profondeur reflète le fractionnement gravitationnel fonction de la différence de masse entre les deux isotopes, toutes choses étant égales par ailleurs. C'est pourquoi, les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}/2$  et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  sont confondues pour les profondeurs importantes.

Au-delà de 20 m, la bosse est le résultat d'un fractionnement thermique. En effet, les prélèvements ont été effectués en été avec une température de surface relativement élevée. La température à 5 m de profondeur est plus basse, correspondant à la température de l'hiver précédent. A cause de ce gradient de température dans la partie supérieure du névé, les isotopes les plus lourds migrent vers l'extrémité la plus froide, vers 5 m de profondeur. Ce fractionnement est proportionnel au coefficient de diffusion thermique, différent pour chaque paire d'isotopes, et au gradient de température dans le névé. Cette fois, les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}/2$  et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  ne sont pas confondues. A partir de l'observation de ces deux fractionnements, il devient clair que soustraire à la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  permet d'éliminer le signal gravitationnel commun et d'isoler un signal thermique.



**Figure 5**

Evolution des compositions  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  en fonction de la profondeur à partir d'air pompé directement au niveau du névé sur le site de Dôme C en Antarctique de l'Est.

### 3-2- Limites pour la conservation des échantillons.

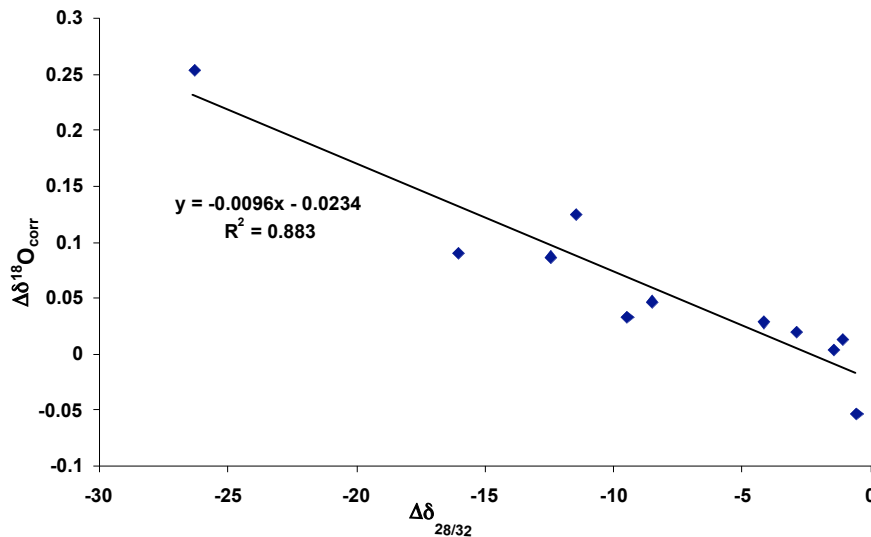
numéro bag	profondeur	rep	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$
5098	2803.9	a	0.276	0.3106	1.526	29.63	1.212
5098	2803.9	b	0.271	0.3104	1.578	32.53	1.233
5100	2805	a	0.310	0.3131	2.768	86.23	1.853
5100	2805	b	0.266	0.3083	2.234	59.90	1.599
5109	2809.95	a	0.266	0.3097	1.194	41.37	0.755
5109	2809.95	b	0.268	0.3031	1.120	37.20	0.726
5140	2827	a	0.284	0.3084	1.871	41.76	1.428
5140	2827	b	0.302	0.3137	2.090	54.21	1.515
5160	2838	a	0.254	0.2778	0.984	30.77	0.658
5160	2838	b	0.252	0.2763	1.231	42.26	0.783
5161	2838.55	a	0.243	0.2794	1.063	41.87	0.619
5161	2838.55	b	0.255	0.2798	1.110	41.30	0.672
5164	2840.2	a	0.270	0.3034	1.501	67.72	0.783
5164	2840.2	b	0.276	0.3053	1.240	51.67	0.692
5165	2840.75	a	0.290	0.2769	1.226	54.12	0.652
5165	2840.75	b	0.258	0.2825	1.088	45.58	0.605
5174	2845.7	a	0.257	0.2878	1.223	44.94	0.747
5174	2845.7	b	0.285	0.2844	1.089	35.45	0.713
5241	2882.55	a	0.400	0.4512	1.679	4.72	1.629
5241	2882.55	b	0.393	0.4542	1.659	3.26	1.624
5423	2982.65	a	0.362	0.3689	1.786	31.55	1.452
5423	2982.65	b	0.344	0.3731	1.760	30.43	1.437

**Tableau 1**

Série de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé de la linéarité ( $\delta^{15}\text{N}$ ),  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé de la linéarité, de la teneur en masse 44, de la teneur en masse 32 et de la calibration par rapport à l'air atmosphérique ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ ),  $\delta^{18}\text{O}$  brute ( $\delta^{18}\text{O}$ ),  $\delta_{28/32}$  mesuré par interférences de masse et  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32 et de la calibration sur l'air atmosphérique ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ ) effectuées sur la partie profonde du forage de GRIP.

Pour les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$ , nous obtenons une précision de 0,015 ‰ pour des échantillons de bonne qualité [Landais et al., 2003b] et 0,025 ‰ avec de la glace plus ancienne [Landais et al., 2003a] ce qui est une nette amélioration par rapport aux 0,05‰ obtenus au laboratoire quelques années auparavant [Chappellaz et al., 1997 ; Malaizé, 1998]. Cependant, des résultats originaux concernant les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  illustrent les limites de notre technique pour des échantillons de glace mal conservés.

La première série de données constitue une partie des mesures en  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta_{28/32}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{corrN}_2}$  (tableau 1) utilisées pour l'article de Landais et al., [2003a]. Les échantillons de glace proviennent des 300 mètres du fond d'une carotte Groenlandaise (GRIP) dont le forage a été achevé en 1992. Depuis 1992, la glace a été conservée à  $-20^\circ\text{C}$ . Dans cet article, le problème de la mauvaise conservation des échantillons était évoqué en suggérant une perte d'oxygène gazeux dans la glace mais le sujet étant une reconstruction paléoclimatique, le problème n'avait pas été étudié plus avant. Le tableau 1 montre pour chaque niveau de profondeur deux échantillons de glace sur lesquels ont été mesurés les isotopes de l'oxygène et de l'azote. Les deux échantillons ont sensiblement la même taille et ont été découpés à la même profondeur. On a pris soin d'enlever 3 à 5 mm de glace sur la partie extérieure de la carotte pour se prémunir des problèmes de perte de gaz. Cependant l'observation des résultats choisis parmi les plus représentatifs montre que des problèmes subsistent sur la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ .



**Figure 6**  
Evolution de la différence  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  en fonction de la différence  $\Delta\delta_{28/32}$  sur des échantillons prélevés au fond de la carotte groenlandaise de GRIP. Les différences sont calculées entre des échantillons de même profondeur. Une régression linéaire (méthode des moindres carrés) a été effectuée.

La reproductibilité des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  est excellente et les corrections sont très appropriées puisque l'écart type diminue très notablement entre les valeurs brutes (0.0112‰) et les valeurs corrigées (0.0023‰). En revanche, l'écart type reste important pour les données  $\delta^{18}\text{O}$  même après correction de l'influence dans la source du spectromètre de masse du rapport  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (0.112‰ avant correction, 0.048‰ après correction). Il est facile de remarquer que l'écart entre deux valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  à une même profondeur augmente si la différence entre les teneurs  $\delta_{28/32}$  augmente. Un fractionnement additionnel sur l'oxygène est donc très certainement associé à la variation de  $\delta_{28/32}$  : la figure 7 illustre la très bonne corrélation entre l'évolution des deux différences  $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$  et  $\Delta\delta_{28/32}$ . Ce fractionnement n'est pas lié au spectromètre de masse (la correction pour le rapport  $\text{N}_2/\text{O}_2$  est stable et connue dans cette gamme de  $\delta_{28/32}$ ) ni à la méthode

d'extraction (plusieurs techniques utilisées). Les valeurs  $\delta_{28/32}$  sont relativement élevées dans la glace analysée ici ; des mesures effectuées directement à la suite de celles présentées ici dans de la glace forée 2 mois avant analyse (forage de NorthGRIP au Groenland, 300km au nord de GRIP) ont donné des valeurs de  $\delta_{28/32}$  de l'ordre de 8‰ (tableau 2) à une profondeur comparable (100 m au-dessus du socle rocheux) à celle correspondant aux échantillons analysés sur le forage de GRIP. Il semble donc que les valeurs extrêmes et dispersées de  $\delta_{28/32}$  et par conséquent les variations importantes sur le  $\delta^{18}\text{O}$  soient liées à la conservation de la glace.

Des valeurs  $\delta_{28/32}$  de l'ordre de 8‰ sont tout à fait compatibles avec les processus de fermeture des pores à la base du névé. En effet, des mesures du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  dans le névé [Battle et al., 1996] montrent que l'oxygène est préférentiellement exclu des pores en cours de fermeture donnant naissance à des valeurs  $\delta_{28/32}$  négatives dans l'air à la base du névé en accord avec une valeur de 8‰ dans les bulles fermées [Battle et al., 1996]. Les valeurs de l'ordre de 30 à 50‰ sont plus difficilement explicables. Bender et al. [1995] suggèrent une perte préférentielle de dioxygène, au diamètre moléculaire plus faible que le diazote, après le forage dans de la glace conservée à une température trop importante ou provenant d'une profondeur importante à laquelle la température dans le trou de forage avoisine les  $-10^\circ\text{C}$ . La deuxième explication est difficilement défendable car les échantillons provenant du forage récent de NorthGRIP ont des valeurs  $\delta_{28/32}$  faibles (tableau 2). La première explication est très tentante mais il reste difficile d'expliquer pourquoi les échantillons à une profondeur de 2882,55 m (n° 5241) dans notre série de données ont des valeurs  $\delta_{28/32}$  de l'ordre de 4‰ alors que les conditions de conservations étaient exactement les mêmes que pour les échantillons voisins.

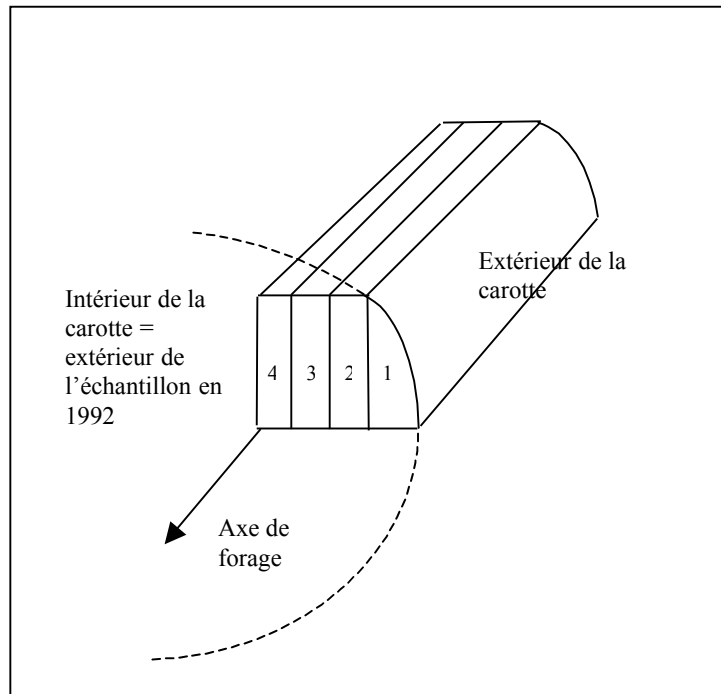
numéro bag	profondeur	rep	$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$
5454	2999.7	a	0.379	6.985	1.547	1.502
5454	2999.7	b	0.381	5.146	1.472	1.427
5364	2950.2	a	0.413	10.912	1.443	1.398
5364	2950.2	b	0.413	9.498	1.421	1.376
5414	2977.7	a	0.411	7.453	1.448	1.324
5414	2977.7	b	0.408	6.155	1.434	1.323
5394	2966.7	a	0.378	6.594	1.349	1.234
5394	2966.7	b	0.383	8.514	1.443	1.308

**Tableau 2**

*Série de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé de la linéarité, de la teneur en masse 44, de la teneur en masse 32 et de la calibration par rapport à l'air atmosphérique ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ ),  $\delta^{18}\text{O}$  brute ( $\delta^{18}\text{O}$ ),  $\delta_{28/32}$  mesuré par interférences de masse et  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32 et de la calibration par rapport à l'air atmosphérique ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ ) effectuées sur la partie profonde du forage de NorthGRIP.*

Nous avons entrepris une courte série de mesures pour confirmer ou infirmer la perte d'oxygène de la glace. Pour cela, nous avons utilisé un échantillon du fond du forage de GRIP à 2803 m de profondeur. Cet échantillon a été coupé en 4 morceaux de 4 mm de largeur à profondeurs égales comme montré dans le schéma figure 7 après avoir retiré 1 mm sur chaque face le long de l'axe de forage et 5 mm perpendiculairement à cet axe. Nous voulons ainsi étudier la perte d'oxygène du cœur vers l'extérieur de la carotte. Le morceau 1 correspond à la périphérie de la carotte (découpage au carottier) et le morceau 4 correspond à la périphérie du morceau de carotte coupé en 1992 sur le terrain (découpage à la scie). Les résultats de l'analyse sont présentés tableau 3 et montrent effectivement une perte d'oxygène importante à la périphérie de la glace ( $\delta_{28/32}$  élevé) associé à un fractionnement en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  plus important). Le  $\delta^{15}\text{N}$

n'est pas affecté par ce processus en accord avec l'étude de Caillon et al. (2001b).



**Figure 7**

*Plan de découpe d'un échantillon (du cœur à la périphérie) prélevé dans le fond de la carotte de GRIP pour étudier la perte de gaz dans la glace mal conservée.*

morceau	$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$
1	0.326	33.89	1.304
2	0.329	21.05	1.239
3	0.319	21.32	1.21
4	0.325	25.31	1.253

**Tableau 3**

*Série de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$ ),  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32,  $\delta_{28/32}$  mesuré par interférences de masse et  $\delta^{18}\text{O}$  corrigé du rapport 28/32 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ ) effectuées sur 4 échantillons à la même profondeur suivant le plan de découpe de la figure 7 dans la partie profonde du forage de GRIP.*

Finalement, même si quelques valeurs faibles de  $\delta_{28/32}$  dans de la glace ancienne sont difficiles à justifier, il semble qu'il y ait une perte préférentielle d'oxygène lors de la conservation à long terme de la glace qui affecte la teneur en  $\delta^{18}\text{O}$ . Analyser l'échantillon à 1 cm de la périphérie de la carotte est sans doute une solution (si la quantité de glace disponible est suffisante) pour les carottes forées depuis un certain temps et dont les conditions de conservation ne sont pas optimales. Dans le futur, il faudrait envisager d'améliorer cette conservation en diminuant la température des chambres froides comme suggéré par Uschida [2000] ou d'effectuer les analyses d'isotopes des gaz plus rapidement après le forage.

## Conclusion.

Les études de paléoclimatologie nécessitent de mesurer les rapports isotopiques  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Kr}$  avec une grande précision dans l'air piégé dans les glaces polaires. En s'inspirant du dispositif expérimental de Jeff Severinghaus au SCRIPPS, nous avons mis au point une méthode permettant d'obtenir une précision de 0,006‰, 0,015‰, 0,020‰ et 1‰ pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ . Pour la mesure conjointe de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , 10 g de

glace sont nécessaires et nous effectuons en général deux mesures par profondeur. Pour la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ , 40 g de glace sont nécessaires et le mode opératoire est modifié lors de la phase d'extraction pour détruire gaz interférents et ainsi réduire les corrections lors de la mesure au spectromètre de masse.

Des mesures de composition isotopique dans le névé permettent de comprendre les processus de fractionnement qui y ont lieu et illustrent l'intérêt de la mesure conjointe de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  pour avoir accès aux variations de température en surface de la calotte de glace. Cependant, notre technique de mesures présentée ici est limitée par des problèmes liés à la conservation de la glace. En mesurant le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  dans le gaz piégé dans la glace, nous avons pu mettre en évidence une perte de gaz (préférentiellement de l'oxygène au diamètre moléculaire plus faible) lors du stockage de la glace à  $-20^\circ\text{C}$ . Cette perte de gaz n'influe apparemment pas sur la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  mais elle semble associée à un fractionnement pour l'oxygène. Cet effet limite notre précision analytique et, par conséquent, la qualité des reconstructions paléoclimatiques. Nos mesures suggèrent donc de nouvelles précautions à prendre dans le stockage de la glace pour l'analyse isotopique de l'air.

Notre technique peut désormais être appliquée à la reconstruction de variations de température dans le passé grâce à la connaissance des processus physiques dans le névé et des précautions à prendre dans l'utilisation de la glace.

**Remerciements :** Ce travail a été effectué au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et CNRS au sein du PNEDC : Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat) dans le cadre de projets européens (CRYOSTAT : CRYOspheric STudies of Atmospheric Trends in stratospherically and radiatively important gases, EVK2-2001-00116 ; POP : Pole Ocean Pole, EVK2-2000-22067).

### **Annexe 1 : détails de l'analyse au spectromètre de masse**

#### **$\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ :**

Pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  et du  $\delta^{18}\text{O}$ , 1 centimètre cube d'air (dans les conditions standard de température et de pression, STP) est nécessaire ce qui correspond à 10 g de glace. La configuration de mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  est la suivante :  $M_{28}$ ,  $R=3.10^8$  Ohms ;  $M_{29}$   $R=3.10^{10}$  Ohms.

Le gaz est d'abord introduit simultanément côté standard (ST : un aliquote de 1cc STP) et côté échantillon (SA : tout l'échantillon d'air extrait) dans les soufflets par détente; les vannes sont maintenues ouvertes deux minutes pour une bonne homogénéisation après la détente. Après fermeture des vannes d'introduction, les gaz sont introduits dans la source par l'intermédiaire des capillaires. Un centrage du pic sur la masse 28 est effectué (commande PEAKCENTER). Les soufflets sont alors comprimés grâce aux moteurs pas à pas puis à la main pour obtenir des deux côtés le voltage en masse 28 correspondant au meilleur compromis linéarité/sensibilité (section 2.3.a). Une valeur typique est de 2V pour 38 mbar de gaz dans les soufflets (40% de compression dans notre cas).

La mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  se fait comme suit :

N2 SHORT : centrage du pic ; 4\_ (mesure ST/mesure SA : 8 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration)

N2 TEST : centrage du pic ; 8\_ (mesure ST/mesure SA : 8 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration)

N2 TEST : Idem

N2 TEST IM : centrage du pic ; 8\_ (mesure ST/mesure SA : 8 secondes entre chaque mesure, 8



secondes d'intégration); mesures des masses d'interférence 28, 32, 44 et 18 pour ST et SA (centrage du pic ; 8 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration).

Les temps d'intégration et d'attente ont été choisis pour optimiser au mieux temps de mesure et précision nécessaire. A cause d'un léger effet mémoire (sans doute inhérent au spectromètre de masse) lors du changement d'échantillon, la première séquence de mesures (N2 SHORT) n'est pas conservée pour le traitement des données et la composition  $\delta^{15}\text{N}$  brute est la moyenne des résultats des trois dernières séquences.

Sur le même échantillon, nous effectuons ensuite un changement de configuration pour mesurer  $\delta^{18}\text{O}$  ( $M_{32} R=3.10^8$  Ohms,  $M_{34} R=1.10^{11}$  Ohms). Le voltage de la masse 32 est réglé sur le meilleur compromis linéarité-sensibilité comme pour la mesure  $\delta^{15}\text{N}$ , typiquement 1V pour une pression de 50 mbar dans les soufflets. Aucun effet mémoire n'est visible après la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$ . La mesure du  $\delta^{18}\text{O}$  est constituée de 2 séquences identiques :

O2 TEST : centrage du pic (2 fois) ; 8\_(mesure ST/mesure SA : 16 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration)

O2 TEST : Idem

La composition  $\delta^{18}\text{O}$  brute est la moyenne des résultats des deux séquences.

### $\delta^{40}\text{Ar}$ , $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ :

Pour la mesure du  $\delta^{40}\text{Ar}$  et du  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ , 4 cc d'air STP sont nécessaires ce qui correspond à 40 g de glace. Le spectromètre de masse est d'abord réglé sur la configuration de l'argon ( $M_{40} R=1.10^9$  Ohms,  $M_{36} R=3.10^{11}$  Ohms) et les soufflets réglés pour avoir le voltage de la masse 36 sur le meilleur compromis linéarité-sensibilité (typiquement 1.1V à 36mbar). Un léger effet mémoire est visible entre chaque échantillon et la première séquence de mesures sera donc éliminée par la suite.

La séquence de mesures est la suivante :

AR SHORT : centrage du pic ;4\_(mesure ST/mesure SA : 8 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration)

AR TEST : centrage du pic ;16\_(mesure ST/mesure SA : 8 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration)

AR TEST : Idem

AR TEST IM : centrage du pic ;16\_(mesure ST/mesure SA : 8 secondes entre chaque mesure, 8 secondes d'intégration) ; mesures des masses d'interférence 40, 29, 18 pour ST et SA (centrage du pic ; 8 secondes entre chaque mesure et 8 secondes d'intégration).

La composition  $\delta^{40}\text{Ar}$  brute est la moyenne des résultats des trois dernières séquences.

Pour la mesure du rapport Kr/Ar, les séquences de mesures ISODAT ne peuvent pas être utilisées car aucune configuration du spectromètre ne permet de recueillir la Masse 84 ( $R=1.10^{12}$  Ohms) et la Masse 36 ( $R=3.10^{11}$  Ohms) à la fois. On utilise le programme d'interférences de masse fonctionnant par peak jumping après avoir réglé la pression dans les soufflets pour avoir un signal de 2V sur la masse 36 (70 mbar). La méthode de mesures est directement inspirée de l'article de Severinghaus et al. [2003] et la précision obtenue à ce jour est de 1‰ (2 séquences).

La séquence de mesures est la suivante :

$M_{84}$  SA: recherche du pic et centrage du pic ; 16 secondes d'intégration ( $t=0$ )

$M_{84}$  ST : centrage du pic ; 16 secondes d'intégration ( $t=68\text{s}$ )

$M_{36}$  SA : recherche du pic et centrage du pic ; 8 secondes d'intégration ( $t=152\text{s}$ )

$M_{36}$  ST : centrage du pic ; 8 secondes d'intégration ( $t=211\text{s}$ )

$M_{84}$  SA : recherche du pic et centrage du pic ;16 secondes d'intégration ( $t=294\text{s}$ )

M<sub>84</sub> ST : centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=362s)  
M<sub>36</sub>SA : recherche du pic et centrage de pic ; 8 secondes d'intégration (t=447s)  
M<sub>36</sub> ST : centrage du pic ; 8 secondes d'intégration (t=506s)  
M<sub>84</sub> SA : recherche du pic et centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=590s)  
M<sub>84</sub> ST : centrage du pic ; 16 secondes d'intégration (t=656s)

Un traitement de données approprié est ensuite appliqué pour la composition  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ . Les voltages obtenus au cours de la séquence sont interpolés linéairement par rapport au temps pour pouvoir calculer la valeur de  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  correspondant au temps de la troisième et de la septième mesure ; la moyenne des deux valeurs est ensuite calculée. Il est donc nécessaire de déterminer avec précision la durée de chaque étape de la séquence (les temps de référence sont donnés sur la séquence de mesures ci-dessus).

## Annexe 2 : le traitement de données.

Les corrections sont très semblables pour l'analyse de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Nous allons détailler les corrections et calibrations appliquées à la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  et passerons ensuite rapidement sur les corrections appliquées aux mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ . A titre d'exemple, la précision analytique sur le  $\delta^{15}\text{N}$  peut être ramenée de 0,02‰ à 0,006‰ grâce aux corrections.

### 1-Correction pour la mesure de $\delta^{15}\text{N}$ .

#### -Correction de linéarité :

Au début de chaque série de mesures, un réglage des paramètres de la source du spectromètre de masse permet de trouver un bon compromis linéarité/sensibilité. Nous sommes en effet amenés à diminuer sensiblement la sensibilité pour obtenir une linéarité satisfaisante. Nous estimons que la linéarité est satisfaisante quand la pente est inférieure à 0.3 ‰.V<sup>-1</sup> : le même gaz introduit dans les soufflets des deux côtés du spectromètre de masse avec une différence de voltage de 100 mV doit avoir une valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  inférieure à 0.03‰. La difficulté est d'obtenir un réglage avec une linéarité satisfaisante pour la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}$ . Dans la pratique, en faisant varier le facteur d'extraction ionique en maintenant les autres réglages de source sur un niveau moyen, nous obtenons deux maxima d'intensité. La meilleure linéarité pour une sensibilité suffisante est obtenue sur le maximum secondaire. La sensibilité est ensuite améliorée en jouant sur les autres facteurs de source.

La pente  $\delta^{15}\text{N}/\Delta V$  n'est jamais nulle et peut créer un léger biais au cours de la mesure. Un léger déséquilibre de voltages entre les deux soufflets entraîne une erreur due à cette pente qui doit par conséquent être parfaitement connue pour effectuer une correction. Celle-ci est recalculée au moins une fois chaque semaine en créant un déséquilibre d'environ 100 mV ( $\Delta V1$ ) entre les deux soufflets contenant le même gaz. Une séquence de 8 mesures est alors effectuée ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{moyen}} = \delta_{\text{déséquilibre}1}$ ). De la même façon, le  $\delta^{15}\text{N}$  est mesuré pour un voltage identique des deux côtés ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{moyen}} = \delta_{\text{équilibre}}$ ) et pour un déséquilibre opposé de l'ordre de -100mV ( $\Delta V2$ ) :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{moyen}} = \delta_{\text{déséquilibre}2}$ . La pente de linéarité est donnée par :

$$P = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\delta_{\text{déséquilibre}1} - \delta_{\text{équilibre}}}{\Delta V1} + \frac{\delta_{\text{déséquilibre}2} - \delta_{\text{équilibre}}}{\Delta V2} \right)$$

Pendant la séquence de mesures d'un échantillon, le déséquilibre de voltage est donné au début de chaque bloc de 8 mesures. Une interpolation linéaire par rapport au temps permet de connaître le déséquilibre  $\Delta V$  au milieu de la séquence. La correction suivante est appliquée :

$\delta^{15}\text{N}_{\text{cor.lin}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{mes}} - P_{\Delta V}$  où  $\delta^{15}\text{N}_{\text{mes}}$  est la moyenne des trois blocs de mesures.

Pour minimiser cette correction (de l'ordre de 0.005‰ au maximum),  $\Delta V$  doit être le plus petit possible. Le gaz qui a la plus faible pression quand le soufflet est ouvert à son maximum est celui qui sera utilisé le plus vite lors des mesures successives. Au début de la séquence, le soufflet correspondant à ce dernier gaz est réglé à un voltage légèrement supérieur à l'autre afin qu'au milieu de la séquence, les voltages des deux côtés soient identiques. Il arrive cependant assez fréquemment que le spectromètre de masse soit suffisamment bien réglé pour que cette correction ne soit pas nécessaire.

*-Interférences de masse:*

Comme nous n'analysons pas des gaz purs, de nombreux effets d'interférence de masse ont lieu dans la source du spectromètre de masse. Nous allons détailler tous ces effets et donner leurs ordres de grandeur. Ces effets sont susceptibles d'être modifiés d'un filament à l'autre ou même d'un réglage à l'autre. Il faut cependant noter que nos corrections sont restées très proches en ordre de grandeur au cours des trois dernières années avec des réglages et des filaments de source différents.

- CO<sub>2</sub> :

À cause d'ionisation dans la source du spectromètre de masse, le CO<sub>2</sub> se transforme en CO<sup>+</sup> de masse 28 ou 29 gênantes pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ . Pour corriger de cet effet, une calibration est effectuée avant chaque série de mesures et vérifiée une fois par mois. Pour plusieurs aliquotes de standard (au moins 3) enrichis de façons différentes en CO<sub>2</sub>,  $\delta^{15}\text{N}$  est mesuré en fonction de l'enrichissement en CO<sub>2</sub>, exprimé par  $\delta_{44/28} = ((M_{44}/M_{28})_{\text{SA}} / (M_{44}/M_{28})_{\text{ST}} - 1) \cdot 1000$ . Il a été vérifié que la relation  $\delta^{15}\text{N} = f(\delta_{44/28})$  était linéaire sur 15 points il y a trois ans ; nous nous contentons dorénavant de quatre points pour une correction linéaire. Les résultats de cette correction sont présentés tableau 4 et résultent en une relation  $\delta^{15}\text{N}_{\text{corrCO}_2} = \delta^{15}\text{N}_{\text{corr.lin}} - 0.00016 \cdot \delta_{44/28}$  ( $R^2 = 0.9998$ ). L'ordre de grandeur de la correction est de +0,03‰ pour nos échantillons de glace. Cette correction a toujours été stable jusqu'à présent pour une série de mesures.

$\delta_{44/28}$	$\delta^{15}\text{N}$
12	0.005
2261	0.343
4596	0.703
8889	1.3875

**Tableau 4**

*Evolution du  $\delta^{15}\text{N}$  du gaz standard en fonction de la quantité de masse 44 additionnelle (majoritairement du CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) mesurée dans la source du spectromètre de masse par interférences de masse.*

- O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> :

Le rapport de masses des espèces prédominantes a une influence non négligeable sur l'efficacité d'ionisation de la source du spectromètre. C'est ainsi que la mesure de  $\delta^{15}\text{N}$  du diazote dans l'air dépend du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. De la même façon qu'on réussit à corriger  $\delta^{15}\text{N}$  pour l'influence du CO<sub>2</sub> par une calibration préalable, on corrige  $\delta^{15}\text{N}$  du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> exprimé par  $\delta_{32/28} = ((M_{32}/M_{28})_{\text{SA}} / (M_{32}/M_{28})_{\text{ST}} - 1) \cdot 1000$ . Comme pour la correction due au CO<sub>2</sub>, on enrichit trois aliquotes de standard avec de l'oxygène commercial et on mesure  $\delta^{15}\text{N} = f(\delta_{32/28})$ . La relation est linéaire dans la gamme de mesures qui nous intéresse. Les mesures du tableau 5 donnent la relation  $\delta^{15}\text{N} = f(\delta_{32/28})$ . La correction est  $\delta^{15}\text{N}_{\text{corrO}_2} = \delta^{15}\text{N}_{\text{corr.lin}} + 0.00019 \cdot \delta_{32/28}$  ( $R^2 = 0.9998$ ). Dans les échantillons de glace, la correction est de l'ordre de -0,015‰.

$\delta^{32}/28$	$\delta^{15}\text{N}$
-1.2	0.003
480	-0.091
1155	-0.214
1370	-0.254

**Tableau 5**

*Evolution du  $\delta^{15}\text{N}$  du gaz standard en fonction de la quantité de masse 32 additionnelle (majoritairement du  $\text{O}_2^+$ ) mesurée dans la source du spectromètre de masse par interférences de masse.*

*-Calibration par rapport à l'air atmosphérique.*

Nos mesures s'expriment par rapport à un standard qui est l'air atmosphérique. Les mesures sont effectuées en routine en introduisant simultanément dans le spectromètre de masse un échantillon et un aliquote de standard (air atmosphérique sec prélevé en 1998 et conservé dans un bidon en inox pour azote et oxygène ; mélange commercial pour l'argon et le krypton). Pour parer à toute évolution possible de notre standard (micro-fuite, détentes successives), il est régulièrement calibré (au moins deux fois par semaine) par rapport à l'air atmosphérique actuel. L'air atmosphérique a une composition  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  constante à l'échelle de la dizaine d'années. Nos mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  seront donc exprimées finalement par rapport à l'air atmosphérique et non pas par rapport au standard conservé dans un bidon en inox même si pour  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , les valeurs du standard en bidon et de l'air atmosphérique sont très voisines.

Dans la pratique, pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ , 1 cc d'air atmosphérique STP est prélevé deux fois par semaine dans une ampoule en verre préalablement vidée. L'air est ensuite piégé dans un tube en inox par l'hélium liquide au travers d'un piège à eau (-100°C). La mesure de  $\delta^{15}\text{N} = ((M_{29}/M_{28})_{\text{air}} / (M_{29}/M_{28})_{\text{ST}} - 1) \cdot 1000$  est ensuite effectuée au spectromètre de masse et les diverses corrections citées plus haut appliquées. Au bout d'une série de mesures (1 à 2 mois), nous disposons de nombreuses valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'air atmosphérique par rapport à notre standard. En traçant ce  $\delta^{15}\text{N}$  en fonction du temps, il est possible de savoir si notre standard de mesure a évolué. Au cours des trois dernières années, aucune dérive n'a pu être notée au cours d'une série de mesures. Dans ce cas, nous prenons comme valeur du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{air/ST}}$  la moyenne de ces mesures,  $\delta^{15}\text{N} = 0.019 \pm 0.005\text{‰}$  (voir tableau 6). Finalement, pour nos différents échantillons, la valeur  $\delta^{15}\text{N}$  sera exprimée :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{échantillon}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{corr}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{air/ST}}$$

où  $\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}}$  prend en compte les corrections liées à la pente de linéarité, à la teneur en  $\text{CO}_2$  et au rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de l'échantillon.

date	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$
21-mai	-0.022	-0.047
21-mai	-0.017	-0.040
24-mai	-0.023	-0.048
30-mai	-0.014	-0.068
03-juin	-0.010	-0.054
11-juin	-0.010	-0.052
14-juin	-0.024	-0.055
18-juin	-0.013	-0.043
21-juin	-0.026	-0.032
25-juin	-0.029	-0.055
27-juin	-0.017	-0.033
01-juil	-0.025	-0.041
01-juil	-0.024	-0.057
04-juil	-0.014	-0.044
09-juil	-0.016	-0.040
moyenne	-0.019±0.005	-0.047±0.0097

**Tableau 6**

Valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  pour de l'air atmosphérique sec pendant une série de mesures.

## 2-Corrections et calibration pour la mesure de $\delta^{18}\text{O}$ .

### -Linéarité.

Une correction similaire à celle effectuée pour  $\delta^{15}\text{N}$  peut-être effectuée. Cependant, au cours des trois dernières années, les réglages effectués ont permis d'obtenir une excellente linéarité pour la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$  ce qui nous permet de nous affranchir de cette correction.

### -Interférences de masse :

La présence de  $\text{CO}_2$  dans la source du spectromètre de masse n'influe pas sur la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ . En revanche, le rapport des gaz  $\text{N}_2/\text{O}_2$  a une influence très notable. Avant chaque série de mesures et chaque semaine pendant les mesures, on mesure l'influence du rapport  $\text{N}_2/\text{O}_2$  ( $\delta_{28/32} = ((M_{28}/M_{32})_{\text{SA}} / (M_{28}/M_{32})_{\text{ST}} - 1) \cdot 1000$ ) sur le  $\delta^{18}\text{O}$  en enrichissant le standard de mesure avec 5, 10 et 15% de diazote commercial (voir tableau 7). La correction est alors :  $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{mes}} - 0.01069 \cdot \delta_{28/32}$  ( $R^2 = 0.9996$ ). Cette correction est toujours restée constante pendant une série de mesures.

La perte de gaz pour l'air piégé dans la glace entraîne un rapport  $\delta_{28/32}$  assez élevé pour nos échantillons (15 à 50‰). La correction associée est donc très importante et c'est la raison majeure qui limite notre précision analytique sur la mesure de  $\delta^{18}\text{O}$ .

enrichissement $\text{N}_2$	$\delta_{28/32}$	$\delta^{18}\text{O}$
0%	1.765	0.012
5%	63.1	0.632
10%	124.6	1.298
15%	188.5	2.004

**Tableau 7**

Evolution du  $\delta^{18}\text{O}$  du gaz standard en fonction de la quantité de masse 28 additionnelle (majoritairement du  $\text{N}_2^+$ ) mesurée dans la source du spectromètre de masse par interférences de masse.

*-Calibration par rapport à l'air atmosphérique.*

La calibration par rapport à l'air atmosphérique est effectuée à la suite de celle pour le  $\delta^{15}\text{N}$  sur le même échantillon d'air atmosphérique (tableau 6). Au final, les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  de nos échantillons sont exprimées par :

$\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{air/ST}}$  où  $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$  représente la valeur mesurée corrigée du rapport  $\text{N}_2/\text{O}_2$ .

*3-Correction et calibration pour la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$*

*-Linéarité.*

Une correction similaire à celle effectuée pour  $\delta^{15}\text{N}$  est effectuée. Le temps de mesure étant assez important pour la mesure précise de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , cette correction se révèle très importante et doit être vérifiée chaque semaine. Pour notre dernière série de mesures, la correction était :

$\delta^{40}\text{Ar}_{\text{corr.lin}} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{mesuré}} - 2 \cdot \Delta V$  avec  $\Delta V$  toujours inférieur à 0.01 V.

*-Interférences de masse.*

Lors de la préparation de l'échantillon, le getter adsorbe tous les gaz interférents ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,...). Cependant, pour avoir une pression suffisante dans les soufflets, du diazote commercial est ajouté dans un rapport 10/1 lors de la phase d'extraction. Ce rapport est contrôlé par la jauge baratron mais à cause d'erreurs d'arrondi, il ne peut pas être parfaitement précis ; Il subsiste donc une petite incertitude sur la teneur en  $\text{N}_2$  qui influe sur la mesure de  $\delta^{40}\text{Ar}$ . L'influence de  $\text{N}_2$  sur  $\delta^{40}\text{Ar}$  est prise en compte en estimant une correction tous les mois pendant la période de mesures. Comme pour les autres corrections dues aux masses d'interférence, un aliquote de standard est enrichi en diazote et cet aliquote enrichi est mesuré par rapport au standard. Typiquement la correction est de l'ordre  $\delta^{40}\text{Ar}_{\text{corrN}_2} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{corr.lin}} + 0.0009 \cdot \delta_{28/40}$  ( $R^2=0.9995$ ). Avec une teneur typique  $\delta_{28/40} = ((M_{28}/M_{40})_{\text{SA}} / (M_{28}/M_{40})_{\text{ST}} - 1) \cdot 1000$  de  $\pm 3\%$  dans les échantillons d'air analysés.

*-Calibration par rapport à l'air atmosphérique.*

La calibration par rapport à l'air atmosphérique est effectuée deux fois par semaine. 4cc d'air atmosphérique STP sont prélevés dans une ampoule en verre préalablement vidée. L'air est piégé dans l'hélium liquide à travers un piège à eau et ensuite exposé au getter pour éliminer les gaz interférents. Finalement on ajoute du  $\text{N}_2$  dans un rapport 10/1 et le  $\delta^{40}\text{Ar}$  de l'air atmosphérique est mesuré par rapport au standard de mesure. La calibration pour la mesure du  $\delta_{\text{Kr/Ar}}$  est effectuée sur le même gaz.

**References :**

Battle, M., M. Bender, T. Sowers, P.P. Tans, J.H. Butler, J.W. Elkins, J.T. Ellis, T. Conway, N. Zhang, P. Lang, and A.D. Clarke, Atmospheric gas concentration over the past century measured in air from firn at the South Pole, *Nature*, 383, 231-235, 1996.

Bender, M., T. Sowers, and L.D. Labeyrie, The Dole effect and its variation during the last 130,000 years as measured in the Vostok core, *Glob. Biog. Cycles*, 8 (3), 363-376, 1994.

Bender, M., T. Sowers, and V. Lipenkov, On the concentrations of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  and Ar in trapped gases from ice cores, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D9), 18,651-18,660, 1995.

Caillon, N., J. Severinghaus, J.M. Barnola, J. Chappellaz, J. Jouzel, and F. Parrenin, Estimation of temperature change and gas age - ice age difference, 108 Kyr BP, at Vostok, Antarctica, *J.Geophys.Res.*, 106 (D23), 31,893-31,901, 2001a.

Caillon, N., J. Severinghaus, J. Chappellaz, J. Jouzel, and V. Masson-Delmotte, Impact of refrigeration temperature history on d15N of air bubbles trapped in polar ice samples, *Notes des Activités instrumentales IPSL* (14), 2001b.

Caillon, N., J.P. Severinghaus, J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Kang, and V.Y. Lipenkov, Timing of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Antarctic Temperature Changes Across Termination III, *Science*, 299, 1728-1731, 2003.

Chappellaz, J., E. Brook, T. Blunier, and B. Malaizé, CH<sub>4</sub> and d<sup>18</sup>O of O<sub>2</sub> records from Greenland ice : A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and the Greenland Ice Sheet Project 2 ice-cores, *J.Geophys.Res.*, 102 (C12), 26547-26557, 1997.

Cuffey, K.M., and F. Vimeux, Covariation of carbon dioxide and temperature from the Vostok ice core after deuterium-excess correction, *Nature*, 412 (2 august 2001), 523-527, 2001.

Dahl-Jensen, D., K. Mosegaard, G.D. Gunderstrup, G.D. Clow, S.J. Johnsen, A.W. Hansen, and N. Balling, Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *science*, 282, 268-271, 1998.

Dansgaard, W., S.J. Johnsen, H.B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N.S. Gunderstrup, C.U. Hammer, J.P. Steffensen, A. Sveinbjörnsdottir, J. Jouzel, and G. Bond, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record., *Nature*, 364, 218-220, 1993.

Goujon, C., J.-M. Barnola, and C. Ritz, Modeling the densification of polar firn including heat diffusion : Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites., *J. Geophys. Res.*, in press, 2003.

Grachev, A.M., and J.P. Severinghaus, Determining the Thermal Diffusion Factor for <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar in Air to Aid Paleoreconstruction of Abrupt Climate Change, *The Journal of Physical Chemistry*, 107 (A2003), 4636-4642, 2003a.

Grachev, A.M., and J.P. Severinghaus, Laboratory determination of thermal diffusion constants for <sup>29</sup>N<sub>2</sub>/<sup>28</sup>N<sub>2</sub> in air at temperature from -60 to 0°C for reconstruction of magnitudes of abrupt climatic changes using the ice core fossil-air paleothermometer, *Geochimica et cosmochimica acta*, 67 (3), 2003b.

Hoffmann, G., J. Jouzel, and S. Johnsen, Deuterium excess records from central Greenland over the last millenium : Hints of a North Atlantic signal during the Little Ice Age, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D13), 14.256-14.274, 2001.

Krinner, G., C. Genthon, and J. Jouzel, GCM analysis of local influences on ice core signals, *Geophys. Res. Lett.*, 24 (22), 2825-2828, 1997.

Landais, A., J. Chappellaz, M.J. Delmotte, J. Jouzel, T. Blunier, C. Bourg, C. Caillon, S. Cherrier, B. Malaizé, V. Masson-Delmotte, D. Raynaud, J. Schwander, and J.P. Steffensen, A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core, *J. Geophys. Res.*, 108, in press, 2003a.

Landais, A., J.M. Barnola, C. Goujon, J. Jouzel, C. Caillon, J. Chappellaz, and S. Johnsen, Quantification of surface temperature changes during rapid climatic events 18-20 from air isotopic measurements in NorthGRIP ice and precise phasing with CH<sub>4</sub> variations, in *EGS-AGU*, edited by EOS, Nice, 2003b.

Lang, C., M. Leuenberger, J. Schwander, and S. Johnsen, 16°C rapid temperature variation in central Greenland 70,000 years ago, *Science*, 286 (5441), 934-937, 1999.

Leuenberger, M., C. Lang, and J. Schwander, Delta<sup>15</sup>N measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences: A case study for the 8200 B.P. event on GRIP ice, *J. Geophys. Res.*, 104 (D18), 22,163-22,170, 1999.

Malaizé, B., Analyse isotopique de l'oxygène de l'air piégé dans les glaces de l'Antarctique et du Groenland : Corrélation inter-hémisphérique et Effet Dole, thèse de doctorat thesis, Paris 6, 1998.

Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429-436, 1999.

Schwander, J., T. Sowers, J.M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, and B. Malaizé, Age scale of the air in the summit ice: implication for glacial-interglacial temperature change, *Journal of geophysical research*, 102 (D16), 19,483-19,493, 1997.

Severinghaus, J., T. Sowers, E. Brook, R. Alley, and M. Bender, Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice., *Nature*, 391, 141-146, 1998.

Severinghaus, J.P., and J. Brook, Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286 (5441), 930-934, 1999.

Severinghaus, J.P., A. Grachev, and M. Battle, Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2, Paper number 2000GC000146, 2001.

Severinghaus, J.P., A. Gratchev, B. Luz, and N. Caillon, A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with application to past firn



thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (3), 325-343, 2003.

Sowers, T., M. Bender, D. Raynaud, Y.S. Korotkevich, and J. Orchado, The  $d^{18}O$  of atmospheric  $O_2$  from air inclusions in the Vostok ice core : timing of  $CO_2$  and ice volume change during the penultimate deglaciation, *Paleoceanog.*, 6 (6), 669-696, 1991.

Sowers, T.A., M.L. Bender, and D. Raynaud, Elemental and isotopic composition of occluded  $O_2$  and  $N_2$  in polar ice, *J.Geophys.Res.*, 94 (D4), 5137-5150, 1989.

Staudacher, T., and C.J. and Allegre, Terrestrial xenology, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60, 389-406, 1982.

Stenni, B., V. Masson-Delmotte, S. Johnsen, J. Jouzel, A. Longinelli, E. Monnin, R. R., and E. Selmo, An oceanic cold reversal during the last deglaciation, *science*, 293, 2074-2077, 2001.

Uchida, T., and T. Hondoh, Laboratory studies on air-hydrate crystals, in *Physics of Ice Core Records*, edited by T. Hondoh, pp. 423-457, Hokkaido University Press, Sapporo, 2000.

Vimeux, F., K.M. Cuffey, and J. Jouzel, New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction, *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 829-843, 2002.

## Notes des Activités Instrumentales

Contact : **Jean Jouzel**, Directeur de l'IPSL

<p><b>Présentation de l'IPSL :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL) est une fédération de recherche qui regroupe six laboratoires en région francilienne (CETP, LBCM, LSCE, LMD, LODYC, SA).</li> <li>• L'IPSL est sous la tutelle conjointe du Centre National de la Recherche Scientifique, des Universités Pierre et Marie Curie et Versailles Saint-Quentin, du Commissariat à l'Energie Atomique, de l'Institut de Recherche pour le Développement, de l'Ecole Normale Supérieure et de l'Ecole Polytechnique.</li> <li>• L'IPSL remplit une triple mission de recherche, d'enseignement et de service d'observation. L'étude des différentes composantes de l'environnement terrestre (océan, atmosphère, biosphère, cryosphère, surfaces continentales) constitue l'objectif central de recherche de l'IPSL. Cette étude va de l'échelle locale à l'échelle globale, elle concerne l'évolution passée et future de la planète Terre, l'étude de l'environnement ionisé de la Terre et celle des environnements planétaires. Elle se fonde sur une approche incluant développements expérimentaux, observation et modélisation.</li> <li>• L'IPSL et ses laboratoires sont rattachés aux Ecoles Doctorales "Sciences de l'Environnement" et "Astrophysique" d'Ile-de-France.</li> </ul>	<p><i>IPSL overview :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>The Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL) is a federative research institute that gathers six laboratories in the Paris area (CETP, LBCM, LSCE, LMD, LODYC, SA).</i></li> <li>• <i>IPSL is under the joint tutorship of CNRS (France's major basic-research organization), CEA (France's atomic energy research center), IRD (France's cooperative research and development agency) and France's four leading institutions of higher learning in the sciences : University Pierre et Marie Curie, University Versailles Saint-Quentin, Ecole Normale Supérieure and Ecole Polytechnique.</i></li> <li>• <i>The missions of IPSL include research, teaching and scientific monitoring. The research programmes conducted within the Institute include the study of the main components of the Earth's environment from the local to the global scale (ocean, atmosphere, biosphere, cryosphere, continental surfaces). These research concern the past and future evolution of the planet Earth, the study of the ionised environment of the Earth and of planetary atmospheres in the solar system. These scientific activities are based on experimental developments, observation and modelling.</i></li> <li>• <i>The Institut Pierre-Simon Laplace and its laboratories are part of the Graduate Schools "Environmental Sciences" and "Astrophysics" of Ile-de-France.</i></li> </ul>
<p>IPSL - UPMC Case 102 4, Place Jussieu 75252 Paris Cedex 05 - France</p>	<p>IPSL - UVSQ 23, rue du Refuge 78035 Versailles - France</p>

<http://www.ipsl.jussieu.fr>

<p><b>Laboratoires :</b></p>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Centre d'Etudes des Environnements Terrestre et Planétaires [CETP]</li> <li>• Laboratoire de Biochimie et Chimie Marines [LBCM]</li> <li>• Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement [LSCE]</li> <li>• Laboratoire de Météorologie Dynamique [LMD]</li> <li>• Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie [LODYC]</li> <li>• Service d'Aéronomie [SA]</li> </ul>	<p><a href="http://www.cetp.ipsl.fr">http://www.cetp.ipsl.fr</a></p> <p><a href="http://www-lsce cea.fr">http://www-lsce cea.fr</a></p> <p><a href="http://www.lmd.jussieu.fr">http://www.lmd.jussieu.fr</a></p> <p><a href="http://www.lodyc.jussieu.fr">http://www.lodyc.jussieu.fr</a></p> <p><a href="http://www.aero.jussieu.fr">http://www.aero.jussieu.fr</a></p>



# Extending The Ice Core Record Beyond Half A Million Years

## The EPICA Dome C 2001-02 science and drilling teams.

Corresponding Author: Eric Wolff, British Antarctic Survey High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, England; E-mail: ewwo@bas.ac.uk

Ice cores have been a crucial source of information about past changes in the climate and atmosphere. The Vostok ice core from Antarctica has provided key global change data sets extending 400,000 years in the past [Petit *et al.*, 1999], while Japanese scientists drilling at Dome Fuji have obtained records extending to 330,000 years. Now, a new core being drilled by a consortium of European laboratories has surpassed these ages, and looks like its extending the ice core record several hundred thousand years into the past.

Ice cores are unique: of all the paleo-records, they have the most direct linkage with the atmosphere. At some sites, the time resolution is sufficient to study extremely fast climate changes; and they have information about many forcing factors for climate (including greenhouse gas concentrations) displayed in the same cores as the resulting climate changes.

Ice cores have already played a central role in informing the debate about global change, providing the only direct evidence of historical changes in greenhouse gas concentrations, the clearest evidence of past linkage between greenhouse gases and climate, and the first indication that very rapid climate changes (linked to changes in thermohaline circulation) occurred in recent Earth history

Both European and U.S. ice core scientists scored major successes with the completion of cores to bedrock in central Greenland in the early 1990s (the Greenland Ice Core Project (GRIP), and the Greenland Ice Sheet Project Two (GISP2)) [Hammer *et al.*, 1997]. To follow this up, the next challenge was to produce a series of equally definitive records from Antarctica. The European team turned their eyes to central Antarctica, and formed the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA). This is a consortium of laboratories from 10 European nations, under the auspices of the European Science Foundation (ESF), and funded by the European Union (EU) and national organizations.

EPICA aims to drill two cores to bedrock, one at Concordia Station, Dome C (75°06'S, 123°24'E), the other at Kohnen Station in Dronning Maud Land (DML) (75°00'S, 00°04'E). The Dome C drilling aims to retrieve a record covering a time period that is as long as possible, while the DML drilling aims to retrieve a high-resolution record of one complete

glacial-interglacial cycle at a site facing the Atlantic Ocean.

The DML drilling made a successful start during the 2001-2002 austral summer, completing the drill installation, and penetrating to a depth of 450.94 m, which means the core has reached early Holocene ice. At Dome C, this was a major year of drilling, with the drill reaching 2864 m below the surface, just 400 m above the estimated depth of bedrock. This article describes the work at Dome C during the past season.

## Constructing Antarctica's Third Inland Permanent Station

Dome C is a remarkable location, over 1000 km from the coastal stations that supply it, with a mean annual temperature of below -50°C and an annual snowfall of just 3 cm water equivalent per year. The arriving visitor is struck first by the thin air (at an altitude of 3233 m above sea level); and then, by the temperature, which only rarely rises above -20°C at midsummer; and finally, by the generally light winds and clear weather - a corollary to the low snowfall rate.

The summer camp at Dome C (Figure 1) is a collection of buildings housing up to 50 ( people for 10-12 weeks each summer. It forms a surprisingly cozy "international village", supplied by Twin Otter aircraft originating from the Italian Terra Nova Bay coastal station, and by tractor trains that make three



Fig. 1 An overview of the Dome C summer camp.

round trips each year. The latter carry heavy equipment from the French Dumont d'Urville station, 1100 km away. Some of the summer personnel are engaged in constructing a new year-round station, Concordia, that will be operated by French and Italian Antarctic organizations as only the third inland Antarctic permanent station (after the U.S. Amundsen-Scott station at South Pole, and the Russian Vostok station).

EPICA activities are located in a large drilling tent, and two laboratories. During 2001-2002, 8 drillers and 14 scientists, of seven different nationalities, occupied these facilities. A first EPICA drilling at Dome C had foundered when the drill became stuck at 788 m in 1999, but the team at the site in summer 2000-2001 had successfully drilled to a depth of 1458.19 m. As the science team that year was limited to 3 people, only preliminary measurements were made on the ice, which was left on site. There was therefore a considerable buffer of ice awaiting the 2001-2002 science team when they arrived.

### **Mechanics of Ice Core Drilling**

The EPICA electro-mechanical ice drill is a system that has evolved from a family of equipment used in Greenland and Antarctica over 20 years or more. It produces 98-mm-diameter cores, generally in unbroken lengths of just over 3 m for each run. A typical cycle takes 90 minutes. Most of the time is spent lowering the drill down the hole to the drilling depth, and raising it again. In the middle are the tense few minutes when the drill is cutting new core, and the drillers are monitoring the cutting parameters supplied by the electronics package to ensure that the drill is cutting in a normal manner. The hole is kept open by balancing the pressure of the flowing ice by filling it with a suitable drill fluid.

The drilling team worked round the clock in shifts for most of the season (Figure 2) and by the end, they had reached way beyond their target for the season, to 2864.19 m (as measured by the core processors). That means that there is less than 400 m left to reach bedrock. The remaining drilling is unlikely to be straight-forward; the ice near the surface has a temperature close to the mean annual temperature of Dome C air, but warms as it approaches the bed toward temperatures uncomfortably close to the pressure melting temperature. Drilling next season will therefore have to be carried out with great care, and new designs of cutting head to cope with the warm ice are currently being tested.

Once the new length of ice has been retrieved, it is cleaned of fluid, and added to the buffer of core awaiting attention from the team of core processing scientists. The well-insulated, 40-m-long science

shelter is maintained at a temperature of -20°C: this is an excellent temperature for maintaining the cores, but a challenging environment for the scientists! Once the core has been physically measured and marked, its electrical properties are measured in the dielectric profiler (DEP). It then passes through a series of bandsaws that dissect the cross-section into pieces for different measurements and laboratories. A qualification in cold-temperature carpentry would be an excellent preparation for a season in the EPICA science shelter!



*Fig. 2. The EPICA Dome C drilling team shows off the core from the 2000-m depth.*

### **Analyzing the Cores**

A first sliver of ice is cut into samples that are mounted on glass slides so that thin sections can be made and photographed in a second, smaller shelter. This reveals the changes in crystal size and orientation. A second part of the core is sliced into 11-cm lengths that are packed for analysis of oxygen isotopes and deuterium of the ice; this is the proxy used by ice core scientists to estimate the past temperature. A further piece is used for chemical analysis of the ice in the field (described below). Another electrical conductivity measurement (ECM) is made on the cut core, and the remaining parts are sectioned for return to Europe for analysis of gases (such as CO<sub>2</sub>), dust, mechanical properties, and a host of other measurements. Finally, at least a quarter of every core is carefully packed in plastic bags in boxes that are stored in a snow cave at Dome C - the one place where the cold temperatures ensure that our archive will be safe from freezer failures!

The chemical analysis of the ice is partly carried out in the field. A square section strip of ice is mounted on a hot plate, and the melt from the inner, clean part of the core is sucked into a warm laboratory (+20°C), where it is analyzed for liquid electrical conductivity, dust content, hydrogen peroxide, formaldehyde, and a wide range of

inorganic ions (sodium, calcium, ammonium, nitrate, chloride, sulfate) in a continuous flow analysis system [Röthlisberger *et al.*, 2000], and a fast ion-chromatography system [Udisti *et al.*, 2000].

The scientific team also exceeded all expectations, processing the core from 770 m to 2200 m depth. The data and samples from this processing are now distributed in laboratories around Europe. The deepest ice drilled last season remains in the core buffer at Dome C, and will be processed during the austral summer 2002-2003. On this part of the core, only the DEP measurement was made in the field (Figure 3). Although DEP conductivity responds to a variety of ions [Wolff *et al.*, 1997] under the conditions at Dome C, it is essentially measuring the acidity of the ice. In Antarctica, this does not vary in a simple way with climate, so it is difficult from the DEP data alone to assign climatic periods to the ice, and therefore, to estimate the age of the ice. However, the signal from marine isotope stage (MIS) 5E is seen very clearly at around 1570-1730 m depth. The shape of this signal is very similar to that seen in the same period in the ECM record from the Vostok core [Petit *et al.*, 1997], and the depth is close to that predicted from the glaciological age model used to date the upper sections of the ice.

It then appears as if each glacial cycle is characterized by a generally upward trending ramp through the glacial period (with a lot of structure superimposed), culminating in a high (acidic), square-shaped, interglacial episode. If this is true, then we can assign the previous interglacials as indicated in Figure 3.

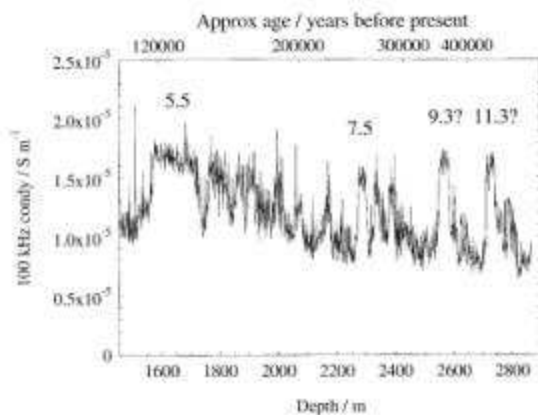


Fig. 3. Conductivity at 100kHz (as measured by DEP) of ice from the EPICA Dome C ice core. Only the lower half of the core is shown; the upper 1500 m contains the most recent glacial cycle. Data have been averaged to 1-m intervals. The ages at the top are estimates based on a glaciological flow model as discussed in the article; the ice thins with depth, so that the time scale is increasingly compressed toward the base of the ice sheet.

The first analyses for deuterium (G. Dreyfus and J. Jouzel, personal communication, 2002) of the ice to 2200 m depth (which can be matched to Vostok core data) confirm our assessment to that depth. Glaciological models (F. Parrenin, personal communication, 2002) for the age-depth relationship, in which the date for MIS 5E is fixed, also support our assignments, and will not allow any other reasonable solution. The ages implied by these models are shown on the top of Figure 3.

Assuming that our tentative dating is confirmed by future data, then the ice at the current drill depth (2864 m) is 530,000 years old. The useable Vostok record extends to the middle of MIS 11 (below that, the meteoric ice containing a climatic record gives way to refrozen ice from the underlying lake [Jouzel *et al.*, 1999]). The EPICA Dome C core is therefore already the oldest sequence of ice brought to the surface, and should include a detailed record for all of the important stage 11.

But there is still 400 m of ice to drill. If the models are correct, and if the chronological record is undisturbed nearer to the bed, then we can expect to reach ice 800,000 years old 200 m above the bed. At this age, we will have passed through the Brunhes-Matuyama magnetic reversal, and the dominant 100,000-year astronomical cycles will yield to 41,000-year cycles. An ice core record through this transition should yield insight into the response of the carbon cycle to the shorter periods and the causes of the change.

This month, a new team of 17 drillers and scientists will set out for Dome C, via Christchurch (New Zealand) and Terra Nova Bay. They will drill as close to the bedrock as they feel is safe with the current drill head and the warmer temperatures, and will process the ice already drilled and the new material from this season. Meanwhile, the analyses from the existing ice will be continued in Europe, and we should see the first record of greenhouse gases, climate and atmospheric chemistry from stages 11 and 12 emerging in the next 18 months.

#### Acknowledgments

The science team was Eric Wolff, Matthias Bigler, Emiliano Castellano, Barbara Delmonte, Jacqueline Fluckiger, Gerhard Krinner, Fabrice Lambert, Amaelle Landais, Angela Marinoni, Alessio Migliori, Mart Nyman, Ivan Scharmeli, Mirko Severi, and Gregory Teste. The drilling team was Laurent Augustin, Maurizio Armeni, Fabrizio Frascati, Niels Kjaer, Alexander Krasiliev, Eric Lefebvre, Alain Manouvrier, and Severio Panichi. This work is a contribution to the "European Project for Ice Coring in Antarctica" (EPICA), a joint ESF (European Science Foundation)/EU scientific program, funded

by the European Commission and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland, and the United Kingdom. This is EPICA publication no.51.

#### **References**

Hammer, C, P.A. Mayewski, D. Peel, and M. Stuiver, Greenland Summit ice cores-Preface, *J Geophys Res.*, 102 (C12), 26315-26316,1997.

Jouzel, J., et al., More than 200 meters of fake ice above subglacial Lake Vostok, Antarctica, *Science*, 286, 2138-2141,1999.

Petit, J. R., et al., Four climate cycles in Vostok ice core, *Nature*, 387, 359, 1997.

Petit, J. R., et al , Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429-436, 1999.

Rothsberger, R., M. Bigler, M. Hutterli, S. Sommer, B Stauffer, H. G. Junghans, and D. Wagenbach, Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores, *Environmental Science and Technology*, 34, 338-342, 2000.

Udisti, R., S. Becagli, E. Castellano, R. Mulvaney J. Schwander, S. Torcini, and E. Wolff, Holocene electrical and chemical measurements from the EPICA-Dome C ice core, *Annals of Glaciology*, 30, 20-26, 2000.

Wolff, E. W., W. D. Miners, J. C. Moore, and J. G. Paren, Factors controlling the electrical conductivity of ice from the polar regions-a summary, *J Phys. Chem*, 101 (32), 6090-6094, 1997



# High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period

North Greenland Ice Core Project members\*

\*A full list of authors appears at the end of this paper

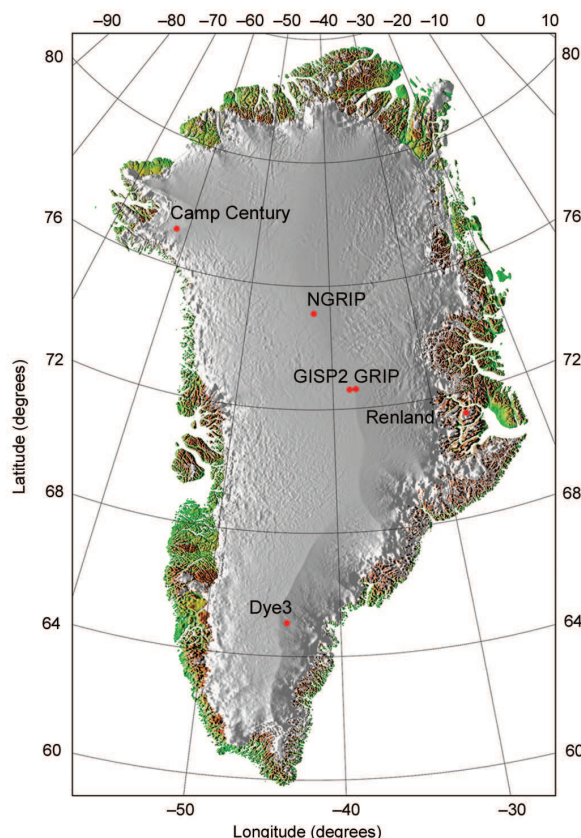
Two deep ice cores from central Greenland, drilled in the 1990s, have played a key role in climate reconstructions of the Northern Hemisphere, but the oldest sections of the cores were disturbed in chronology owing to ice folding near the bedrock. Here we present an undisturbed climate record from a North Greenland ice core, which extends back to 123,000 years before the present, within the last interglacial period. The oxygen isotopes in the ice imply that climate was stable during the last interglacial period, with temperatures 5 °C warmer than today. We find unexpectedly large temperature differences between our new record from northern Greenland and the undisturbed sections of the cores from central Greenland, suggesting that the extent of ice in the Northern Hemisphere modulated the latitudinal temperature gradients in Greenland. This record shows a slow decline in temperatures that marked the initiation of the last glacial period. Our record reveals a hitherto unrecognized warm period initiated by an abrupt climate warming about 115,000 years ago, before glacial conditions were fully developed. This event does not appear to have an immediate Antarctic counterpart, suggesting that the climate see-saw between the hemispheres (which dominated the last glacial period) was not operating at this time.

The two deep ice cores drilled at the beginning of the 1990s in central Greenland (GRIP<sup>1–3</sup> and GISP2<sup>4,5</sup>, respectively 3,027 m and 3,053 m long) have played a key role in documenting rapid climate changes during the last glacial period. However, it quickly became clear that the bottom 10% of at least one (and most probably both) of these ice cores<sup>4,6–9</sup> was disturbed owing to ice folding close to the bedrock. The Central Greenland ice core records are fully reliable climate archives back to 105,000 years before present (105 kyr BP), but the disturbances mean that no reliable Northern Hemisphere ice core record of the previous interglacial (the Eemian climatic period) was known to exist in the Northern Hemisphere.

This situation motivated the search for a new drilling site where undisturbed ice from the last interglacial period<sup>10</sup>, and even from the previous glacial period, would be accessible<sup>11</sup>. The North Greenland Ice Core Project (NGRIP) site, located at 75.10 °N and 42.32 °W with an elevation of 2,917 m and an ice thickness of 3,085 m (Fig. 1), was selected on the basis of three criteria that, when satisfied together, should produce dateable ice older than that found in central Greenland: a position on a ridge to reduce deformation by ice flow, flat bedrock, and a lower precipitation rate. The present accumulation rate is 0.19 m ice equivalent yr<sup>-1</sup>, the annual mean temperature is -31.5 °C, and the ice near the base originates 50 km upstream of the ice ridge in the direction of Summit<sup>12</sup>. The NGRIP drilling started in 1996, and bedrock was reached in July 2003.

## Dating of the NGRIP climate record

The climate record of the oxygen isotopic composition of the ice ( $\delta^{18}\text{O}$ ) from the NGRIP ice core is shown in Fig. 2 (and is available as Supplementary Information). In cold glaciers where the basal ice temperature is below freezing, the annual ice layers typically thin towards zero thickness close to bedrock, and flow induced disturbances can limit the usefulness of the deepest part of ice cores<sup>13</sup>. In contrast, at NGRIP high rates of basal ice melting, estimated to be 7 mm yr<sup>-1</sup> (refs 12, 14), remove the bottom layers, greatly restricting the thinning of the layers and the possibility of ice disturbances. Whereas the present-day accumulation is 15% lower at NGRIP than at GRIP, NGRIP annual layer thicknesses at 105 kyr BP (depth 2,900 m) are of the order of 1.1 cm, twice that of GRIP ice of this age.



**Figure 1** Map of Greenland, showing the locations of the deep ice core drilling sites. The sites GRIP (72.5 °N, 37.3 °W), GISP2 (72.5 °N, 38.3 °W), NGRIP (75.1 °N, 42.3 °W), Camp Century (77.2 °N, 61.1 °W), Dye3 (65.2 °N, 43.8 °W) and Renland (71.3 °N, 26.7 °W) are marked. The Greenland map was provided by S. Ekholm, Danish Cadastre.



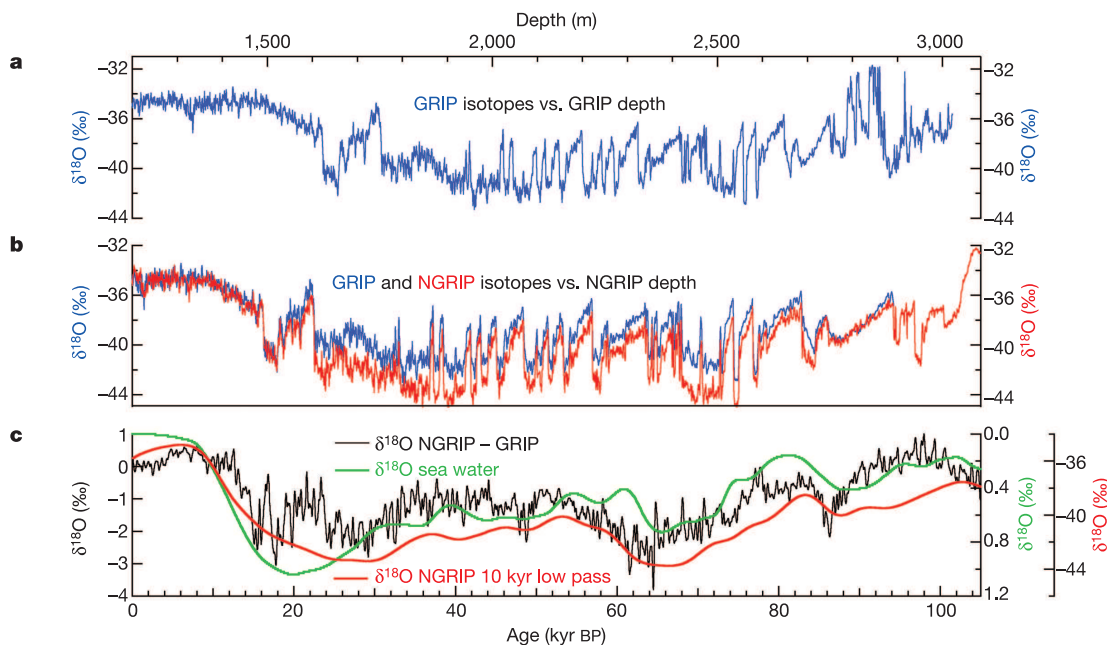
The NGRIP isotopic record covers the Holocene, the entire last glacial period, and part of the Eemian period. The 24 abrupt and climatic warm Dansgaard–Oeschger (DO) events, or Greenland interstadials (GIS), initially numbered in the GRIP record<sup>1,2</sup> are very clearly identified (Fig. 2a, b), as are the climatic cold Greenland stadials (GS) that follow the DO events. The NGRIP core has been cross-dated to the GRIP core ss09sea chronology<sup>15</sup> down to 105 kyr BP using the high-resolution ice isotope profiles and volcanic events found in the ECM and DEP records<sup>5,16</sup>. Older ice is cross-dated to the Antarctic Vostok ice core records by using concentrations of methane and  $\delta^{18}\text{O}$  of the entrapped air<sup>9,17–22</sup>. To determine if deep ice folding is a problem at NGRIP, we concentrate on the period corresponding to the marine isotope stage (MIS) 5d/5c transition dated around 105 kyr BP at Vostok (GT4 timescale). From methane and  $\delta^{15}\text{N}$  air measurements, we confirm that this transition is the counterpart of the Northern Hemisphere stadial 25<sup>18,21,23</sup> that ends with the abrupt onset of DO 24 at the NGRIP depth of 2,940 m (Fig. 3). At this depth, methane concentrations in air exhibit a rapid increase from 450 to 650 p.p.b.v., a shift which is also observed in the Vostok data<sup>24</sup> (Fig. 3), and the  $\delta^{15}\text{N}$  air signal, measured with a resolution of better than 100 yr, shows a rapid increase typical of DO events, resulting from thermal and gravitational fractionation processes. The increase in  $\delta^{15}\text{N}$  and in methane concentration over the warming of DO 24 are both located 7 m deeper in the ice core than the corresponding  $\delta^{18}\text{O}$  transition<sup>25–27</sup> (Fig. 3). This reflects the typical depth shift, or gas-age/ice-age difference, expected with normal firnification processes and later thinning through ice flow<sup>28</sup>. This supports our contention that the bottom ice is undisturbed by folding or ice mixing. We note that similar investigations on the GRIP core have confirmed that this record is indeed disturbed at the time of the 5d/5c transition<sup>7,18</sup>, as in that core the isotope and gas transitions are located at the same depth.

Below DO 19 the NGRIP record is compared to the planktonic oxygen isotope record from marine core MD95-2045 drilled on the

Iberian margin<sup>29</sup> (Fig. 4). On the basis of strong similarities between these two records and ice modelling as well as  $\delta^{18}\text{O}$  air measurements on the deepest parts of the core compared with Vostok, the basal part of the NGRIP record is dated to 123 kyr BP. Owing to the basal melting, the annual layer thickness of the ice from 2,700 to 3,085 m (90 to 123 kyr BP) thins much less than in the case of no melting, further making dating straightforward. At these depths, the depth scale is almost linearly proportional to time. Thus, we feel confident in interpreting the ice isotopic record at NGRIP as the first Northern Hemisphere ice core record of a highly detailed, undisturbed climate record of the late Eemian and the inception of the last glacial period.

### Climate record of the late Eemian period

We first examine the implications arising from the relatively high (warm) and stable Eemian ice isotopic values found in the bottom 85 m of the ice core. As noted above, the annual layers are unusually thick, 1.0 to 1.6 cm, through this period of glacial interception and the latter part of the Eemian period, allowing a very detailed look at this key climatic period. The maximum isotopic value of  $-32\text{‰}$  found for the Eemian in the NGRIP core corresponds to the highest values found in the GRIP and GISP2 ice cores. Although these other cores have disturbed chronologies for ice older than 105 kyr BP, they do contain Eemian age ice<sup>15,18</sup>, and the maximum isotopic values can be assumed to represent the warmest Eemian climate<sup>30</sup>. Because both the present interglacial isotopic values ( $-35\text{‰}$ ) and the Eemian values are similar in the GRIP, GISP2, and NGRIP ice, we infer that the ice from the bottom of the NGRIP core has sampled the warmest part of Eemian climate. This maximum isotopic value is 3‰ higher than the present value, and if attributed solely to temperature, implies at least a 5 K warmer temperature in the Eemian than at present<sup>30–33</sup>. It is notable that the 3‰ isotopic value difference between the present and the Eemian period seen at NGRIP, GRIP and GISP2 is also found in northern Greenland ice



**Figure 2** The NGRIP stable oxygen isotopic record compared to the GRIP record. **a**, The GRIP oxygen isotopic profile (blue) with respect to depth at GRIP. Isotopic values ( $\delta^{18}\text{O}$ ) are expressed in ‰ with respect to Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). The measurements have been performed on 55 cm samples with an accuracy of  $\pm 0.1\text{‰}$ . **b**, The NGRIP oxygen isotopic profile (red) with respect to depth at NGRIP. For comparison,

the GRIP record (blue) has been plotted on the NGRIP depth scale using the rapid transitions as tie points. **c**, The difference between the NGRIP and GRIP oxygen isotopic profiles plotted above on the GRIP2001/ss09sea timescale<sup>15</sup> in 50 yr resolution (black). The record is compared to a record representing sea level changes<sup>39</sup> (green) and a 10-kyr smoothed oxygen isotope profile from NGRIP (red).

cores nearer the coast, such as Camp Century (77.2 °N, 61.1 °W) in the west<sup>15</sup>, and Renland (71.3 °N, 26.7 °W) in the east<sup>15</sup>. We conclude that the relative elevation differences during the Eemian in northern Greenland are thus not large, and further, as the Renland ice cap only is 325 m thick and cannot change elevation by more than 100 m, the absolute elevation changes between the Eemian and the present can only be of the order of 100 m. In contrast, the Dye3 ice core in south Greenland (65.2 °N, 43.8 °W) has an isotope difference of 5‰ (ref. 15), suggesting as much as 500 m lower elevation there. The Eemian isotopic values reported here paint a picture of an Eemian ice sheet with northern and central ice thicknesses similar to the present, while the south Greenland ice thickness is substantially reduced. This provides a valuable constraint for both future glaciological models of the Greenland Eemian ice sheet as well as models of sea level changes<sup>30,34–36</sup>.

### Climate record of the glacial inception

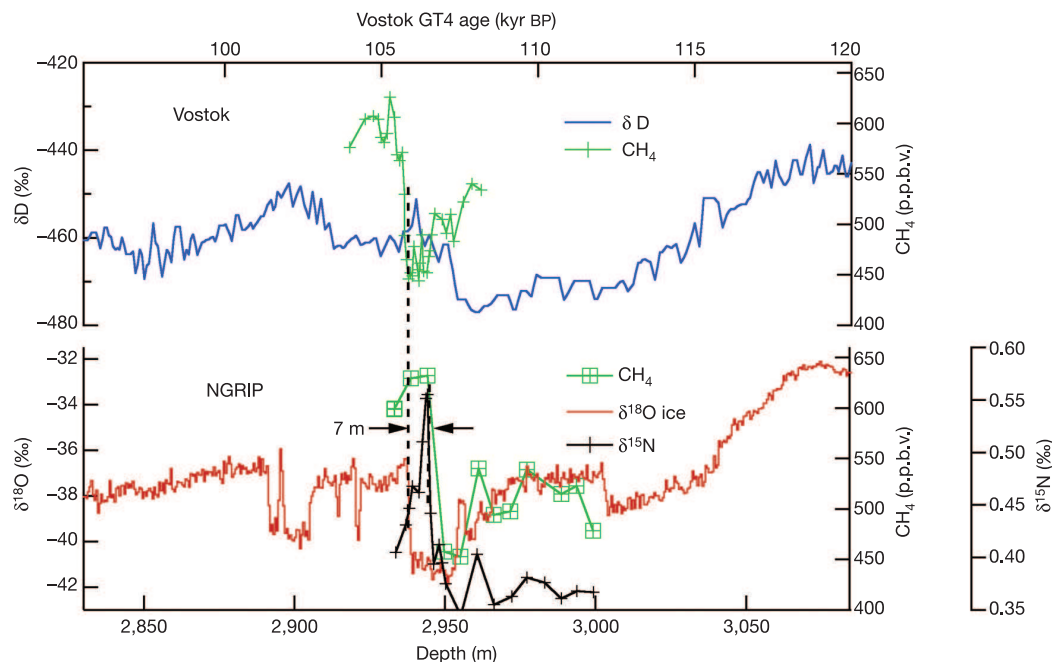
This high resolution NGRIP record reveals a slow decline in temperatures from the warm Eemian isotopic values to cooler, intermediate values over 7,000 yr from 122 to 115 kyr BP. The end of the last interglacial thus does not appear to have started with an abrupt climate change, but with a long and gradual deterioration of climate. Before full glacial values are reached, however, the record does reveal an abrupt cooling, with a first  $\delta^{18}\text{O}$  decrease at about 119 kyr BP, followed by relatively stable depleted  $\delta^{18}\text{O}$  levels, which we name here the Greenland stadial 26. The stadial is followed by an abrupt increase at  $\sim 115$  kyr BP, the onset of DO 25<sup>37</sup> (Fig. 4). NGRIP is the first ice core climate record to so clearly resolve these rapid and large fluctuations in climate right at the beginning of the full glacial period. It is remarkable how well the features of the record compare with the marine planktonic isotope record from the margin of the Iberian coast, a proxy for the sea surface temperatures here. The features are thus believed to be large-scale features typical of the North Atlantic region<sup>38</sup>. It is significant that DO 25, while weak

(with an amplitude 25% of the following DO events), was similar in character to the following DO events, although it occurred at the time when the ice caps were first building up. Thus it seems difficult to call on melting ice or other large freshwater input to the North Atlantic to trigger this event, although clearly we need more information from this and future ice cores to fully understand this first abrupt climate change of the last glacial.

### Regional climate differences in Greenland

We now focus on a detailed comparison of the NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  ice profile with the GRIP ice isotopic record over their common part. Despite being only 325 km apart, these records have significant differences that illustrate the importance of regional variations in Greenland climate, even on quite long timescales. Figure 2b shows the NGRIP ice isotope profile. The GRIP record shown in Fig. 2a is plotted on the NGRIP depth scale using the DO events as references, so the two records can be compared. At first glance, the two records are very similar as expected, given the relative proximity of the cores. But closer inspection shows substantial differences between the records. Whereas NGRIP and GRIP have very similar  $\delta^{18}\text{O}$  levels during the Holocene, glacial isotopic levels in the NGRIP record are systematically depleted by 1‰ to 2‰. The difference between these isotopic profiles (Fig. 2c) reaches maxima at about 15–20 kyr BP, 25–30 kyr BP and 60–70 kyr BP. The magnitude of the difference appears to be related to the Northern Hemisphere climate curve, as represented by a smoothed version of the NGRIP record, such that colder conditions have larger differences (Fig. 2c). The difference curve also compares relatively well to the global sea level curve<sup>39</sup>, implying that the extent of the glacial continental ice sheets may help to explain the difference.

The difference curve only weakly traces the DO events, suggesting that the differences are not very well connected to processes operating on millennial timescales. A preliminary reconstruction of past temperatures based on the measured borehole temperatures



**Figure 3** Comparison of ice core records from NGRIP and Vostok for NGRIP depths 2,830 to 3,085 m. The isotopic composition,  $\delta\text{D}$ , of the ice (blue) and of methane in the air (green) for Vostok are on the top, and the isotopic composition,  $\delta^{18}\text{O}$ , of the ice (red), methane (green) and  $\delta^{15}\text{N}$  (black) of the air for NGRIP are on the bottom. A 50-kyr resolution NGRIP record is available as Supplementary Information. The detailed Vostok methane profile combines published data and recent measurements performed to

examine the 5d/5c transition at Vostok<sup>24</sup>. The Vostok and NGRIP data are reported on their own scales, namely the GT4 timescale for Vostok (top axis) and the depth scale for NGRIP (bottom axis). These two independent scales have been simply shifted in order to match the sharp methane shift in Vostok with the sharp NGRIP warming at 2,940 m. Furthermore, matching of the two scales should result in the estimated mean 1.1 cm annual layer thickness for the NGRIP profile.

at NGRIP supports this finding. Temperatures reconstructed at NGRIP during the Last Glacial Maximum are several degrees colder than those at GRIP and GISP2. The observed isotopic differences are large, given the relatively small distance between the two sites, and our finding that the two sites are believed to have only undergone small relative elevation changes during the glacial period<sup>34,40</sup>. Whereas the isotopic records in the central parts of East Antarctica<sup>41</sup> are rather similar and thus do not reveal large and significant climatically driven differences, the Greenland sites, located just 325 km apart, reveal major differences. Now that we are beginning to have a spatial distribution of deep ice core records, this brings into play a new source of palaeoclimatic information for these deep ice cores, that is, changes in geographical gradients with time. Our best theory is to postulate that the air masses reaching the two sites during the glacial had different sources. In response to the extent of the Laurentide ice sheet, sea ice and the extensive North Atlantic ice shelves, NGRIP has become further from the ocean, and may have seen a higher fraction of air coming over the northern side of the Laurentide ice sheet, bringing with it colder and more isotopically depleted moisture than GRIP might have seen<sup>42,43</sup>. Taken as a whole, the findings here suggest that the atmospheric water cycle over Greenland is substantially different between modern and glacial worlds.

### Basal water under the ice

When drilling was completed at NGRIP, basal water flooded the deepest 45 m of the bore hole. Although we knew from temperature profiles taken in 2001–02 that the base of the ice sheet was at or very near the pressure melting point, liquid water was not seen in radar profiles done during site selection. The melt rate at the base at NGRIP is 7 mm ice yr<sup>-1</sup>, so the geothermal heat flow appears to be as high as 140 mW m<sup>-2</sup> (70 mW m<sup>-2</sup> from latent heat, and 70 mW m<sup>-2</sup> conducted through the ice based on the measured bore temperature). This high geothermal heat flow value is atypical for Precambrian shields<sup>44</sup> believed to cover most of Greenland. The recent indications of bacterial life in and under Antarctic ice<sup>45</sup> have revealed that the Earth possibly contains a previously unrecognized cold biosphere that would be actively involved in biogeochemical processes. Thus Greenland, like Antarctica, is now known to have

liquid water at its base in some locations, water that awaits further study for basal sediment composition and evidence of life in a truly extreme environment.

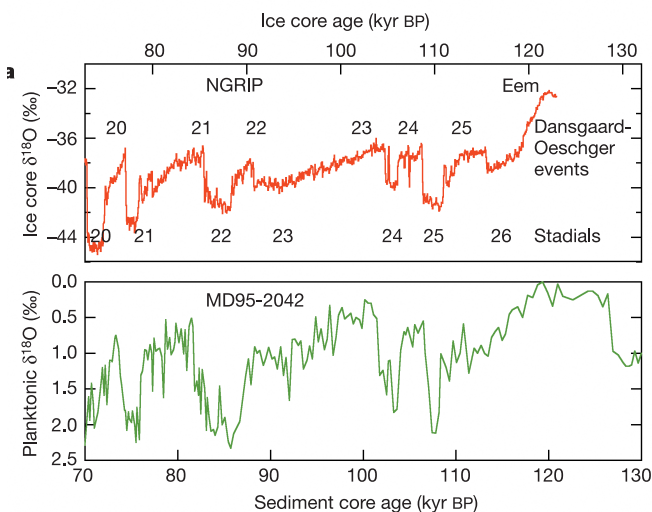
### Implications for future palaeoclimatic studies

The first measurements available on the NGRIP core already provide a wealth of new and promising environmental information. Most importantly, the NGRIP core contains the first continuous record of the late Eemian and the interception of the last glacial period to be recorded in a deep Greenland ice core. The palaeoclimatic signal for Greenland now reaches 123,000 yr back in time, and reveals a stable and warm late Eemian period. The end of the Eemian is a slow decline to glacial, cooler, intermediate conditions, but the onset of abrupt climate changes, the DO events that mark the last glacial period, precedes full glacial conditions. The bottom ice at NGRIP is essentially undisturbed and annual ice layers are quite thick, a situation caused by basal melting which in turn results from an unexpectedly high geothermal heat flow in North Greenland. The additional knowledge that the central and northern ice sheet during the Eemian period was at the same elevation as present constrains modelled ice volumes and sea level changes during the Eemian and glacial period. This interpretation is only consistent with modelling studies of the ice sheet during the Eemian that, although predicting an overall smaller ice sheet in accord with higher observed sea levels during this time<sup>34,35,46–48</sup>, allow for no large ice elevation change for the central Greenland ice. The next generation of models of the Greenland ice sheets should also include substantial melt under the northern part of the ice sheet as well as the northeast ice stream, important for the mass balance of the ice sheet<sup>49,50</sup>.

The deepest ice should allow a detailed study of the last glacial inception, including greenhouse gases and atmospheric dust loading, and in future comparisons with Antarctic records we should be able to investigate in detail the sequence of climatic events and forcing between north and south during this key climatic period. We find that the 5d/5c Vostok time period is the counterpart of the Northern Hemisphere stadial 25 that ends with the abrupt onset of DO 24 at the NGRIP depth 2,940 m. The north–south teleconnection observed here is similar in behaviour to all the following events (DO events 1–23), and behaves as predicted by the simple thermodynamic see-saw model<sup>23</sup>. In contrast, the weak stadial 26 followed by the abrupt onset of DO 25 is not opposed by an Antarctic reversal. This could be due to dating uncertainties between the two cores, but it could also be information on the timing of the onset of the teleconnection during the building of the ice caps and the cooling of the climate. When did the north–south climate see-saw begin? Is there information waiting to be found that can tell us how glacial periods begin, and whether we are in danger of entering one in the near future? New and detailed measurements from the EPICA Antarctica ice cores are expected to clarify this observation. And finally, is there life at the base of the Greenland ice sheet? These are some of the many questions that await further study of the new NGRIP ice core. □

Received 5 March; accepted 30 June 2004; doi:10.1038/nature02805.

- Johnsen, S. J. *et al.* Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature* **359**, 311–313 (1992).
- Dansgaard, W. *et al.* Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218–220 (1993).
- Greenland Ice-Core Project (GRIP) Members. Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core. *Nature* **364**, 203–208 (1993).
- Groote, P. M., Stuiver, M., White, J. W. C., Johnsen, S. J. & Jouzel, J. Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* **366**, 552–554 (1993).
- Taylor, K. C. *et al.* Electrical conductivity measurements from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* **366**, 549–552 (1993).
- Bender, M. *et al.* Climate correlations between Greenland and Antarctica during the last 100,000 years. *Nature* **372**, 663–666 (1994).
- Fuchs, A. & Leuenberger, M.  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measured on the GRIP Ice Core document stratigraphic disturbances in the lowest 10% of the core. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 1049–1052 (1996).
- Johnsen, S. J. *et al.* The  $\delta^{18}\text{O}$  record along the Greenland Ice Core Project deep ice core and the



**Figure 4** The NGRIP isotopic profile from the Supplementary Information (a) compared with the planktonic isotopes in the Iberian margin sediment core MD95-2042<sup>29</sup> (b). The Greenland Dansgaard–Oeschger events (interstadials) are numbered along with the associated stadials. The two age scales are independent and seem to match within a few kyr.



- problem of possible Eemian climatic instability. *J. Geophys. Res.* **102**, 26397–26410 (1997).
9. Chappellaz, J., Brook, E., Blunier, T. & Malaizé, B. CH<sub>4</sub> and δ<sup>18</sup>O of O<sub>2</sub> records from Antarctic and Greenland ice: A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and Greenland Ice Sheet Project 2 ice cores. *J. Geophys. Res.* **102**, 26547–26557 (1997).
  10. Dahl-Jensen, D. *et al.* The NorthGRIP deep drilling program. *Ann. Glaciol.* **35**, 1–4 (2002).
  11. Dahl-Jensen, D. *et al.* A search in north Greenland for a new ice-core drill site. *J. Glaciol.* **43**, 300–306 (1997).
  12. Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Gorgineni, P. & Miller, H. Basal melt at NorthGRIP modeled from borehole, ice-core and radio-echo sounder observations. *Ann. Glaciol.* **37**, 207–212 (2003).
  13. Alley, R. B. *et al.* Comparison of deep ice cores. *Nature* **373**, 393–394 (1995).
  14. Grinsted, A. & Dahl-Jensen, D. A Monte Carlo-tuned model of the flow in the NorthGRIP area. *Ann. Glaciol.* **35**, 527–530 (2002).
  15. Johnsen, S. J. *et al.* Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. *J. Quat. Sci.* **16**, 299–307 (2001).
  16. Clausen, H. B. *et al.* A comparison of the volcanic records over the past 4000 years from the Greenland Ice Core Project and Dye3 Greenland ice cores. *J. Geophys. Res.* **102**, 26707–26723 (1997).
  17. Blunier, T. *et al.* Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* **394**, 739–743 (1998).
  18. Landais, A. *et al.* A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* **108**, doi:10.1029/2002JD0003147 (2003).
  19. Flückiger, J. *et al.* N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> variations during the last glacial epoch: Insight into global processes. *Glob. Biogeochem. Cycles* **18**, doi:10.1029/2003GB002122 (2004).
  20. Suwa, M., von Fischer, J. & Bender, M. Age reconstruction for the bottom part of the GISP2 ice core based on trapped methane and oxygen isotopes records. *Geophys. Res. Abstr.* **5**, 07811 (2003).
  21. Caillon, N. *et al.* Estimation of temperature change and of gas age-ice age difference, 108 kyr BP, at Vostok, Antarctica. *J. Geophys. Res.* **106**, 31893–31901 (2001).
  22. Petit, J. R. *et al.* Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429–436 (1999).
  23. Stocker, T. F. & Johnsen, S. J. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* **18**, doi:10.1029/2003PA000920 (2003).
  24. Caillon, N., Jouzel, J., Severinghaus, J. P., Chappellaz, J. & Blunier, T. A novel method to study the phase relationship between Antarctic and Greenland climate. *Geophys. Res. Lett.* **30**, doi:10.1029/2003GL017838 (2003).
  25. Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B. & Bender, M. L. Timing of abrupt climate change at the end of the Young Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* **391**, 141–146 (1998).
  26. Chappellaz, J. *et al.* Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature* **366**, 443–445 (1993).
  27. Brook, E. J., Sowers, T. & Orchard, J. Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110,000 years. *Science* **273**, 1087–1091 (1996).
  28. Schwander, J. *et al.* Age scale of the air in the Summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change. *J. Geophys. Res.* **102**, 19483–19493 (1997).
  29. Shackleton, N. J., Hall, M. A. & Vincent, E. Phase relationships between millennial-scale events 64,000–24,000 years ago. *Paleoceanography* **15**, 565–569 (2000).
  30. Cuffey, K. M. & Marshall, S. J. Substantial contribution to sea-level rise during the last interglacial from the Greenland ice sheet. *Nature* **404**, 591–594 (2000).
  31. Johnsen, S., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W. & Gundestrup, N. Greenland palaeotemperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles. *Tellus B* **47**, 624–629 (1995).
  32. Cuffey, K. M. *et al.* Large arctic temperature change at the Wisconsin-Holocene glacial transition. *Science* **270**, 455–458 (1995).
  33. Bennike, O. & Boecher, J. Land biotas of the last interglacial/glacial cycle, Jameson Land, East Greenland. *Boreas* **23**, 479–488 (1994).
  34. Marshall, S. J. & Cuffey, K. M. Peregrinations of the Greenland Ice Sheet divide in the last glacial cycle: Implications for central Greenland ice cores. *Earth Planet. Sci. Lett.* **179**, 73–90 (2000).
  35. Huybrechts, P. Sea-level changes at the LGM from ice-dynamic reconstructions of the Greenland and Antarctic ice sheets during the glacial cycles. *Quat. Sci. Rev.* **21**, 203–231 (2002).
  36. Gregory, J. M., Huybrechts, P. & Raper, S. C. B. Threatened loss of the Greenland ice-sheet. *Nature* **428**, 616 (2004).
  37. McManus, J. F., Oppo, D. W., Keigwin, L. D., Cullen, J. L. & Bond, G. C. Thermohaline circulation and prolonged interglacial warmth in the North Atlantic. *Quat. Res.* **58**, 17–21 (2002).
  38. Khodri, M. *et al.* Simulating the amplification of orbital forcing by ocean feedbacks in the last glacial. *Nature* **410**, 570–573 (2001).
  39. Waelbroeck, C. *et al.* Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quat. Sci. Res.* **21**, 295–305 (2002).
  40. Reeh, N., Oerter, H. & Thomsen, H. H. Comparison between Greenland ice-margin and ice-core oxygen-18 records. *Ann. Glaciol.* **35**, 136–144 (2002).
  41. Watanabe, O. *et al.* Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature* **422**, 509–512 (2003).
  42. Charles, C. D., Rind, D., Jouzel, J., Koster, R. D. & Fairbanks, R. G. Seasonal precipitation timing and ice core records. *Science* **269**, 247–248 (1995).
  43. Charles, C. D., Rind, D., Jouzel, J., Koster, R. D. & Fairbanks, R. G. Glacial-interglacial changes in moisture sources for Greenland: Influences on the ice core record of climate. *Science* **263**, 508–511 (1994).
  44. Dawes, P. R. in *Geology of Greenland* (eds Escher, A. & Watt, W. S.) 248–303 (The Geological Survey of Greenland, Denmark, 1976).
  45. Petit, J. R., Alekhina, I. & Bulat, S. A. in *Lessons for Exobiology* (ed. Gargaud, M.) (Springer, in the press).
  46. Letrégouilly, A., Huybrechts, P. & Reeh, N. Steady-state characteristics of the Greenland ice sheet under different climates. *J. Glaciol.* **37**, 149–157 (1991).
  47. Letrégouilly, A., Reeh, N. & Huybrechts, P. The Greenland ice sheet through the last glacial-interglacial cycle. *Palaogeogr. Palaoclimatol. Palaecoecol.* **90**, 385–394 (1991).
  48. Kukla, G., McManus, J. F., Rousseau, D.-D. & Chuine, I. How long and how stable was the Last Interglacial? *Quat. Sci. Rev.* **16**, 605–612 (1997).
  49. Fahnestock, M., Abdalati, W., Joughin, I., Brozena, J. & Cogenini, P. High geothermal heat flow basal melt, and the origin of rapid ice flow in central Greenland. *Science* **294**, 2338–2342 (2001).
  50. Fahnestock, M. A. *et al.* Ice-stream-related patterns of ice flow in the interior of northeast Greenland. *J. Geophys. Res.* **106**, 34035–34045 (2001).

Supplementary Information accompanies the paper on [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature).

**Acknowledgements** NGRIP is directed and organized by the Department of Geophysics at the Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen in Denmark. It is supported by funding agencies in Denmark (SNF), Belgium (FNRS-CFB), France (IPEV and INSU/CNRS), Germany (AWI), Iceland (RannIs), Japan (MEXT), Sweden (SPRS), Switzerland (SNF) and the USA (NSF, Office of Polar Programs).

**Competing interests statement** The authors declare that they have no competing financial interests.

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to D.D.-J. (ddj@gfy.ku.dk) or S.J.J. (sigfus@gfy.ku.dk).

**K. K. Andersen<sup>1</sup>, N. Azuma<sup>2</sup>, J.-M. Barnola<sup>3</sup>, M. Bigler<sup>4</sup>, P. Biscaye<sup>5</sup>, N. Caillon<sup>6</sup>, J. Chappellaz<sup>3</sup>, H. B. Clausen<sup>1</sup>, D. Dahl-Jensen<sup>1</sup>, H. Fischer<sup>7</sup>, J. Flückiger<sup>4</sup>, D. Fritzsche<sup>7</sup>, Y. Fujii<sup>8</sup>, K. Goto-Azuma<sup>8</sup>, K. Grønvald<sup>9</sup>, N. S. Gundestrup<sup>1\*</sup>, M. Hansson<sup>10</sup>, C. Huber<sup>4</sup>, C. S. Hvidberg<sup>1</sup>, S. J. Johnsen<sup>1</sup>, U. Jonsell<sup>10</sup>, J. Jouzel<sup>6</sup>, S. Kipfstuhl<sup>7</sup>, A. Landais<sup>6</sup>, M. Leuenberger<sup>4</sup>, R. Lorrain<sup>11</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>6</sup>, H. Miller<sup>7</sup>, H. Motoyama<sup>8</sup>, H. Narita<sup>12</sup>, T. Popp<sup>13</sup>, S. O. Rasmussen<sup>1</sup>, D. Raynaud<sup>3</sup>, R. Rothlisberger<sup>4</sup>, U. Ruth<sup>7</sup>, D. Samyn<sup>11</sup>, J. Schwander<sup>4</sup>, H. Shoji<sup>14</sup>, M.-L. Siggard-Andersen<sup>1</sup>, J. P. Steffensen<sup>1</sup>, T. Stocker<sup>4</sup>, A. E. Sveinbjörnsdóttir<sup>15</sup>, A. Svensson<sup>1</sup>, M. Takata<sup>2</sup>, J.-L. Tison<sup>11</sup>, Th. Thorsteinsson<sup>16</sup>, O. Watanabe<sup>8</sup>, F. Wilhelms<sup>7</sup> & J. W. C. White<sup>13</sup>**

*Affiliations for authors:* 1, Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen, Juliane Maries Vej 30, DK-2100 Copenhagen OE, Denmark; 2, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka-machi, Nagaoka 940-2188, Japan; 3, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (CNRS), BP 96, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France; 4, Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012, Switzerland; 5, Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Rte 9W - PO Box 1000, Palisades, New York 10964-8000, USA; 6, Institute Pierre Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS, CE Saclay, Ommes des Merisiers, 91191 Gir-Sur-Yvette, France; 7, Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research (AWI), Postfach 120161, D-27515 Bremerhaven, Germany; 8, National Institute of Polar Research, Kaga 1-9-10, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515 Japan; 9, Nordic Volcanological Institute, Grensávegur 50, 108 Reykjavík, Iceland; 10, Department of Physical Geography and Quaternary Geology, Stockholm University, S-106 91, Stockholm, Sweden; 11, Département des Sciences de la terre et de l'Environnement, Faculté des Sciences, CP 160/03, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue FD Roosevelt, B1050 Brussels, Belgium; 12, Research Institute for Humanity and Nature, 335 Takashima-cho, Marutamachi-dori Kawaramachi nishi-iru, Kamigyo-ku, Kyoto 602-0878, Japan; 13, INSTAAR, Campus Box 450, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309-0450, USA; 14, Kitami Institute of Technology, Koencho 165, Kitami, Hokkaido 090-8507 Japan; 15, Raunvísindastofnun Háskólans, Dunhagi 3, Iceland; 16, National Energy Authority, Grensávegur 9, IS-108 Reykjavík, Iceland

\*Deceased



## **Rapid and slow reorganisation of the Northern Hemisphere hydrological cycle during the last glacial period as derived from the GRIP ice core deuterium-excess record.**

V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, A. Landais<sup>1</sup>, M. Stievenard<sup>1</sup>, S.J. Johnsen<sup>2,3</sup>, J.W.C. White<sup>4</sup>, M. Werner<sup>5</sup>, A. Sveinbjornsdottir<sup>3</sup>, K. Fuhrer<sup>6</sup>, E. Cortijo<sup>1</sup>

1 - IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

2 - Department of Geophysics, Juliane Maries Vej 30, University of Copenhagen, DK-2100, Copenhagen, Denmark

3 - Science Institute, University of Reykjavik, Dunhaga 3, Reykjavik 107, Iceland

4 - Institute of Arctic and Alpine Research Institute and Department of Geological Sciences, Campus Box 450, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309, USA

5 - Max Planck Institute for Biogeochemistry, Postbox 10 01 64, D-07701 Jena, Germany

6 - Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

*Soumis à Nature*

**Interpreting Greenland deep ice core oxygen 18 profiles from present-day observations underestimates site temperature increases associated with the last glacial transition and with rapid Dansgaard/Oeschger (D/O) events by a factor of up to two<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup>. The situation is somewhat similar for the quantitative interpretation of the deuterium excess profile now available along the GRIP ice core<sup>7</sup>. Unlike for Antarctic cores, this parameter cannot be used in a simple way to evaluate temperature changes in moisture source regions. We show that both site and source temperatures changes can however be consistently estimated once accounted for the seasonality of Greenland precipitation which is not currently done in conventional approaches of interpreting water isotope profiles. At the orbital time scale, the GRIP source temperature reflects the changes in obliquity confirming the role of this parameter in the global water cycle whereas at the millennial time scale, it mainly reflects a shift of the moisture sources geographical location. At both time scales, there is a strong similarity between the meridional source-site temperature gradient and the GRIP continental dust record which suggests important concurrent changes in atmospheric meridional circulation and indirectly supports our climatic reconstruction.**

Water stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta\text{D}$ ) are commonly used as past temperature proxies allowing in particular to reconstruct continuous climate records from polar ice cores<sup>8, 9</sup>. This approach is based on the well obeyed linear relationship observed between the mean annual isotopic composition of polar snow,  $\delta_{\text{snow}}$ , and the mean annual temperature at the precipitation site,  $T_{\text{site}}$ , which results from the progressive distillation of heavy water isotopes when air masses cool towards polar regions<sup>10, 11, 12</sup>. For Greenland deep ice cores, this present-day

temperature/isotope slope cannot however be applied for a quantitative interpretation of isotopic profiles. Such a conventional approach provides an estimated cooling of  $\sim 12^\circ\text{C}$  for the temperature change during the last climatic transition, about half as low as independently quantified from borehole paleothermometry<sup>1, 2, 3</sup>. Interpretation of isotopic anomalies recorded in the enclosed gas bubbles shows that warmings associated with D/O rapid events are also significantly underestimated<sup>6, 13</sup>. Among the reasons that might explain these discrepancies, two of them dealing with associated changes either in moisture source areas<sup>14</sup> or in the seasonality of the precipitation, are most often invoked. Atmospheric modelling performed with state-of-the-art atmospheric general circulation models (GCMs) suggest that the main factor would be seasonality<sup>15, 16</sup>. Indeed, glacial conditions in the North Atlantic are shown to induce a large decrease of winter precipitation over Greenland, and a large enough bias in the precipitation seasonality to account for the underestimation of temperature changes based on annual values.

In order to get additional climatic information, the deuterium ( $\delta\text{D}$ ) profile has been continuously measured along the 3 km GRIP ice core. Figure 1 shows both  $\delta^{18}\text{O}$  and the deuterium-excess profile ( $d = \delta\text{D} - 8 * \delta^{18}\text{O}$ ) for the last  $\sim 100$  ka (thousands of years), i.e. excluding the lowest part of the profiles characterized by ice flow disturbances. The excess profile reveals well defined features both at glacial-interglacial timescale with a 5‰ increase during the last climatic transition and for Dansgaard/Oeschger (D/O) events characterized by large (up to 5‰) and rapid excess changes (Figure 2). From Rayleigh type simple models<sup>17</sup> or from more complex isotopic GCMs<sup>18</sup>, we understand what physically drives such deuterium-excess variations. They essentially result from the fact that kinetic isotopic effects play, with respect to equilibrium processes, a much larger relative role for oxygen 18 than for deuterium. In turn, deuterium excess in polar snow,  $d_{\text{snow}}$ , is largely driven by non-equilibrium processes, i.e. evaporation at the ocean surface and condensation of water vapor when snow forms. Deuterium-excess of water vapor over the ocean is mainly influenced by sea-surface temperature,  $T_{\text{source}}$ , and relative humidity. This imprint of oceanic conditions in the moisture source areas is largely preserved in the deuterium excess signal recorded in polar snow<sup>18</sup>. In turn, whereas  $\delta_{\text{snow}}$  ( $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta\text{D}$ ) depends primarily of  $T_{\text{site}}$  and to a lesser degree of  $T_{\text{source}}$ , one can show that it is the reverse for  $d_{\text{snow}}$  (see methods).

Combining  $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta\text{D}$  profiles thus allows, in principle, to estimate both  $T_{\text{site}}$  and  $T_{\text{source}}$ <sup>19, 20, 21, 22</sup>. This dual approach, based on the inversion<sup>23</sup> of a dynamically simple isotopic model<sup>24</sup> is now currently used for interpreting isotopic measurements performed on Antarctic cores. As pointed out in<sup>7</sup>, this methodology leads to unrealistic results when applied directly to the GRIP data (see methods). We show here that this difficulty can be overcome if this inversion accounts for the seasonality of snow precipitation as suggested by GCM simulations. This allows to interpret the  $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta\text{D}$  GRIP data in terms of  $T_{\text{site}}$  and  $T_{\text{source}}$  changes, in a consistent way both for glacial-interglacial changes and for D/O events, thus providing a high

resolution information on the source conditions and the reorganisations of the water cycle during slow and rapid climatic changes.

Seasonal characteristics are relatively well known for central Greenland present-day climate. Field observations suggest a year-round snowfall at Summit with a slightly larger winter half-year accumulation due to intense episodic cyclogenesis. The seasonal variations are strongly imprinted in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{snow}}$  closely following the temperature seasonal cycle. As shown by detailed shallow ice core and pit studies, there is also a well documented  $d_{\text{snow}}$  seasonal cycle which however lags variations in temperature,  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  by  $\sim 2\text{-}3$  months<sup>25</sup>. This delay is probably due to the thermal inertia of the ocean which results in a 2-3 month lag between mid-latitude ocean surface temperature and continental surface air temperature. In contrast, glacial conditions inhibit winter snow supply both due to the deviation of the winter storm tracks by the Laurentide ice sheet and to the sea-ice extension which prevents winter evaporation of high latitude moisture. Modelling results therefore suggest a dramatic change in precipitation seasonality towards a dominant summer contribution<sup>15, 16</sup>. We also expect an enhanced  $\delta_{\text{snow}}$  seasonal amplitude due to increased glacial Greenland continentality whereas the  $\sim 2\text{-}3$  month lag of the deuterium excess cycle, thermally driven, should be essentially unchanged.

A detailed sensitivity analysis shows that a simple summer/winter approach is well adapted to account for these seasonality changes in view of reconstructing site and source temperature records (see methods). Whereas the winter/summer difference is large for  $\delta_{\text{snow}}$ , it is small (less than 1‰) for the deuterium excess due to its seasonal lag. Hence, seasonality has a strong impact on estimates of  $T_{\text{site}}$  but a much weaker influence on  $T_{\text{source}}$  as these two variables are driven by  $\delta_{\text{snow}}$  and  $d_{\text{snow}}$  respectively. The glacial decrease in winter precipitation results in amplified seasonally-corrected isotopic signals by a factor which is also influenced by the changes in the summer/winter isotopic amplitude (equation 5). We account for seasonality when two conditions linked with sea-ice extent and Laurentide ice sheet size are fulfilled : 1) sea-ice extent is assumed to inhibit local moisture supply when the site temperature is below a certain threshold  $T_1$  directly derived from the ice  $\delta^{18}\text{O}$  record, and 2) in order to reflect the fact that the winter moisture advection is related to the size of the Laurentide ice sheet, we account for seasonality changes only when the Laurentide is large enough. We use here a second threshold,  $T_2$ , derived from the marine benthic  $\delta^{18}\text{O}$  sea-level record, itself closely related to the size of the Laurentide. Ensemble simulations of seasonality correction and full isotopic inversion are then performed within a wide range of correction coefficients. Obtaining a consistency with robust estimates of site temperature amplitudes obtained with independent methods (Table 1) for the LGM, Younger Dryas, Bölling-Alleröd and D/O events 12 and 19 constrains the thresholds  $T_1$  ( $\delta^{18}\text{O}$  of ice  $< -36.4\text{‰}$ ) and  $T_2$  (ocean  $\delta^{18}\text{O} < 0.4\text{‰}$ ) and also the amplification coefficient to a value of  $\sim 2.0$ .

The resulting site and source fluctuations are displayed on Figure 2, showing a last glacial maximum (LGM) cooling of  $-22.7^\circ\text{C}$  (over a 2000 year period centered onto 21 kyr BP). Our reconstruction for D/O events 18 and 20 is also consistent with independent



estimates of site temperature changes obtained using gas fractionation (performed in this latter case on the NorthGRIP core located 300 km NNW from the GRIP site) (Table 1). Figure 2 which compares various approaches to reconstruct temperature changes from water isotopes, clearly shows the importance of accounting for seasonality. However, there is also a significant influence of the source temperature (full inversion, red curve), which results in a systematic shift of the warm part of each D/O event towards colder temperatures. This is due to the antiphase between the  $\delta^{18}\text{O}$  (or  $\delta\text{D}$ ) and excess rapid variations : when Greenland is warm, the moisture source is colder thus leading, if not corrected for, to too cold temperature estimates and vice versa.

Source temperature changes,  $\Delta T_{\text{source}}$ , (Figure 2) mimic the initial excess record (Figure 1) with a glacial-interglacial amplitude of  $-4.4^\circ\text{C}$ . Rapid  $T_{\text{source}}$  changes of 2 to  $4^\circ\text{C}$  occur simultaneously but in antiphase with rapid  $T_{\text{site}}$  events which is remarkable as these two climate variables appear in phase at longer orbital scales. Noticeably there is, as for Antarctica, some similarity between the  $d_{\text{snow}}$  record and the obliquity, however limited to the last period between 20 and 80 kyr BP. The mechanisms at work are probably the same as in Antarctica. In low latitudes, a low obliquity is associated with a high local mean annual insolation which should result in higher sea surface temperature (as recently suggested by a modelling experiment <sup>26</sup>) and thus in a more intense evaporation. Low obliquity also implies a decrease in high latitude insolation and temperature <sup>27</sup>. The resulting increased insolation gradient is associated with a more intense meridional atmospheric transport. These two effects act together towards a dominant role of warm low latitude sources when obliquity is low thus explaining the observed link between deuterium-excess and obliquity. However, such a link is no longer observed between 20 and 10 kyr BP and before 80 kyr BP, possibly because these two periods, which correspond to large ice sheet changes (deglaciation and glacial inception, respectively), are characterized by large scale reorganisations in the climate system.

As pointed in <sup>7</sup>, the GRIP excess and North Atlantic sea-surface temperature (SST) records <sup>28</sup> show some similarities such as relatively higher values during marine stage 5 (before eg. 70 kyr BP). North Atlantic SST records show large glacial-interglacial fluctuations, typically  $\sim 10^\circ\text{C}$  cooling at  $45^\circ\text{N}$  and  $\sim 5^\circ\text{C}$  at  $35^\circ\text{N}$ <sup>29</sup> (Figure 3), significantly higher than the glacial/interglacial source temperature change reconstructed here. A detailed inspection of  $\Delta T_{\text{source}}$  (Figure 2), which quite resembles this excess record (Figure 1), points to important differences also at millennial timescales. High resolution North Atlantic SST records exhibit rapid changes generally in phase with Greenland D/O events recorded in site temperature. whereas  $\Delta T_{\text{source}}$  reconstruction suggests an out of phase behaviour between source and site temperatures during rapid changes. Our proposed interpretation is that these noticeable differences (amplitude of LGM-modern changes and millennial scale events) result from drastic changes in the polar front, the geographical location of Greenland main moisture sources and therefore of the atmospheric water cycle during glacial times<sup>12</sup>. When Greenland is cold, sea-ice cover is extensive and ocean temperatures much colder than nowadays at temperate

latitudes which thus cannot significantly contribute to Greenland precipitation. Evaporation is however maintained at lower subtropical and tropical locations providing precipitation in central Greenland largely in summer. Typically, a southward moisture source shift of  $5^\circ$  in latitude is compatible both with the LGM  $\Delta T_{\text{site}}$  values and with local summer SST reconstructions. This is also consistent with temperature and salinity latitudinal profiles estimated from marine sediments, reflecting the shift of the dominant evaporative areas during rapid events<sup>30</sup>(Figure 3).

Such a large scale hydrological cycle reorganisation at both orbital and millennial time scales is indirectly confirmed by the calcium composition of GRIP ice, a parameter reflecting first the strength of GRIP dust sources mainly provided by Chinese loess areas and second the efficiency of dust transport to Greenland<sup>31</sup>. The strong correlation between  $\text{Log}(\text{Ca})$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of ice was previously noted ( $R^2=0.80$  at 200 yr time step between 8 and 100 kyr BP) but the similarity is even better with this reconstructed site/source temperature gradient ( $R^2=0.86$ ). In particular, a warmer site and a colder source about 50-55 ka BP result in a decreased meridional temperature gradient, exactly at the time of minimum calcium concentration. The meridional temperature gradient also shows a strong 40 kyr modulation with minima and maxima paralleling obliquity fluctuations (Figure 1). We have already pointed out that mean annual insolation, and thus obliquity, strongly controls the meridional atmospheric circulation. We suggest that they also indirectly control the strength of the dust source : a larger obliquity should correspond to a decreased annual mean tropical ocean temperature, an increased land-sea contrast in summer, and could enhance the summer monsoons, thereby decreasing the continental dust sources.

In summary, our interpretation of the  $\delta^{18}\text{O}$  and d GRIP data now provides a very consistent picture of changes occurring over the last 100 ka in Greenland and in the North Atlantic. First we confirm model results in showing that accounting for seasonality allows reasonable local temperature estimates from the GRIP isotopic record, the correction due to source temperature changes being of much lesser importance at glacial-interglacial scales but significant during rapid events. Second, comparison between our estimate of  $\Delta T_{\text{source}}$  and available north Atlantic sediment-based SST reconstructions suggests that large changes in geographical moisture source location occur both at the orbital and millennial scales . We show that  $\Delta T_{\text{source}}$  reflects obliquity changes and that  $\Delta T_{\text{source}}$  and  $\Delta T_{\text{site}}$  are of opposite sign both at orbital and millennial timescales. The influence of obliquity on deuterium excess and moisture origin, already identified for Antarctica, is confirmed for Greenland. When cold conditions prevail in the mid and high latitudes, the moisture origin shifts to milder southwards locations<sup>12</sup>. At last, we point out to striking similarities between the calcium/dust record and the source/site temperature gradient both being strongly modulated by obliquity which we suggest, from examination of coupled climate model results, could be linked with dust source areas through the land-sea temperature contrast. At the millennial time scale, the site-source temperature fluctuations highlight large-scale reorganisations in atmospheric circulation which

is consistent with the observation of simultaneous rapid climate changes at polar, temperate and tropical latitudes, also recorded in Greenland ice chemistry and methane fluctuations<sup>32</sup>.

## Methods

In a Rayleigh type distillation model,  $T_{\text{site}}$  and  $T_{\text{source}}$  changes have opposite effects on  $\delta_{\text{snow}}$  which decreases either if  $T_{\text{site}}$  decreases or if  $T_{\text{source}}$  increases. In order to evaluate quantitatively these sensitivities, we have tuned the parameters of the Mixed Cloud Isotopic Model to fit GRIP mean modern  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  values. This model was then run for varying site and source conditions including  $T_{\text{source}}$ , wind speed, relative humidity and sea-water isotopic composition  $\delta^{18}O_{\text{sw}}$ . A multiple linear regression analysis was then performed over a large range of  $T_{\text{site}}$  ( $-60^{\circ}\text{C}$  to  $-30^{\circ}\text{C}$ ) and  $T_{\text{source}}$  ( $10^{\circ}$  to  $25^{\circ}\text{C}$ ), leading to the following relationships:

$$\Delta\delta^{18}O = 0.88 \Delta T_{\text{site}} - 0.58 \Delta T_{\text{source}} + 0.9 \Delta\delta^{18}O_{\text{sw}} \quad (1)$$

$$\Delta d = -0.16 T_{\text{site}} + 0.74 \Delta T_{\text{source}} - 1.9 \Delta\delta^{18}O_{\text{sw}} \quad (2)$$

( $\Delta$  designs anomalies from modern conditions. The analysis showed that the influence of the relative humidity and of the wind speed can be neglected given other sources of uncertainties.) The relationships (1) and (2) allow to calculate  $T_{\text{site}}$  and  $T_{\text{source}}$ , expressed as a function of  $\delta_{\text{corr}}$  and of  $d_{\text{corr}}$  which include the term linked with the oceanic composition change.

$$\Delta T_{\text{site}} = 1.32 \Delta\delta^{18}O_{\text{corr}} + 1.04 \Delta d_{\text{corr}} \quad (3)$$

$$\Delta T_{\text{source}} = 0.29 \Delta\delta^{18}O_{\text{corr}} + 1.58 \Delta d_{\text{corr}} \quad (4)$$

The simulated isotope-temperature slope ( $1/0.32=0.75$  ‰ per  $^{\circ}\text{C}$ ) is about 10% higher than the mean present-day spatial slope ( $0.67$ ‰ per  $^{\circ}\text{C}$ ) observed between coastal and central Greenland<sup>12</sup>. However, in the temperature range below  $-30^{\circ}\text{C}$ , the simulated slope is in good agreement with observations probably because cyclogenesis is there less important and our model well adapted for open cloud distillation at cold temperatures, therefore adequate for glacial-interglacial fluctuations. The quadratic error due to analytical uncertainties ( $\pm 0.05$ ‰ for  $\delta^{18}O$  and  $\pm 0.5$ ‰ for  $\delta D$ , i.e.,  $\pm 0.7$ ‰ for  $d$ ) results in precisions of  $1.1^{\circ}\text{C}$  and  $1.3^{\circ}\text{C}$  for  $\Delta T_{\text{site}}$  and  $\Delta T_{\text{source}}$  respectively; this uncertainty is twice larger when taking into account the uncertainty in the isotopic model tuning.

Equations 3 and 4 allow to estimate site and source temperature changes with respect to present-day values for a given snow precipitation event. However our 55 cm GRIP sample, represent several years and measurements provide an estimate of mean annual isotopic values. This mean value is "naturally" weighted by precipitation amount whereas what we need to correctly estimate temperature change is an unweighted mean. In turn, conventional estimates of mean annual temperature changes inferred from these values are biased towards the periods of the year during which snow preferentially falls. More precisely, estimates of temperature changes with respect to a reference period are biased towards periods characterized by a relative precipitation increase. Let us take the simplest case of a year divided in two six month periods, summer and winter, with  $f$  being the relative summer precipitation amount, and  $A_{\text{s}}$  and

$A_d$  the "seasonal" amplitudes (summer minus winter) for  $\delta_{\text{snow}}$  and  $d_{\text{snow}}$  respectively. One easily shows that the correct estimate of  $\Delta T_{\text{site}}$ , where  $\Delta$  refers to the difference with respect to present-day, writes :

$$\Delta T_{\text{site}} = 1.32 (\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} + \Delta (A_s * f/2)) + 1.04 (\Delta d_{\text{corr}} * \Delta (A_d * f/2)) \quad (5)$$

the correct temperature change being obtained simply replacing  $\delta_{\text{snow}}$  and  $d_{\text{snow}}$  by their unweighted estimates,  $\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} + \Delta (A_s * f/2)$  and  $\Delta d_{\text{corr}} * \Delta (A_d * f/2)$ , respectively. The same applies for the calculation of  $\Delta T_{\text{source}}$ .

$$\Delta T_{\text{source}} = 0.29 (\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} + \Delta (A_s * f/2)) + 1.58 (\Delta d_{\text{corr}} * \Delta (A_d * f/2)) \quad (6)$$

In this simple example, the seasonality bias in  $\Delta T_{\text{site}}$  and  $\Delta T_{\text{source}}$  expresses as a function of changes in  $A_s * f$  and in  $A_d * f$ , respectively. Independent estimates of  $\Delta T_{\text{site}}$  show that the  $\delta_{\text{snow}}$  signal should be enhanced by  $\sim 2$  (see text) i.e. that  $\Delta (A_s * f/2) \sim \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ . The enhancement of an isotopic change  $\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$  of 5 ‰ by this factor 2 then requires both a drastic change in  $f$  (for instance from 30% nowadays to 80% in glacial conditions) and a larger seasonal isotopic amplitude in glacial times (typically from 10 to 15‰). This is supported by recent ECHAM climate model simulations (M. Werner, unpublished results).

We can think of more sophisticated ways to account for seasonality and we have done so. The summer/winter approach followed here can be extended to any curve describing seasonality of precipitation amount and of the isotopic composition of precipitation. For this purpose, we have used sinusoidal seasonal cycles for  $\delta^{18}\text{O}$ , excess and various shapes for the precipitation seasonal cycle (truncated seasonal cycle for instance to simulate a lack of winter precipitation). Final estimates of  $\Delta T_{\text{site}}$  and  $\Delta T_{\text{source}}$  are essentially unchanged with respect to the winter/summer approach for two reasons. First the  $\Delta T_{\text{site}}$  record is strongly constrained once imposed the size of the LGM cooling and of the YD/PB and D/O 12 and 19 temperature changes. Second, the  $\sim 2$ -3 month shift of the excess seasonal cycle imply that the effect of seasonality is weak for deuterium-excess, and thus for  $T_{\text{source}}$  which largely depends on this parameter. This is because the requirement of significantly increasing  $\Delta T_{\text{site}}$  imposes to have large relative precipitation amount changes for months for which  $\delta^{18}\text{O}$  significantly differs from its annual mean (i.e. summer and winter months).

We estimate the uncertainty on the isotopic inversion method to about 2-3°C on site and source temperature reconstructions due to (i) isotopic measurement accuracy; (ii) isotopic model inversion sensitivity to microphysics parameterisations, (iii) linear interpolation of isotopic model results and (iv) adjustment of thresholds and seasonality correction coefficients.

**Table and Figures**

Table 1 : independent estimates of site temperature changes and results of the full isotopic inversion after seasonality correction.

Period	Temperature change	Method	$\Delta T_{\text{site}}$ reconstruction
Last Glacial Maximum	$-23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ <sup>3</sup>	Borehole thermometry	$-21.5 \pm 3^{\circ}\text{C}$
Bölling	$11 \pm 3^{\circ}\text{C}$ <sup>33</sup>	Gas fractionation	$10.0 \pm 3^{\circ}\text{C}$
Younger Dryas	$15 \pm 3^{\circ}\text{C}$ <sup>4</sup>	Gas fractionation	$15.2 \pm 3^{\circ}\text{C}$
DO 12	$12 \pm 3^{\circ}\text{C}$ (A. Landais, in prep.)	Gas fractionation	$13.9 \pm 3^{\circ}\text{C}$
DO 18	$10 \pm 3^{\circ}\text{C}$ (A. Landais, unpublished data)	Gas fractionation	$9.8 \pm 3^{\circ}\text{C}$
DO 19	$16 \pm 3^{\circ}\text{C}$ <sup>6</sup> (and A. Landais, unpublished data)	Gas fractionation	$17.1 \pm 3^{\circ}\text{C}$
DO 20	$11 \pm 3^{\circ}\text{C}$ (A. Landais, unpublished data)	Gas fractionation	$11.7 \pm 3^{\circ}\text{C}$

Figure 1 : From top to bottom : ice volume indicated by  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ <sup>34</sup>; 200 year re-sampled GRIP  $\delta^{18}\text{O}$  and deuterium excess *d* (in ‰) (bold lines represent isotopic profiles smoothed using the first two components of a SSA spectral analysis, which represents a low-pass filter below 10 000 years); obliquity<sup>35</sup>.

Figure 2 : From top to bottom :  $\text{Log}(\text{Ca})$ <sup>31</sup>, 200-yr reconstructed site-source temperature gradient; site temperature reconstructed using three various methods (spatial slope without seasonality correction (artificially shifted by 10°C upwards for readability); our inversion with seasonality correction but without source correction; our full isotopic inversion with seasonality correction); source temperature reconstruction from full inversion. Results are displayed as anomalies from modern conditions (present-day GRIP site temperature is  $\sim -35^{\circ}\text{C}$  and GRIP source temperature is  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ). Bold lines represent smoothed reconstructions as for Figure 1.

Figure 3 : schematic view of the changes in moisture sources as a function of the latitude. Annual mean latitudinal SST profiles from modern, glacial and Heinrich-type conditions are displayed<sup>30</sup>.

## References

1. Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W. & Gundestrup, N. Greenland paleotemperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles. *Tellus* **47B**, 624-629 (1995).
2. Cuffey, K. M. *et al.* Large Arctic temperature change at the Wisconsin-Holocene glacial transition. *Science* **270**, 455-458 (1995).
3. Dahl-Jensen, D. *et al.* Past temperatures directly from the Greenland ice sheet. *Science* **282**, 268--271 (1998).
4. Severinghaus, J., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B. & Bender, M. Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* **391**, 141-146 (1998).
5. Severinghaus, J. P. & Brook, E. Simultaneous tropical-Arctic abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice. *Science* **286**, 930-934 (1999).
6. Lang, C., Leuenberger, M., Schwander, J. & Johnsen, J. 16°C rapid temperature variation in central Greenland 70000 years ago. *Science* (1999).
7. Jouzel, J. *et al.* The GRIP deuterium-excess record. (In preparation).
8. Jouzel, J. *et al.* Vostok ice core : a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* **329**, 403-408 (1987).
9. Dansgaard, W. *et al.* Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218-220 (1993).
10. Dansgaard, W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**, 436-468 (1964).
11. Lorius, C. & Merlivat, L. in *Isotopes and impurities in snow and ice. Proceedings of the Grenoble Symposium Aug./Sep. 1975* (ed. IAHS) 125-137 (IAHS, Vienna, 1977).
12. Johnsen, S., Dansgaard, W. & White, J. The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus* **41B**, 452-468 (1989).
13. Caillon, N. 267 (Université Paris 6, Paris, 2001).
14. Boyle, E. A. Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O}$  - T relationship : An explanation for the ice core  $\delta^{18}\text{O}$ -Borehole thermometry conflict. *Geophysical Research Letters* **24**, 273-276 (1997).
15. Krinner, G., Genthon, C. & Jouzel, J. GCM analysis of local influences on ice core  $\delta$  signals. *Geophys. Res. Lett.* **24**, 2825-2828 (1997).
16. Werner, M., Mikolajewicz, U., Heimann, M. & Hoffmann, G. Borehole versus isotope temperatures on Greenland : Seasonality does matter. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 723-726 (2000).
17. Ciais, P. & Jouzel, J. Deuterium and Oxygen 18 in precipitation : an Isotopic Model including Mixed Cloud Processes. *J. Geophys. Res.* **99**, 16793 - 16803 (1994).
18. Armengaud, A., Koster, R. D., Jouzel, J. & Ciais, P. in *Journal of Geophysical Research* (1998).
19. Hoffmann, G., Jouzel, J. & Johnsen, S. J. Last millenium Deuterium excess record from central Greenland over the last millennium: Hints of a North Atlantic signal during the Little Ice Age. *Journal of Geophysical Research* **106**, 14265-14274 (2001).
20. Stenni, B. *et al.* An oceanic cold reversal during the last deglaciation. *Science* **293**, 2074-2077 (2001).
21. Cuffey, K. M. & Vimeux, F. Covariation of carbon dioxide and temperature from the Vostok ice core after deuterium-excess correction. *Nature* **412** (2001).

22. Vimeux, F., Cuffey, K. & Jouzel, J. New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction over the last 420,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 829-843 (2002).
23. Masson-Delmotte, V., Stenni, B. & Jouzel, J. Common millennial scale variability of Antarctica and southern ocean temperatures during the past 5000 years reconstructed from EPICA Dome C ice core. *The Holocene* (in press).
24. Ciais, P. & Jouzel, J. Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Isotopic model, including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research* **99**, 16793 - 16803 (1994).
25. Hoffmann, G., Stievenard, M., Jouzel, J., White, J. W. C. & Johnsen, S. J. in *International Symposium on Isotopes Techniques in the Study of Past and Current Environmental changes in the Hydrosphere and the Atmosphere* (ed. IAEA) 591-602 (, Vienna, 1998).
26. Liu, Z., Brady, E. & Lynch-Stieglitz, J. Global ocean response to orbital forcing in the Holocene. *Paleoceanography* **18**, 1-20 (2003).
27. Cortijo, E. *et al.* Changes in meridional temperature and salinity gradients in the North Atlantic ocean (30°-72°N) during the last interglacial period. *Paleoceanography* **14**, 23-33 (1999).
28. Cortijo, E., Labeyrie, L. D., Elliot, M., Balbon, E. & Tisnerat, N. Rapid climate variability of the North Atlantic Ocean and global climate : a focus of the IMAGES program. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 227-241 (2000).
29. CLIMAP. (Geol. Soc. Am., Boulder, CO, 1981).
30. Cortijo, E. *et al.* Changes in the sea surface hydrology associated with Heinrich event 4 in the North Atlantic Ocean (40-60°N). *Earth Planet. Sci. Lett.* **146**, 29-45 (1997).
31. Fuhrer, K., Wolff, E. W. & Johnsen, S. J. Timescale for dust variability in Greenland Ice core Project (GRIP) ice core in the last 100,000 years. *JGR* **104**, 31043-31052 (1999).
32. Chappellaz, J. *et al.* Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature* **366**, 443-445 (1993).
33. Grachev, A. M. & Severinghaus, J. P. Determining the thermal diffusion factor for 40Ar/36Ar in air to aid paleoreconstruction of abrupt climate change. *J. Phys. Chem.* **107**, 4636-4642 (2003).
34. Waelbroeck, C. *et al.* Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quat. Sci. Rev.* **21**, 295-305 (2002).
35. Berger, A. Long-term variations of the earth's orbital elements. *Celest. Mech.* **15**, 53-74 (1977).

Figure 3

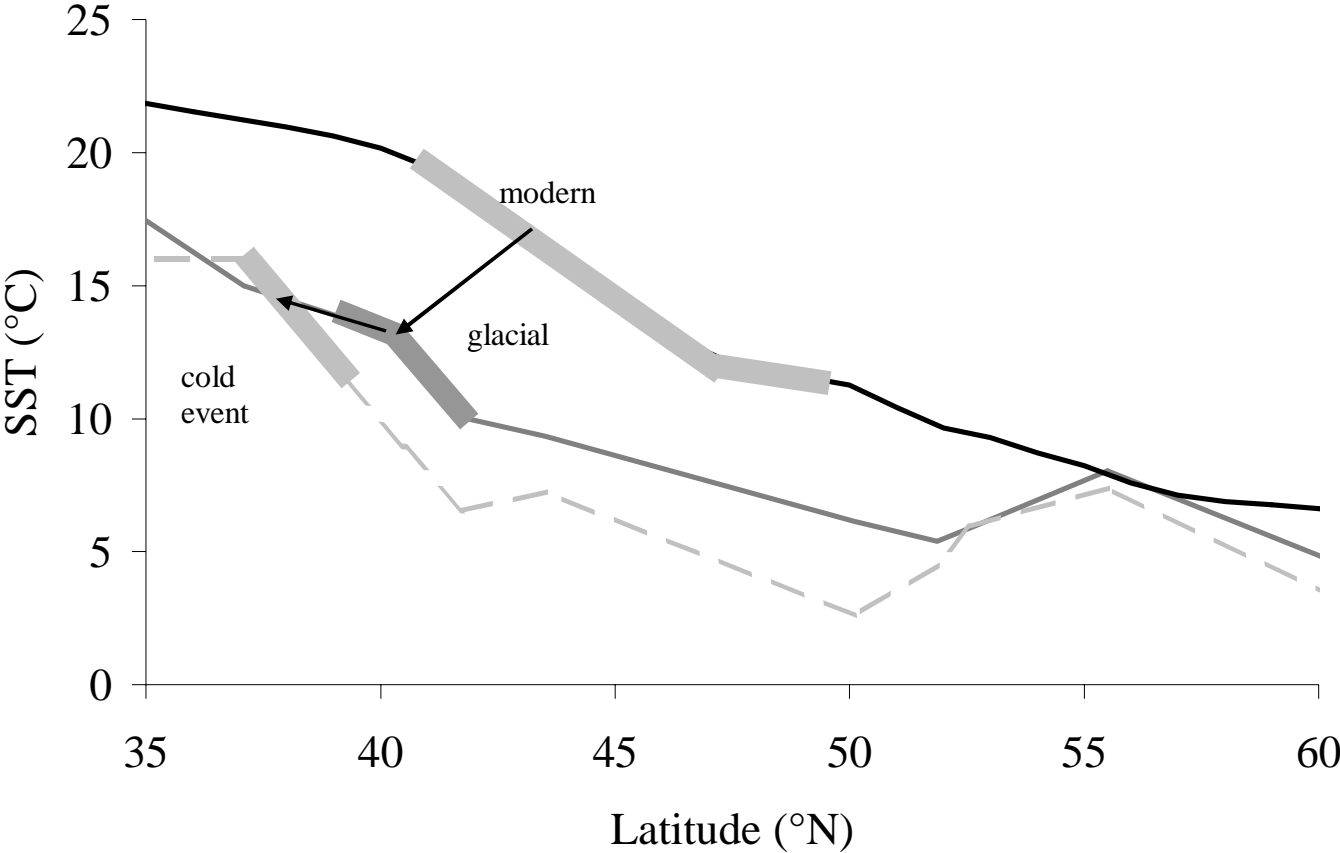




Figure 1

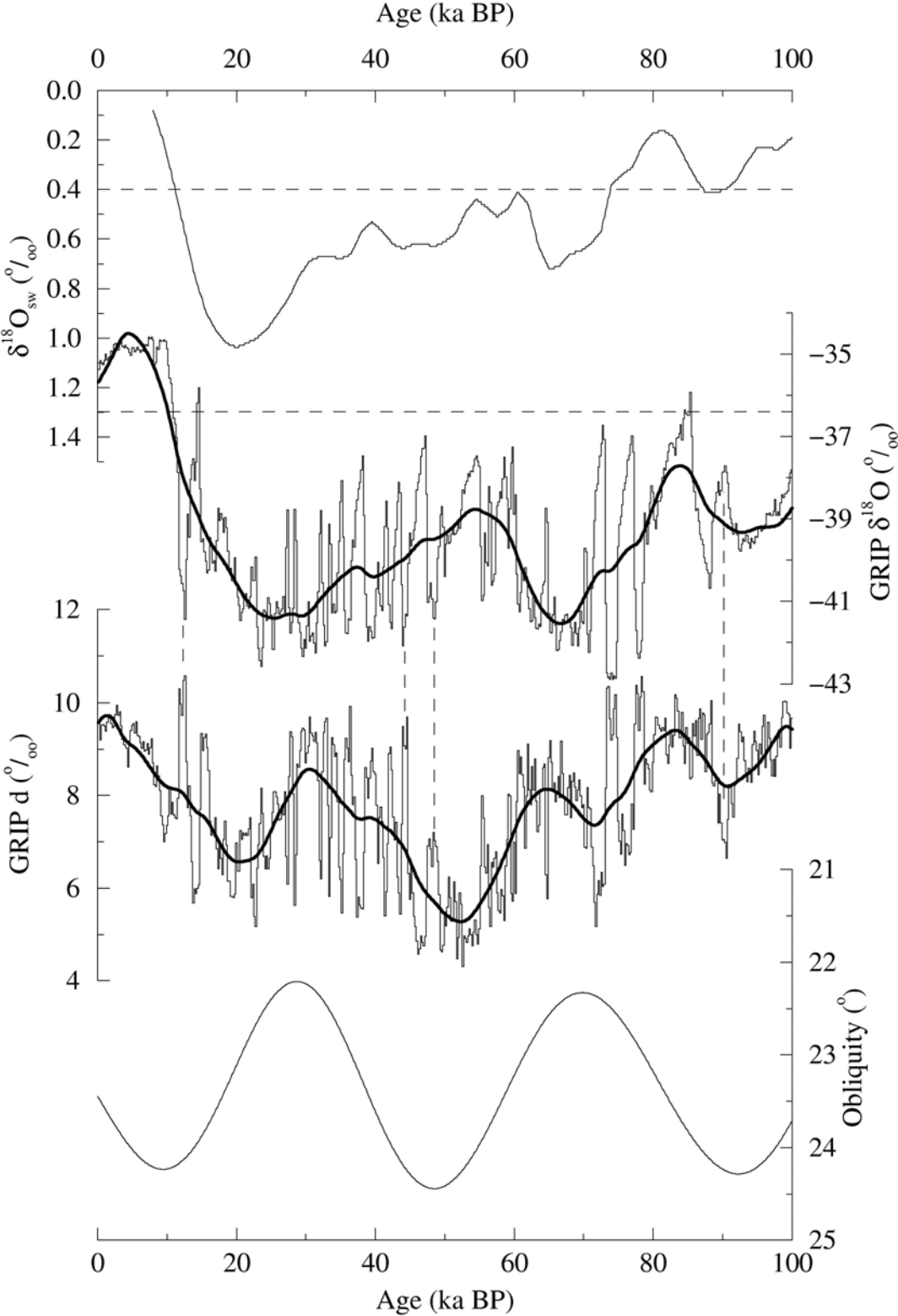
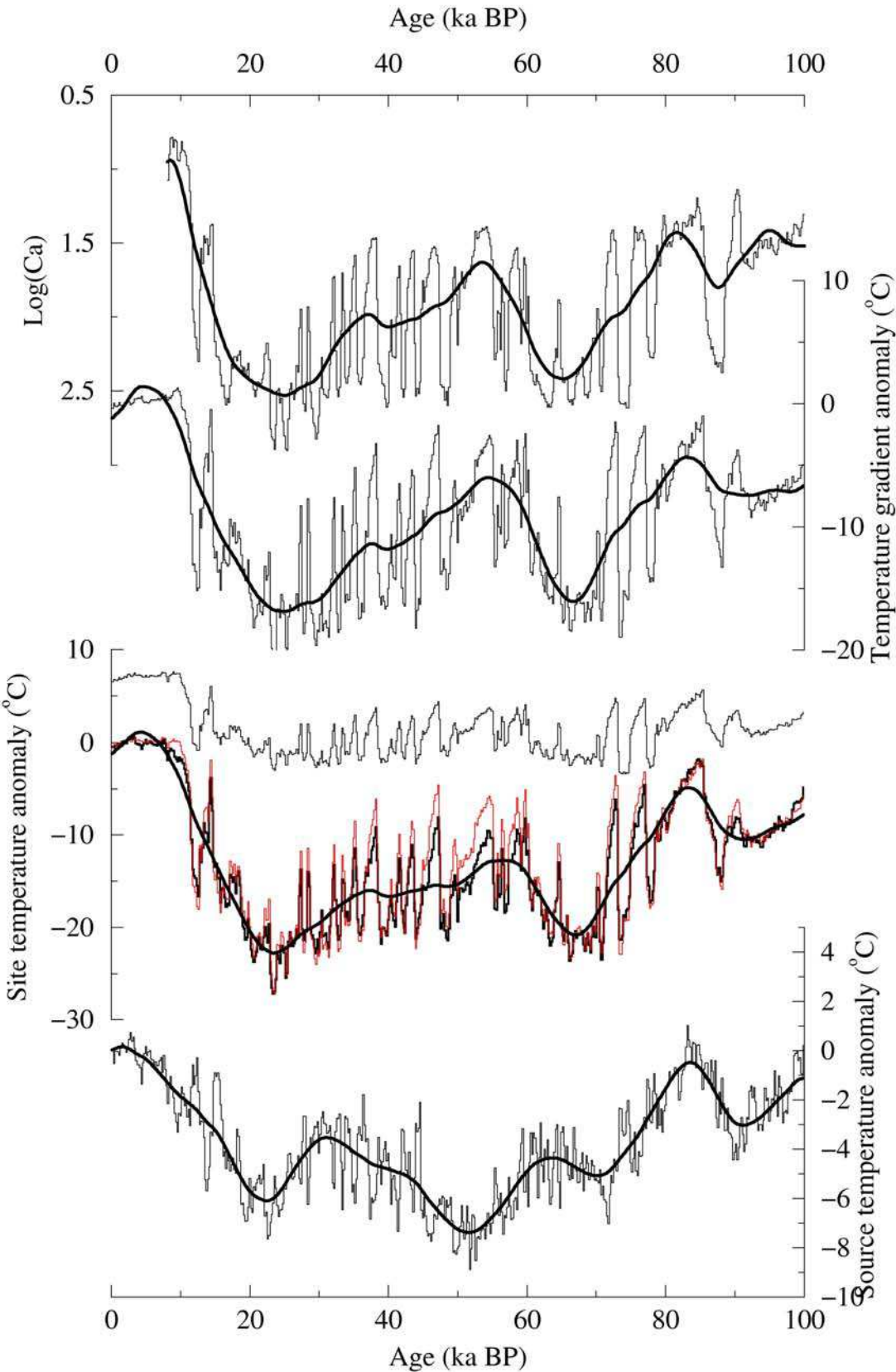


Figure 2





## Greenland Holocene climatic change: different moisture origins at GRIP and NorthGRIP?

V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, M. Stievenard<sup>1</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, A. Landais<sup>1</sup>, G. Hoffmann<sup>1</sup>, O. Cattani<sup>1</sup>, S. Falourd<sup>1</sup>, S.J. Johnsen<sup>2</sup>, D. Dahl-Jensen<sup>2</sup>, A. Sveinsbjornsdottir<sup>3</sup>, J.W.C. White<sup>4</sup>, T. Popp<sup>4</sup>, H. Fischer<sup>5</sup>

<sup>1</sup> IPSL/CEA-CNRS LSCE, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup> Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Denmark

<sup>3</sup> University of Iceland, Reykjavik, Iceland

<sup>4</sup> University of Boulder, Colorado, USA

<sup>5</sup> AWI Bremerhaven, Germany

*En préparation pour Journal of Geophysical Research*

### **Abstract**

Water stable isotope measurements ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) have been conducted on the Holocene part of two deep Greenland ice cores (GRIP, 72°N and NorthGRIP, 75°N). Differences in mean modern isotopic values are compared to simple isotopic modelling of distillation and evaporation conditions of air masses, and suggest different modern moisture origins at the two sites, located 300 km apart.

During the past 10,000 years, the common long-term deuterium excess increasing trend is probably related to the increased relative contribution of low latitude moisture to Greenland snowfall, in response to the change in the Earth obliquity, as symmetrically observed in Antarctica.

Three abrupt GRIP deuterium excess falls punctuate the GRIP excess record (Little Ice Age, 4.5 ka BP and 8.2 ka BP), with parallel but less marked rises in NorthGRIP deuterium excess. We propose that a more local moisture origin at GRIP induces an isotopic compensation mechanism between simultaneous site and source temperature coolings, and leading to a flat  $\delta^{18}O$  profile and well marked excess events. By contrast, NorthGRIP  $\delta^{18}O$  seems less biased by isotopic processes and should provide a more reliable past temperature record.

Last, in order to provide constraints on the climatic variability simulated by coupled ocean-atmosphere climate models, we quantify and discuss the Holocene changes in high

frequency isotopic and climatic variability (with a 4 year time step) associated with the long term changes.

## ***Introduction***

In the context of the ongoing climate change (Houghton, 2001), detailed and quantitative reconstructions of the Holocene climate are necessary to provide fruitful insights on warm climate variability. The sensitivity of climate to obliquity and precession fluctuations involves significant changes in the meridional temperature gradients (Liu et al., 2003; Vimeux et al., 2001) and in the seasonal changes of oceanic and atmospheric circulations, already well documented at tropical (Braconnot et al., 1999) and mid-latitudes (Masson et al., 1999). The early Holocene is probably recording complex reorganisations including the decay of the continental ice sheets and the response to a large solar radiation forcing. In the North Atlantic, rapid climatic changes have taken place during the last episodes of the Laurentide ice sheet collapse (8.2 kaBP) (Grafenstein et al., 1998), and might well be relevant for future climate change if warmer and wetter air masses or increased continental runoff trigger changes in surface water density, oceanic convection, and northward heat transport associated with the thermohaline circulation. The knowledge of centennial scale climate variability during the Holocene in the north Atlantic area is provided by high resolution records from marine sediments (Marchal et al., 2002), (Rimbu et al., 2003), speleothems (McDermott et al., 2001) and ice cores (O'Brien et al., 1995) (Johnsen et al., 2001b) and enables to explore the possibility of recurrent millennial scale oscillations [Bianchi, 1999 #55][Bond, 1997 #1464].

Polar ice cores, sampling the “cold end” of the atmospheric hydrological in each hemisphere, offer an excellent preservation of past snowfall and therefore precipitation stable isotopic composition. Stable isotopes in ice cores have long been used to reconstruct past local temperatures (Dansgaard, 1964; Jouzel et al., 1997) (Jouzel et al., 2003). The stable isotopic composition of an atmospheric water mass is acquired during the evaporation at the ocean surface and depends on the evaporation conditions (sea water isotopic composition, sea surface temperature, and kinetics of the evaporation driven by the sea surface temperature, relative humidity of the above air mass, and surface wind speed) (Merlivat and Jouzel, 1979). During the progressive cooling of the air masses along their path to polar ice sheets, they undergo an isotopic distillation with the preferential loss of heavy isotopes into the rain and snowfalls, controlled by the condensation temperature; an additional kinetic fractionation is

imprinted by condensation of vapor on ice crystals [Jouzel, 1984 #229]. As a result of the progressive air mass distillation, a linear relationship is observed between modern precipitation isotopic composition and modern surface temperature (Craig and Gordon, 1965; Rozanski et al., 1993) [Johnsen, 1989 #641] with a slope of 0.67‰ per °C at northern high latitudes. Whether this relationship holds true in time depends on the stability of the moisture source evaporation conditions, on the distillation history, on the relative changes in condensation versus surface temperature. During glacial periods, it has been shown from both alternative paleothermometry methods and climate models (Krinner, 1997; Werner et al., 2000) that changes in the seasonality of the precipitation can bias very deeply the quantitative isotopic interpretation, at least during glacial times when very dry winter conditions prevail in central Greenland. Recent studies have also suggested that changes in the northern hemisphere stationary waves (resulting in apparent changes in the North Atlantic Oscillation index) influence significantly Greenland accumulation and isotopic composition (Bromwich, 1999) (Appenzeller et al., 1998) (Barlow et al., 1993; Vinther, 2003). Changes in atmospheric circulation, simulated for instance in response to the Maunder minimum solar activity forcing (Shindell, 2001) and associated isotopic processes (changes in snowfall seasonality, changes in moisture source), may therefore bias Greenland  $\delta^{18}\text{O}$ -temperature relationships. A correct quantitative temperature estimation using Greenland ice  $\delta^{18}\text{O}$  requires additional constraints on past atmospheric circulation / hydrological cycle changes.

Interestingly, the combined measurements of both  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of precipitation bring a complementary information focused on evaporation conditions. Indeed, the kinetic fractionation occurring during evaporation at the ocean surface (the “moisture source”) and during snow crystal formation (Jouzel and Merlivat, 1984) have different relative imprints on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  of the initial water vapour, leading to a specific signal in the deuterium excess defined as :  $d = \delta\text{D} - 8 \delta^{18}\text{O}$  (Dansgaard, 1964). Here the slope of 8 results of the mean ratio of the equilibrium fractionation coefficients for the hydrogen and oxygen isotopes, and changes in the kinetics of evaporation or ice crystal formation induce deviations from this 8 slope and therefore deuterium excess fluctuations. Recent studies have shown that the mean seasonal cycle of the deuterium excess in central Greenland is shifted by 2-3 months with respect to local temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  (Hoffmann et al., 1998), due to the thermal inertia of the surface ocean temperature. A deuterium excess record covering the last millennium has also been obtained on two ice cores at GRIP and showed a marked Little Ice Age (Hoffmann

et al., 2001); the authors suggested that central Greenland actually underwent a Little Ice Age cooling but masked in the  $\delta^{18}\text{O}$  record because of site and source temperature compensating effects. Holocene-long deuterium excess fluctuations have only been analysed in Antarctic ice cores (Vimeux et al., 2001; Masson-Delmotte et al., 2004), showing a large site to site dispersion as well as a common Holocene increasing trend. It was proposed that this increase results of different annual mean insolation changes at low and high latitudes, in response to the Holocene change in obliquity : a progressive cooling of high latitudes and a progressive warming of low latitudes should result in a more efficient transport of moisture from warmer low latitude sources to Antarctica. If this hypothesis is correct, then similar trends should be also detected in Greenland, because the impact of obliquity fluctuations modify simultaneously and symmetrically the annual mean insolation in the two hemispheres.

Here we present the first two Greenland deuterium excess records covering the Holocene, measured on two deep ice cores at a bag sample (55 cm) resolution, therefore with a mean temporal resolution better than 4 years. We compare the isotopic records of GRIP (Dansgaard et al., 1993) and NorthGRIP (Dahl-Jensen et al., 1997; Johnsen et al., 2001a), located ~ 320 km apart : (i) modern isotopic levels, (ii) Holocene trends, (iii) Holocene variability, focusing on the deuterium excess signal and the moisture sources, and the comparison with simulations performed with a simple isotopic model. Measurements were conducted on the same samples in Copenhagen for  $\delta^{18}\text{O}$  (analytical precision of 0.05 ‰) and in Saclay for  $\delta\text{D}$  (analytical precision of 0.05 ‰), resulting in an overall precision of 0.7 ‰ for deuterium excess. The common age scale is established from GRIP layer counting and stratigraphic markers including volcanic horizons (Johnsen et al., 2001a).

### ***Modern isotopic levels***

NorthGRIP drilling site (75.10°N and 42.32°W) is located ~320 km to the north of the Greenland summit where the GRIP ice core was drilled (72.35°N, 38.30°W) (Figure 1). The two sites differ by their surface elevation (2917m versus 3200m), mean modern accumulation (19 versus 23 cm of water equivalent per year) and have similar mean modern surface and firn temperatures (−31.6 and −31.7°C). The two sites therefore are located in slightly different contexts which may lead to different meteorological conditions and therefore different isotopic levels. General atmospheric circulation models do not have enough spatial resolution

to be able to capture the different moisture origins and atmospheric circulations for such nearby sites in central Greenland. These models however suggest a dominant moisture origin in central Greenland from the Atlantic ocean and polar seas (60% of the total modern precipitation in modern conditions) (Werner et al., 2001).

The observed modern isotopic compositions of NorthGRIP and GRIP (Figure 3) clearly point out to different air isotopic levels which cannot be accounted for by the weak differences in local surface temperature. The modern NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  is indeed more depleted than at GRIP (-35.5 versus -35.2‰), and its deuterium excess is significantly higher than at GRIP (10.5 versus 9.5‰). Several processes may account for different modern isotopic levels, and some of them can be quantified using a simple isotopic model. We used here the Mixed Cloud isotopic model (MCIM) developed initially by (Ciais and Jouzel, 1994) to simulate Antarctic isotopic processes. Several microphysics parameters of the model have to be adjusted for each site; in particular, the isotopic simulations are particularly sensitive to the prescribed dependency of supersaturation over ice crystals with respect to temperature (controlling the associated kinetic effect and the resulting deuterium excess increase), or to the proportion of condensates which precipitate out of the clouds (controlling the closed cloud versus open cloud distillation, and therefore related to the relative weight of clear sky snowfall with respect to the local cyclogenesis). This latter coefficient requires to be specifically increased for a reasonable simulation of central Greenland modern isotopic levels, by contrast to the usual model tuning for Antarctic conditions. Adjusting the cloud microphysics properties makes sense when considering that clear-sky precipitation plays a much larger role in central Antarctica than in central Greenland, where convective snowfall is more frequent. Another concern is the assumption about the vertical temperature profile, linking surface to condensation temperatures. We use here the same rough assumption as for central Antarctica, with a linear dependency of condensation temperature to surface temperature; even at the glacial-interglacial scale, [Krinner, 1997 #260] suggested that changes in vertical temperature profiles were rather limited in central Greenland.

We have performed simulations forced with the observed annual mean north Atlantic latitudinal distribution of sea surface conditions (temperatures, relative humidity, wind speed) to evaluate the isotopic dependency on different source conditions. The results displayed here are consistent with modern moisture source temperatures ranging from 15 to 20°C; different MCIM tunings could be obtained with slightly colder moisture source temperatures but with the same model sensitivity. Indeed, sensitivity studies conducted to varying site and source



## Greenland Holocene deuterium excess record

temperatures enable to estimate the dependency of central Greenland stable isotopes to site and source temperatures with such simulations, all other parameters being fixed :

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = 0.88 \Delta T_{\text{site}} - 0.58 \Delta T_{\text{source}} \quad (1)$$

$$\Delta d = -0.16 \Delta T_{\text{site}} + 0.74 \Delta T_{\text{source}} \quad (2)$$

These coefficients have been obtained within a range of glacial-interglacial temperature variations (about 25°C for site temperature range and 10°C for source temperature range).  $\delta^{18}\text{O}$  and excess have to be corrected for sea-water isotopic composition (by -0.9‰ per ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and +1.9‰ per ‰ for deuterium excess) (Jouzel et al., 2003). The relative imprint of site and source temperature on each isotopic is rather robust with respect to the adjustment of the MCIM, within typically 20%. An inversion of these equations leads to, assuming no other effects controlling the relationship between precipitation stable isotopes and climatic parameters :

$$\Delta T_{\text{site}} = 1.32 \Delta\delta^{18}\text{O} + 1.04 \Delta d \quad (3)$$

$$\Delta T_{\text{source}} = 0.29 \Delta\delta^{18}\text{O} + 1.58 \Delta d \quad (4)$$

This simple isotopic modeling approach offers a framework in which the observed isotopic fluctuations can be quantified. However, this crude approach does not integrate the changes in central Greenland vertical temperature profile, moisture source wind speed or relative humidity at the moisture source, or changes in air mass history and trajectory, which we know are probably important even at the interannual scale (when NAO type of variability has to be considered).

The relative interplay of site and source temperatures effects on the isotopic profiles may help to understand the different levels and variability of GRIP and NorthGRIP isotopic profiles, taking into account possible compensating effects related to site and source temperatures. For instance, such an isotopic inversion suggests that the mean modern isotopic levels of the two sites are compatible with a 0.6°C lower site temperature at NorthGRIP (which is not observed) and a 1.5°C warmer source temperature for NorthGRIP, relative to GRIP.

What are the processes which can explain the different isotopic levels at GRIP and NorthGRIP nowadays?

- (i) A different seasonality of modern precipitation. Indeed, field observations suggest a more regular year round snow deposition at NorthGRIP than at GRIP, where large cyclones were associated with intense snow built. However,

such a bias should affect more strongly the  $\delta^{18}\text{O}$  level than the excess level, because of its much larger seasonal amplitude.

- (ii) The location of NorthGRIP downstream of GRIP on a common air mass distillation trajectory (Figure 3). This is consistent with a reduced local NorthGRIP accumulation, more depleted  $\delta^{18}\text{O}$  levels and slightly higher excess levels (due to the larger relative impact of ice cloud kinetic fractionation). The observed surface temperatures are much closer than expected from the different latitudes and elevations of the sites and suggest that mesoscale atmospheric features could induce different vertical temperature structures at Summit and in the northern side of Summit. It is therefore possible that condensation temperatures be lower at NorthGRIP than GRIP, consistently with this hypothesis.
- (iii) Different moisture sources (Figure 3). Isotopic modeling (Figure 3) suggests that a 1-2°C warmer moisture source for NorthGRIP compared to GRIP would be compatible with the observed isotopic levels. The probability that NorthGRIP and GRIP have different moisture origins nowadays is also compatible with observations from coastal GNIP stations and traverse data from northwest Greenland (Fischer, 1998). The  $\delta^{18}\text{O}$  of modern surface snow obtained from shallow cores in north western Greenland shows a common first order relationship with surface temperature (either directly measured or extrapolated from direct measurements using a linear dependency on both elevation and latitude) (Figure 3). The apparent  $\delta^{18}\text{O}$ -site temperature slope (see caption of Figure 3) is 0.72‰ ( $r^2=0.96$ ,  $n=50$ ), in good agreement with estimates based on other datasets (Johnsen et al., 1989). In addition to this spatial  $\delta^{18}\text{O}$ /temperature/altitude relationship, the observed  $\delta^{18}\text{O}$  exhibits particularly depleted isotopic levels at 75-77°N (not shown on Figure 3), possibly associated with a relatively larger continentality at such locations. Similarly, the deuterium excess of the northern sites increases when  $\delta^{18}\text{O}$  is more depleted, even at coastal stations, reflecting the larger imprint of ice cloud kinetic fractionation and/or a larger contribution of remote warm moisture sources in northern Greenland.

In summary, NorthGRIP and GRIP modern isotopic levels can be explained by two processes : first, NorthGRIP being located downstream on a common air mass distillation

passing through GRIP ; second, a larger relative contribution of moisture evaporated with higher kinetic fractionation (e.g. from warmer oceanic areas), probably 1-2°C warmer than at GRIP (Figure 4).

### ***Holocene trends***

In order to be independent of the 8.2 ka BP event, we have performed extracted the long term isotopic trends using a 1000 year running average performed on 4 year resampled data (Figure 2b). The GRIP  $\delta^{18}\text{O}$  record shows a small early Holocene optimum about 8000 years (+0.6 ‰ higher than modern levels) ago followed by a small relative minimum about 6000 years ago, a second optimum about 4000 years ago (+0.5‰), and a slow decrease to modern levels. By contrast, NorthGRIP records 30% more pronounced early Holocene optimum (+0.8‰), followed by a plateau until about 4500 years ago, when the same decrease towards modern levels starts.

The GRIP excess records shows a first 2‰ abrupt increase from 9500 years to 8000 years, and a 0.5‰ slower increase until about 5000 years ago, interrupted by a prolonged drop about 4500 years ago, and a second large increase towards a 0.5‰ excess maximum about 3000 years ago; after this relative maximum, the GRIP excess decreases towards modern levels. Although with about half smaller amplitudes, the NorthGRIP excess exhibits the same long term behaviour : a 1‰ increase from the early Holocene towards a first maximum about 6000 years ago, then a small plateau and a second maximum (+0.3‰) about 3000 years ago and the decrease towards modern levels.

Such an early Holocene increasing excess trend has already been observed for central Antarctic ice cores (Vimeux et al., 2001) and could be related to the decrease in the Earth's obliquity (Berger, 1978). Changes in obliquity control changes in annual mean insolation, and probably annual mean ocean surface temperatures (Liu et al., 2003), thereby playing a large role on the meridional atmospheric transport, and the relative contribution of low versus high latitudes on polar moisture origin.

The Holocene-long decrease of annual mean insolation is larger at higher latitudes and is expected to be slightly larger at NorthGRIP than at GRIP (typically by 0.5 W/m<sup>2</sup>). At lower latitudes (typically south of ~43°N here), the annual mean insolation shows a Holocene long increase with larger amplitudes at lower latitudes latitudes (increase of ~1W/m<sup>2</sup> at 20°N, almost no change at 40°N, decrease of ~3.2W/m<sup>2</sup> at 60°N and of ~4.2W/m<sup>2</sup> at 70°N). The

larger isotopic trends at NorthGRIP compared to GRIP during the last 8000 years may at least partly reflect moisture sources located further south. Sea-surface-temperature reconstructions from the north Atlantic and Polar Seas deep sea cores drilled at latitudes from 45°N to 75°N (Marchal et al., 2002) (Andersen et al., 2004) (Rimbu et al., 2003) show cooling ranges of 1.5 to 4°C over the last 10 000 years. The apparent Greenland temperature cooling is therefore weaker than the one estimated for north Atlantic ocean at temperate to polar latitudes. Recent records obtained from trace elements in tropical Atlantic sediment cores (e.g. (Rühlemann et al., 1999)) suggest an increasing trend by typically 1°C in 10 000 years. Warmer subtropics (thereby higher evaporation), cooler high latitudes (and reduced high altitude evaporation) are consistent with the observed warming of central Greenland moisture source. The larger moisture source change estimated for NorthGRIP is consistent with a larger proportion of its moisture provided by subtropical moisture sources. We however need to evaluate the part of these trends which can be attributed to site versus source temperature changes.

This can be evaluated using the inversion from the previous section. GRIP reconstructed site temperature shows first a 2°C rapid increase until 8000 years ago, a 0.5°C Holocene optimum from 8000 to 6500 years ago, and, surprisingly, a marked 1°C maximum about 3000 years ago, followed by a progressive decrease towards modern levels; this structure is not compatible with the borehole temperature profile and other processes such as changes in precipitation seasonality might be at play. The GRIP source temperature shows a 3°C temperature increase until 6000 BP and the same surprising optimum about 3000 years ago. The NorthGRIP reconstructed site and source temperatures also show a large early Holocene increase (+1.2°C for the source and 0.5°C for the site temperature), a very stable plateau with 0.5°C warmer conditions ending abruptly after 6000 years BP, and a small secondary optimum about 3000 years ago.

Holocene  $\delta^{18}\text{O}$  trends might be significantly biased by source temperature effects, which, when taken into account, lead to a larger consistency with the borehole derived surface temperature (Figure 2c) both in terms of timing and amplitude of the mid-Holocene optimum (~0.5 to 1°C from the isotopes, to compare to a maximum of 2.4°C from the borehole profile). The inversion also suggests that the long term trends of GRIP  $\delta^{18}\text{O}$  might be more strongly biased than NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$ , and reversely that NorthGRIP excess might be more strongly biased by site temperature changes than GRIP excess.

One of the trickiest sources of bias in the  $\delta^{18}\text{O}$  records from deep ice cores is the intermittency of the snowfall. Drastic changes in snowfall seasonality have been suggested to

control the apparent glacial-Holocene discrepancy between borehole and gas fractionation thermometry and isotopic levels in GRIP ice cores. This hypothesis has been verified using LGM atmospheric general circulation simulations forced by CLIMAP SST reconstructions. Seasonality changes during the Holocene are expected to take place in response to changes in the insolation seasonal cycle, due to precession. Changes in northern hemisphere winter stationary waves have been suggested to respond to precession during mid-Holocene (Rimbu et al., 2003), and to natural forcings (Shindell, 2001); in western Europe, changes in the seasonality of mid-latitude precipitation have been clearly identified during the Little Ice Age (Masson-Delmotte and al, in press). Although high resolution isotopic measurement and back diffusion studies enable to extract the winter  $\delta^{18}\text{O}$  signal (Vinther, 2003), it is not possible to reconstruct the seasonality of accumulation. From considerations about modern NAO imprint on Greenland climate, a mean mid-Holocene change inducing a positive NAO atmospheric pattern during winter (Rimbu et al., 2003) would result in warmer temperatures south of Greenland (possibly all year round due to ocean inertia) and an increase in winter snowfall, in addition to warmer conditions in northwestern Europe and cooler conditions in southern Europe (Masson et al., 1999). Ignoring source effects (because the deuterium excess change between mid-Holocene and recent times is weak), an increase in the relative contribution of winter snowfall during warmer annual mean conditions is expected to result in a “cold bias” and an underestimation of local temperature changes from the annual mean  $\delta^{18}\text{O}$  signal in central Greenland ice cores. This hypothesis could be tested using different coupled ocean-atmosphere simulations of mid-Holocene response to orbital forcing.

### ***Holocene variability***

In order to separate the slow trends and the millennial scale variability from the higher frequencies, we have used a singular spectrum analysis and extracted the first components corresponding to frequency ranges above 600 years. The results are displayed on Figure 2b for GRIP and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  and excess. There is no periodic millennial scale component in any of these signals but a succession of aperiodic fluctuations. For comparison, the timing of the Icelandic ice rafted detritus recorded in north Atlantic cores (Bond et al., 1997b) are displayed as stars on Figure 2b.

As noted by (Johnsen et al., 2001a), the NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  profile shows a higher similarity with the Holocene changes in Greenland surface temperature extracted from the borehole temperature profile (Dahl-Jensen et al., 1998) than GRIP  $\delta^{18}\text{O}$  profile. Part of the

explanation could arise from the inversion of the NorthGRIP borehole temperature profile, which should be measured at high precision during the coming field season; the different glacial-interglacial  $\delta^{18}\text{O}$  amplitude seems at least partly associated with different temperature changes at the two sites [NorthGRIP-community-members, in revision, accepted for publication #2983].

It is however remarkable that NorthGRIP and GRIP  $\delta^{18}\text{O}$  profiles show two “bifurcation” points where they have distinct relative trends (Figure 2b): first, before and after 8.2 ka BP; second, before and after 4.5 ka BP. These two time periods correspond to large reorganizations in the northern hemisphere climate system. The 8.2 ka BP event is the last abrupt change in the thermohaline circulation, due to brutal meltwater inflow from the Laurentide ice sheet and detected in Greenland and Europe (Grafenstein et al., 1998)[McDermott, 2001 #1132]. The 4.5 ka BP event is documented in some north Atlantic SST records and takes place after major changes in the tropics (end of the humid African period)[Gasse, 1994 #1807]. These two time periods correspond to different  $\delta^{18}\text{O}$  fluctuations at GRIP and NorthGRIP. The small isotopic differences between GRIP and NorthGRIP may correspond to subtle changes in precipitation seasonality, atmospheric vertical structure (condensation versus surface temperature), and moisture origin. We have no clue to assess the first two points but the deuterium excess data should help to constrain past changes in moisture origin.

Indeed, the GRIP deuterium excess shows three major drops during the Holocene : about 8.2 ka BP, about 4.5 ka BP, in addition to the Little Ice Age, about 0.5 ka BP, already identified by (Hoffmann et al., 2001). The two time periods where GRIP and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  “trajectories” cross each other are also clearly recorded in GRIP deuterium excess and should correspond to dramatic changes in GRIP moisture source evaporation conditions. Unexpectedly, NorthGRIP deuterium excess does not mimic GRIP deuterium excess. During these three events, NorthGRIP exhibits systematically deuterium excess increases, in phase opposition to GRIP deuterium excess decreases. Moreover, NorthGRIP deuterium excess seems to exhibit systematically higher levels during each of the IRD events recorded in a north Atlantic sediment core (Bond et al., 1997a), which could also have countermarks in the tropical Atlantic off-shore west Africa (de Menocal et al., 2000).

The quantitative site and source temperature reconstruction (Figure 2c) suggests that GRIP, NorthGRIP and GRIP moisture source undergo local temperature decreases during the LIA ( $-1^{\circ}\text{C}$  in Greenland,  $-2^{\circ}\text{C}$  at GRIP moisture source) and at 8200 BP ( $-1^{\circ}\text{C}$  for

## Greenland Holocene deuterium excess record

NorthGRIP,  $-2^{\circ}\text{C}$  at GRIP moisture source,  $-2.5^{\circ}\text{C}$  for GRIP). The GRIP and NorthGRIP site temperature reconstructions also exhibit a rather early “medieval warm period” consistently with climate records of high northern latitudes [Bradley, 2003 #2986]. These events do not clearly imprint NorthGRIP moisture source (small signal of opposite sign), confirming our suggestion that GRIP receives moisture from higher latitudes undergoing similar climatic changes as central Greenland, whereas NorthGRIP receives a larger proportion of moisture from warmer remote sources. A cooling of the north Atlantic area then results in both a large cooling of the moisture source and a cooling of Greenland temperatures, resulting in a GRIP excess drop and a partial compensation inducing a relatively stable  $\delta^{18}\text{O}$  in GRIP ice core. This scenario is possible for the 8200 BP and LIA events. Last, the 4500 BP cooling strongly imprinted in GRIP site and source temperatures could be related to processes affecting local cyclogenesis, for instance in the Labrador Sea [Krinner, 1997 #260].

On the contrary, NorthGRIP receiving a larger proportion of its moisture from more remote areas, not directly affected by such “north Atlantic” events, undergoes a relatively larger contribution of low latitude moisture during cold northern events, resulting in a warming of the source, a cooling of the site, a decreased  $\delta^{18}\text{O}$  signal and a slightly increased deuterium excess. In this respect, NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  would be a better temperature proxy (as already discussed above) and GRIP deuterium excess would be a marker of high latitude evaporation conditions (Figure 4). The shape of the GRIP source temperature decreases during the 8200 BP, 4500 BP and LIA events shows each time a first decrease followed by a progressive return to normal levels, similarly to the shape of rapid climate changes during glacial times in response to changes in the thermohaline circulation [Renssen, 2001 #1133].

In addition to the centennial scale fluctuations, the GRIP and NorthGRIP isotopic records discussed here do sample high frequency climate variability. In order to estimate the Holocene changes of this variability, we have calculated a running standard deviation using the 4 year resampled records of  $\delta^{18}\text{O}$ , deuterium excess, as well as estimated site and source temperatures. We have calculated the same diagnostic both from the initial isotopic profiles and from the reconstructed site and source temperatures, and the main conclusions remain unchanged. The interannual variability is largest at the beginning of the Holocene (before 8000 years ago), followed by a minimum about 7000 years ago. It therefore seems that the warmest temperature conditions are associated with a larger interannual stability. There is a  $\sim 20\%$  increasing trend in the  $\delta^{18}\text{O}$  interannual variability during the past 7000 years at both GRIP and NorthGRIP, and a  $\sim 25\%$  decreasing trend of the excess interannual variability

during the past 6000 years. We therefore suggest that the interannual variability is inversely related to the mean climate state, with warm conditions systematically associated with a larger stability and a decreased interannual variability.

This diagnostic can similarly be extracted from climate model simulations and therefore should enable to evaluate the realism of such coupled ocean-atmosphere-sea-ice models simulated variability. For reference, we have displayed in Table 1 the mean isotopic levels and standard deviation for the last millennium and the millennium centered onto 6000 years ago. Intercomparisons of long control simulations performed with such models clearly point out to large systematic differences in the spectrum of simulated variability, and capturing correctly this variability is critical with respect to the validity of future climate change forecasts.

## **Conclusions**

GRIP and NorthGRIP deep ice cores, although related about 300 km apart, record different climate histories in the isotopic composition of their ice. We have shown that they probably have different moisture origin nowadays, which deserves to be checked with backtrajectories, meso-scale atmospheric models equipped with explicit moisture tagging and/or isotopic modelling, or remote sensing tracking of cloud trajectories.

We suggest that GRIP Holocene  $\delta^{18}\text{O}$  record is more strongly biased by compensation effects between site and source temperature co-fluctuations than NorthGRIP, receiving a larger proportion of its moisture from remote moisture sources. Site and source compensation effects have to be taken into account even during the Holocene, as in Antarctica [Masson-Delmotte, 2004 #2301]. Although crude and neglecting important factors such as wind speed or relative humidity, which can control evaporation kinetics at the ocean surface, our isotopic inversion suggests a rather satisfying agreement between NorthGRIP reconstructed site temperature and south and central Greenland borehole temperature records.

GRIP and NorthGRIP deuterium excess show systematic Holocene-long increasing trends, which should as for Antarctica be related to changes in the obliquity of the Earth. The progressive Holocene decrease in obliquity results in a increase of low latitude annual mean insolation (a warming of low latitude ocean temperatures), a decrease of high latitude annual mean insolation (a cooling of high latitude oceans), and an increase in the latitudinal temperature gradient, which should enhance the relative contribution of (relatively warmer)



## Greenland Holocene deuterium excess record

low latitudes to the Greenland moisture supply and provides a consistent explanation for the observed deuterium excess increase.

The GRIP deuterium excess is suggested to be a better record of north Atlantic evaporation conditions. When quantified in terms of GRIP source temperature, it reveals three events with abrupt temperature decreases of  $\sim 2^{\circ}\text{C}$  followed by a progressive return to normal conditions, 8200, 4500 and  $\sim 500$  years ago. The first event is believed to reflect a change in north Atlantic thermohaline circulation in response to the last massive freshwater input from the Laurentide area. The last event could be related to the Little Ice Age and the Maunder minimum of solar activity, possibly amplified by atmospheric circulation changes in the north Atlantic sector. The 4500 BP event is not so clearly recorded at other locations and could be specific to GRIP and the most local moisture source region (such as the Labrador Sea).

Changes in the seasonality of the precipitation may also take place during the Holocene, in response for instance to orbital forcing. Coupled ocean-atmosphere simulations forced by mid-Holocene insolation could bring insights on the seasonality induced biases, if the mid-latitude atmospheric stationary waves reveal significant changes as suggested by [Masson, 1998 #345].

The so-called 8.2kBP rapid event is clearly recorded in GRIP and NorthGRIP deep ice cores, in the  $\delta^{18}\text{O}$  profiles. This rapid event has however a very specific imprint on the deuterium excess profiles : (i) it is only visible in GRIP deuterium excess signal, suggesting that it only affects strongly GRIP moisture source and not North GRIP moisture source (limited geographical spread); (ii) it is recorded as a GRIP deuterium excess abrupt decrease, while all the other cold events during the glacial period are associated with a deuterium excess increase, reflecting probably drastic changes in the evaporation areas. We therefore suggest that the 8.2 ka rapid event does differ from the rapid climatic events recorded in full glacial conditions. Whether this behaviour is common or not to other rapid events taking place during periods of intermediate extent of the ice sheets could be evaluated by detailed studies conducted on the first rapid event recorded during this climatic cycle in Greenland, recorded in NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  [NorthGRIP-community-members, in revision, accepted for publication #2983].

Last, the high resolution isotopic records also enable to estimate the changes in interannual variability associated with the mean changes....

## References

- Andersen, C., N. Koç, A. Jennings and J.T. Andrews, 2004. Non uniform response of the major surface currents in the Nordic Seas to insolation forcing : implications for the Holocene climate variability. *Paleoceanography*, **19**, 1-16.
- Appenzeller, C., T.F. Stocker and M. Anklin, 1998. North Atlantic Oscillation Dynamics recorded in Greenland Ice cores. *Science*, **282**, 446-449.
- Barlow, L.K., J.W.C. White, R.G. Barry, J.C. Rogers and P.M. Grootes, 1993. The North Atlantic Oscillation Signature In Deuterium and Deuterium Excess Signals in The Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, 1840-1970. *Geophysical Research Letters*, **20**(24), 2901-2904.
- Berger, A., 1978. Long-term variation of daily insolation and Quaternary climatic changes. *Journal of Atmospheric Sciences*, **35**(12), 2362--2367.
- Bond, G. et al., 1997a. A pervasive millennial-scale cycle in the north atlantic Holocene and glacial climates. *Science*, **278**, 1257-1266.
- Bond, G. et al., 1997b. A pervasive Millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. *Science*, **278**, 1257 - 1266.
- Braconnot, P., O. Marti, S. Joussaume and Y. Leclainche, 1999. Ocean feedbacks in response to 6 kyr insolation, *Journal of Climate*.
- Bromwich, D.H., Q.S.Chen, Y.F.Li and R.I. Cullather, 1999. Precipitation over Greenland and its relation to the North Atlantic Oscillation. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 22,103-22,115.
- Ciais, P. and J. Jouzel, 1994. Deuterium and Oxygen 18 in precipitation : an Isotopic Model including Mixed Cloud Processes. *J. Geophys. Res.*, **99**(D8), 16793 - 16803.
- Craig, H. and L.I. Gordon, 1965. Deuterium and Oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: *Stable Isotopes in Oceanographic studies and Paleotemperatures*, Ed.: . Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di geologia nucleare - Pisa, Spoleto, pp. 9-130.
- Dahl-Jensen, D. et al., 1997. A search in north Greenland for a new ice-core drill site. *Journal of Glaciology*, **43**(144), 300-306.
- Dahl-Jensen, D. et al., 1998. Past temperatures directly from the Greenland ice sheet. *Science*, **282**, 268-271.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**, 436-468.

## Greenland Holocene deuterium excess record

- Dansgaard, W. et al., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, **364**, 218-220.
- de Menocal, P., J. Ortiz, T. Guilderson and M. Sarnthein, 2000. Coherent high- and low-latitude climate variability during the holocene warm period. *Science*, **288**(5474), 2198-2202.
- Fischer, H., Werner, M., Wagenbach, D., Schwager, M., Thorsteinsson, T., Wilhelms, F., Kipfstuhl, J., Sommer, S., 1998. Little ice age clearly recorded in northern Greenland ice cores. *Geophysical Research Letters*, **25**, 1749-1752.
- Grafenstein, U.V., E. Erlenkeuser, J. Müller, J. Jouzel and S. Johnsen, 1998. The cold event 8200 years ago documented in oxygen isotope records of precipitation in Europe and Greenland. *Climate Dynamics*, **14**, 73--81.
- Hoffmann, G., J. Jouzel and S.J. Johnsen, 2001. Last millenium Deuterium excess record from central Greenland over the last millennium: Hints of a North Atlantic signal during the Little Ice Age. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 14265-14274.
- Hoffmann, G., M. Stievenard, J. Jouzel, J.W.C. White and S.J. Johnsen, 1998. Deuterium excess record from central Greenland, modelling and observations. In: *Isotope techniques in the study of environmental changes*, IAEA, Vienna, 14-18 April 1997, Ed.: , pp. 591--602.
- Houghton, J.T., 2001. *Climate change 2001 : the Scientific Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, 896 pp.
- Johnsen, S. et al., 2001a. Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. *Journal of Quaternary Science*, **16**, 299-307.
- Johnsen, S., W. Dansgaard and J. White, 1989. The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus*, **41B**, 452-468.
- Johnsen, S.J. et al., 2001b. Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye3, GRIP, GISP2, Renland and North GRIP. *Journal of Quaternary Science*, **16**(4), 299-307.
- Jouzel, J. et al., 1997. Validity of the temperature reconstruction from ice cores. *J.Geophys.Res.*, **102**(C12), 26471 - 26487.
- Jouzel, J. and L. Merlivat, 1984. Deuterium and oxygen 18 in precipitation : modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research*, **89**(D7), 11749--11757.

## Greenland Holocene deuterium excess record

- Jouzel, J. et al., 2003. Magnitude of the Isotope/Temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores. *J.Geophys.Res.*, **108**(D12), 1029-1046.
- Krinner, G., C. Genthon and J. Jouzel, 1997. GCM analysis of local influences on ice core delta signals. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2825-2828.
- Liu, Z., E. Brady and J. Lynch-Stieglitz, 2003. Global ocean response to orbital forcing in the Holocene. *Paleoceanography*, **18**, 1-20.
- Marchal, O. et al., 2002. Apparent long-term cooling of the sea surface in the northeast Atlantic and Mediterranean during the Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 455-483.
- Masson, V. et al., 1999. Mid-Holocene climate over Europe: what can we infer from PMIP model-data comparisons. *Climate Dynamics*, **15**, 163--182.
- Masson-Delmotte, V. and al, in press. Changes in European precipitation seasonality and in drought frequencies revealed by a four-century long tree-ring isotopic record from Brittany, western France. *Climate Dynamics*.
- Masson-Delmotte, V., B. Stenni and J. Jouzel, 2004. Common millennial scale variability of Antarctic and southern ocean temperatures during the past 5000 years reconstructed from EPICA Dome C ice core,. *The Holocene*, **14**, 145-151.
- McDermott, F., D.P. Matthey and C. Hawkesworth, 2001. Centennial-scale holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem delta O-18 record from SW Ireland. *Science*, **294**(5545), 1328-1331.
- Merlivat, L. and J. Jouzel, 1979. Global climatic interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **84**(C8).
- O'Brien, s.r. et al., 1995. Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. *Science*, **270**, 1962 - 1964.
- Rimbu, N., G. Lohmann, J.-H. Kim, H.W. Arz and R. Schneider, 2003. Arctic/North Atlantic Oscillation signature in Holocene sea surface temperature trends as obtained from alkenone data. *Geophysical Research Letters*, **30**, 131-134.
- Rozanski, K., L. Araguas-Araguas and R. Gonfiantini, 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Ed.: K.L.L. P. K. Swart, J. McKenzie, and S. Savin. AGU Geophys. Monogr., pp. 1-37.
- Rühlemann, C., S. Mulitza, P.J. Müller, G. Wefer and R. Zahn, 1999. Warming of the tropical Atlantic Ocean and slowdown of thermohaline circulation during the last deglaciation. *Nature*(402), 511-514.

## Greenland Holocene deuterium excess record

- Shindell, D.T., G.A. Schmidt, M.E. Mann, D. Rind, and A. Waple, 2001. Solar forcing of regional climate change during the Maunder Minimum. *Science*, **294**, 2149-2152.
- Vimeux, F. et al., 2001. Holocene hydrological cycle changes in the southern hemisphere documented in East Antarctic deuterium excess records. *Climate Dynamics*, **17**, 503-513.
- Vinther, B.M., S. J. Johnsen, K. K. Andersen, H. B. Clausen, and A. W. Hansen, 2003. NAO signal recorded in the stable isotopes of Greenland ice cores. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1387-1390.
- Werner, M., M. Heimann and G. Hoffmann, 2001. Isotopic composition and origin of polar precipitation in present and glacial climate simulations. *Tellus*, **53B**, 53-71.
- Werner, M., U. Mikolajewicz, M. Heimann and G. Hoffmann, 2000. Borehole versus isotope temperatures on Greenland : Seasonality does matter. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 723-726.

## **List of figures**

Figure 1 :

a) Map of Greenland showing the location of GRIP and North GRIP deep drilling sites as well as the North Greenland traverse stable isotope sampling sites and the coastal IAEA stations.

b) Surface temperature : observed annual mean surface temperature (station and traverse data from Figure 1a) versus estimated annual mean surface temperature using local elevation and latitude (with the observed slopes :  $-7.9^{\circ}\text{C}$  per 1000m elevation and  $-1.01^{\circ}\text{C}$  per  $^{\circ}\text{N}$  latitude).

Figure 2 :

a) 25 year resampled isotopic fluctuations at GRIP (grey line) and NorthGRIP (black line) and 20 point (500 year) running averages. The upper part of NorthGRIP record is obtained by stacking two shallow cores (S1 and S2) with the upper part of the deep ice core. Top panel,  $\delta^{18}\text{O}$  (‰); bottom panel, deuterium excess (‰).

b) 1000 year running average (top;  $\delta^{18}\text{O}$ , black, and deuterium excess, red; site temperature, black dashed line; reconstructed source temperature, red dashed line) and running standard deviation (bottom) calculated from 4 year resampled isotopic profiles for NorthGRIP (left) and GRIP (right).

c) GRIP temperature derived from the borehole temperature profile (Dahl-Jensen et al., 1998) ; GRIP (grey lines) and NorthGRIP (black lines) (top panel) site (top panel) and source (bottom panel) temperatures derived from GRIP and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  and deuterium excess corrected for sea-water  $\delta^{18}\text{O}$  (until 8000 BP) and inversed using equations (3) and (4).

Figure 3 :

## Greenland Holocene deuterium excess record

a)  $\delta^{18}\text{O}$  versus local temperature. Surface temperatures are either directly available or estimated from a linear regression on site latitude and elevation, fitted to the 19 direct temperature measurements available among the Greenland sites described in Figure 1a (with slopes of 7.9 °C per 1000m elevation and a slope of 1°C per degree latitude) ; long-term mean annual  $\delta^{18}\text{O}$  is estimated from IAEA stations along the duration of monitoring, and over the last 50 years from traverse pits and from GRIP and NorthGRIP ice cores. Simulations performed with the MCIM isotopic model with source temperatures of 15°C (dashed line) and 20°C (solid line) are also displayed.

b) Same as Figure 3a but for observed and simulated deuterium excess as a function of  $\delta^{18}\text{O}$  .

Figure 4 : variations of site and source temperatures during the so-called 8.2 kBP event. Left, GRIP. Right, NorthGRIP. Top, source temperature (black, from our reconstruction; red, from a 1°C per ‰ conversion from the deuterium excess only). Bottom, site temperature (black, from our reconstruction; red, from the spatial slope of 0.67‰ per °C conversion directly using the  $\delta^{18}\text{O}$  profiles). The time scale is centered onto the start of the event (the last positive temperature anomaly before the prolonged cooling episode). The arrows indicate estimates of the event duration.

Figure 5 : schematic view of latitudinal changes in site and source temperature for two moisture sources and Greenland temperature

## Greenland Holocene deuterium excess record

Table 1 : mid-Holocene change in isotopic interannual variability as calculated from 4-year resampled isotopic and temperature profiles from GRIP and NorthGRIP

	GRIP $\delta^{18}\text{O}$ Tsite	GRIP Excess Tsource	NorthGRIP $\delta^{18}\text{O}$ Tsite	NorthGRIP excess Tsource
Control period, (last millennium) Standard deviation	0.59	0.66	0.60	0.56
Mid-Holocene period (5500 to 6500 BP) Standard deviation	0.48	0.71	0.55	0.75
Standard deviation change (mid Holocene minus control)	-0.11	+0.05	-0.05	+0.19
Mean change (mid-Holocene minus control)	+0.43	-0.07	+0.58	+0.06



Greenland Holocene deuterium excess record

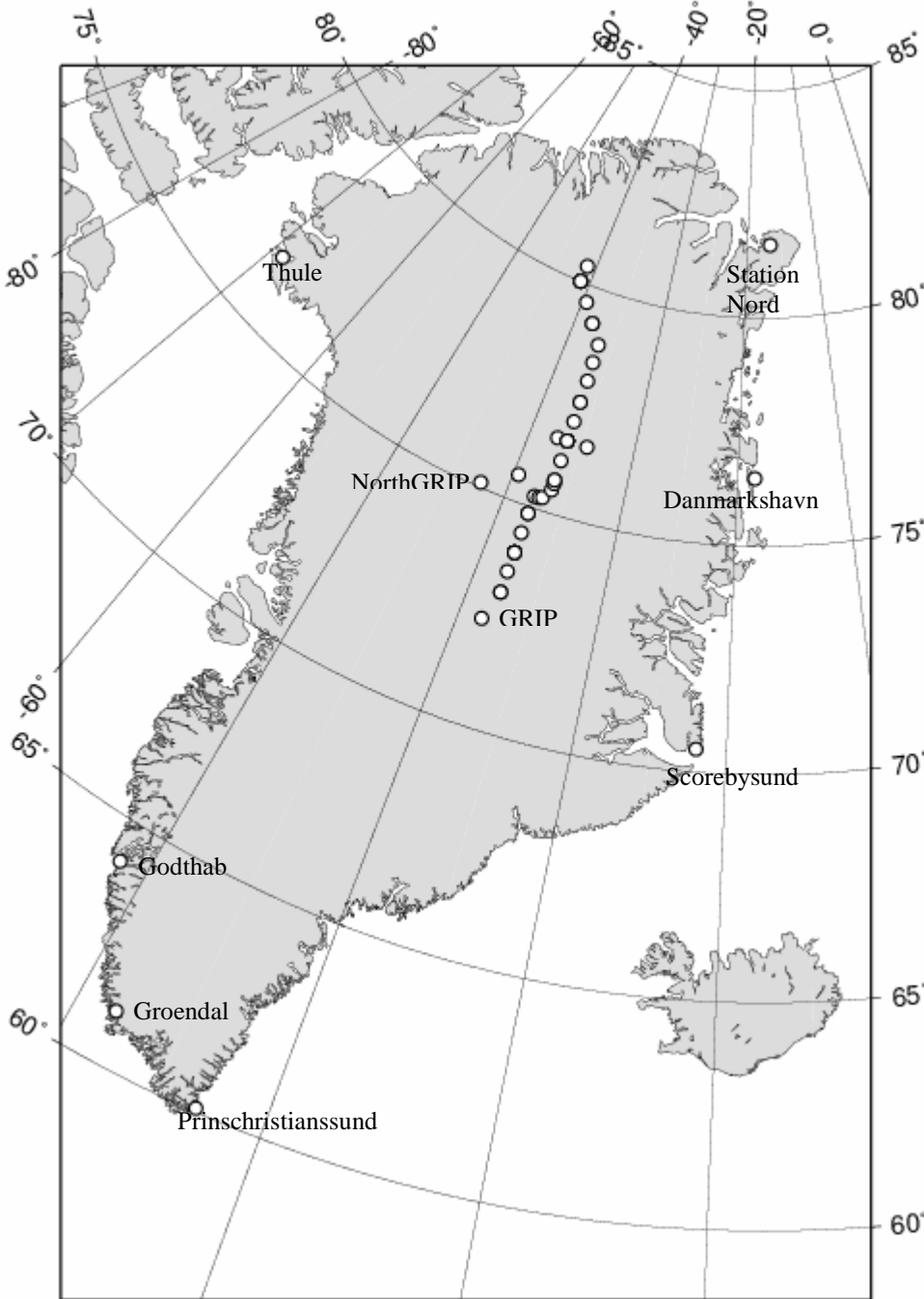
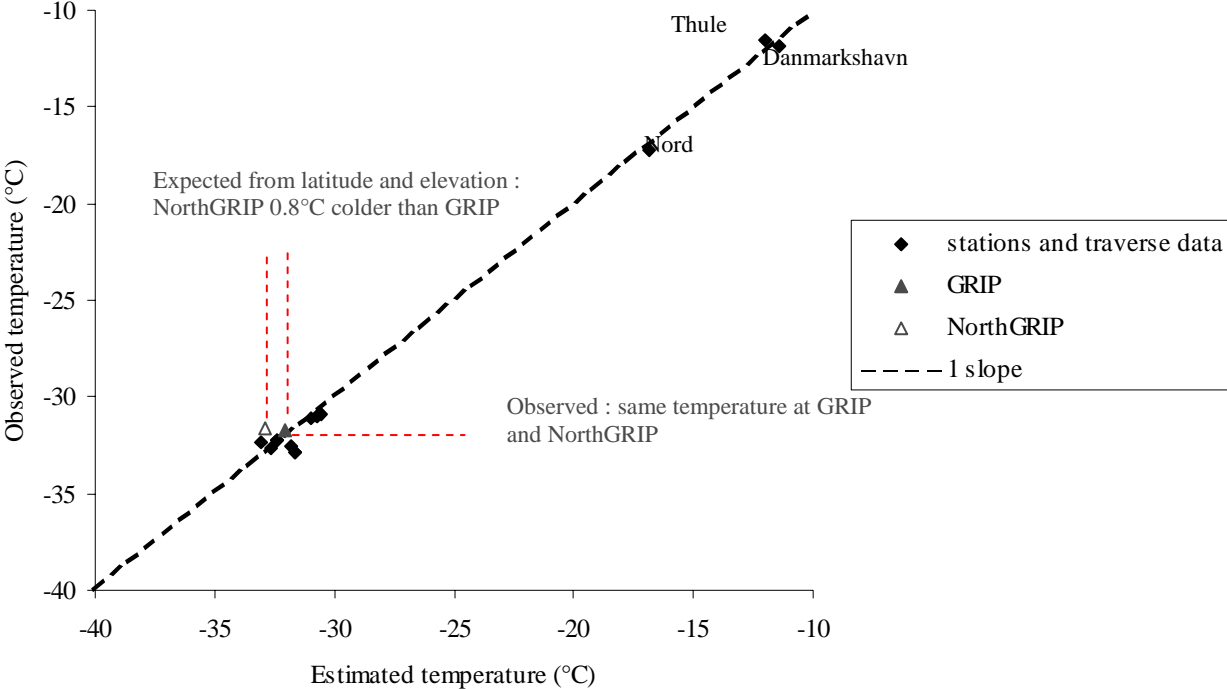


Figure 1a)

Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 1b)



Greenland Holocene deuterium excess record

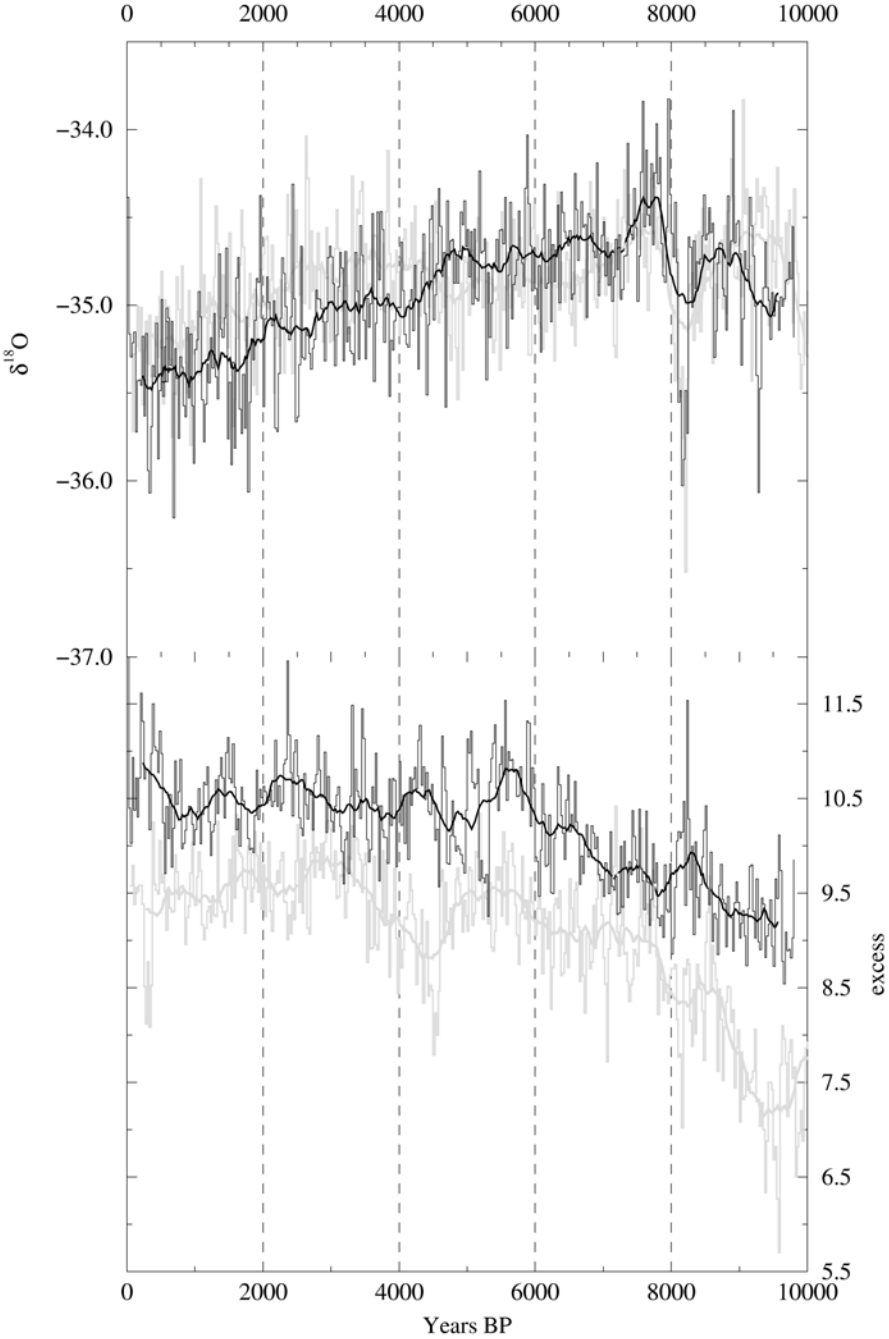
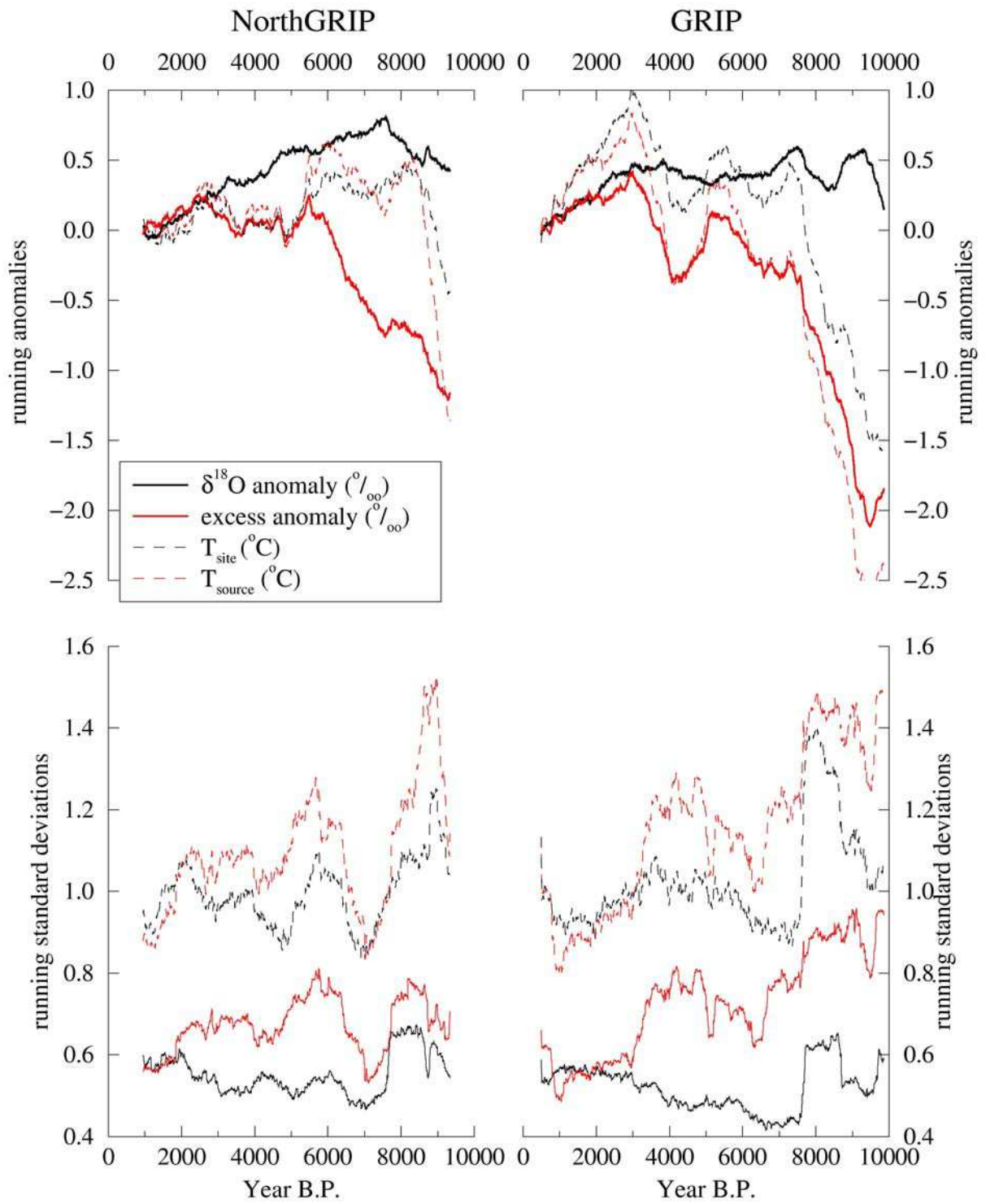


Figure 2a)

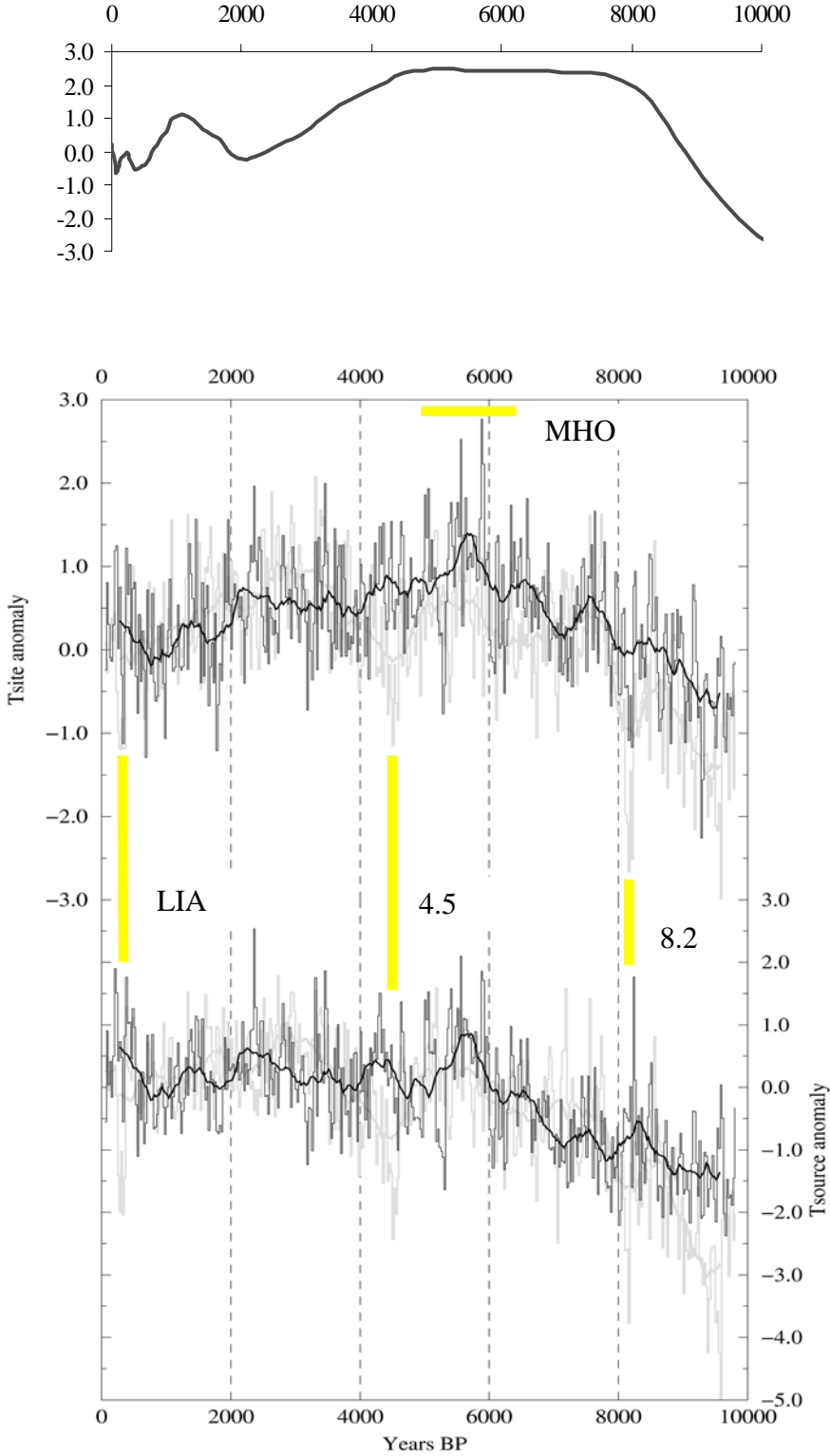
Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 2b)



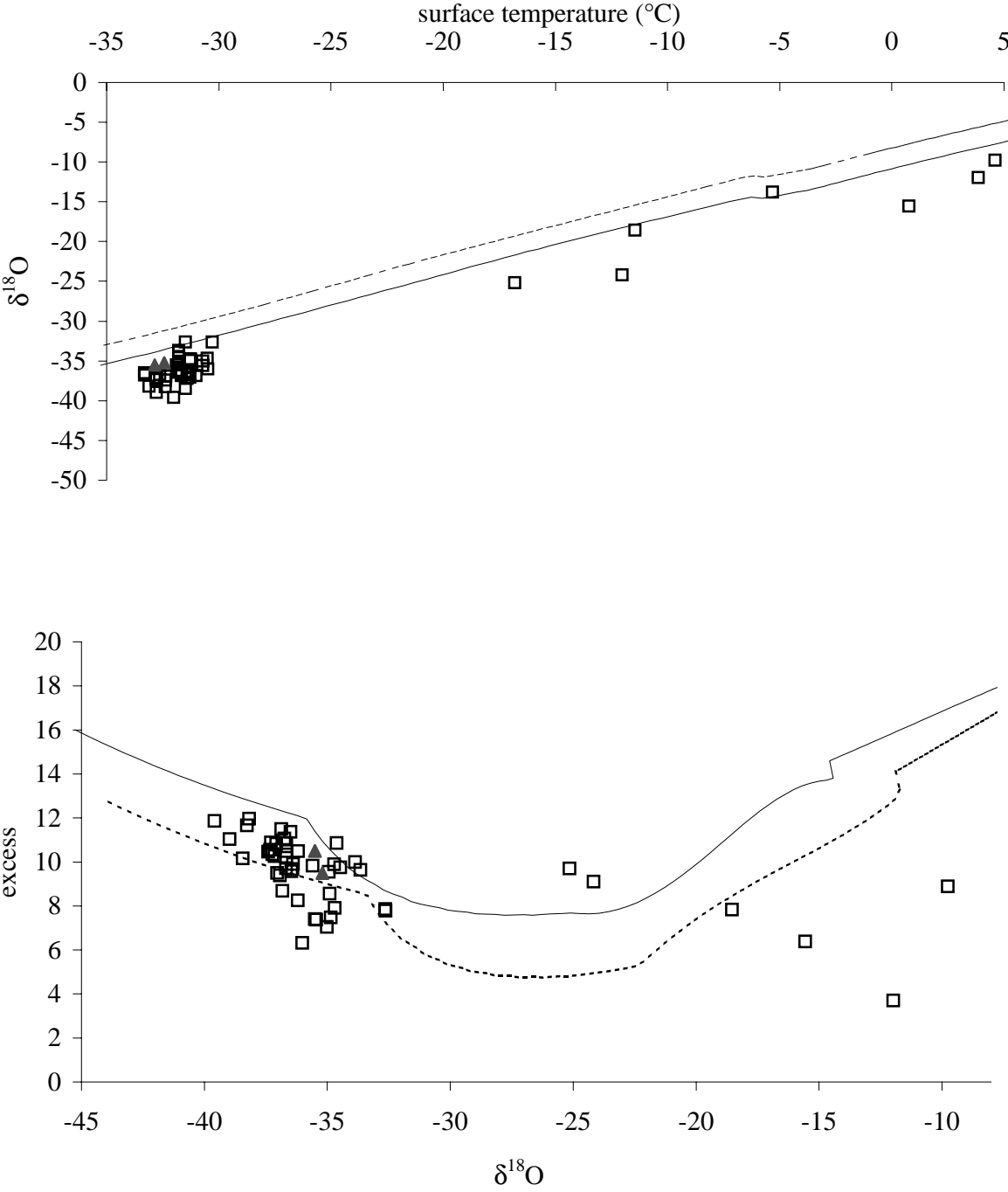
Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 2c)



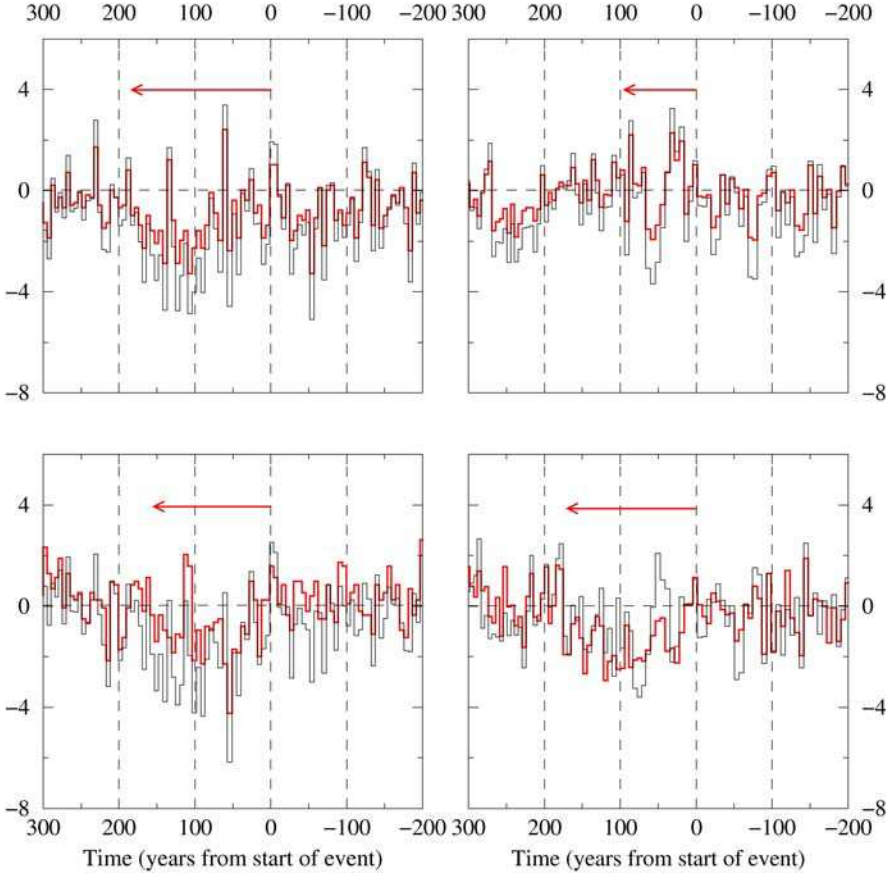
Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 3)



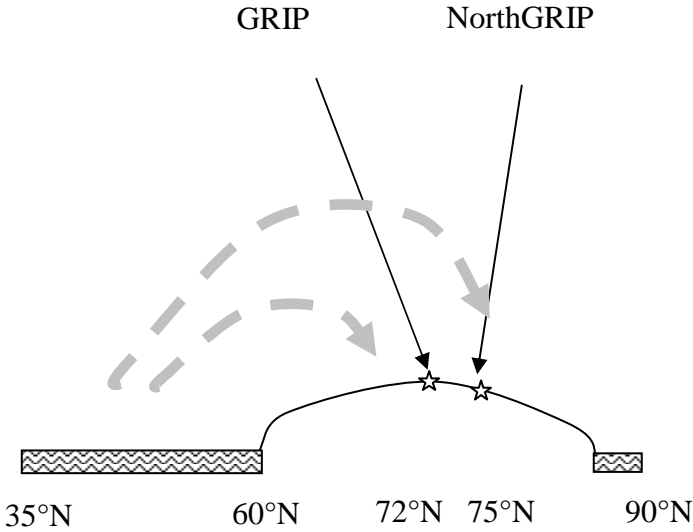
Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 4)



Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 5)





## Greenland Holocene deuterium excess record

Figure 6)

# The Last Interglacial climate in Greenland inferred from the disturbed bottom section of the GISP2 and the GRIP ice cores.

Makoto Suwa, Joseph C. von Fischer and Michael L. Bender

Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, NJ 08544-1003, USA

Amaelle Landais

IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS, Gif sur Yvette, France

**Abstract.** A chronology for the stratigraphically disturbed part of the GRIP and GISP2 cores is reconstructed using the combined paleoatmospheric records of CH<sub>4</sub> concentration and  $\delta^{18}\text{O}$  of O<sub>2</sub> in the trapped gases. This reconstructed chronology is based on a comparison between published measurements of CH<sub>4</sub> concentrations and  $\delta^{18}\text{O}$  of O<sub>2</sub> from the disturbed section of the GRIP and GISP2 cores and measurements of the same properties in the Vostok ice core. Our reconstruction shows that most samples are consistent with an age younger than 250 ka and also supports previous speculation that the disturbed section most likely includes last interglacial (MIS 5e) ice. Nine newly measured values of  $^{17}\Delta$  of O<sub>2</sub> from the disturbed section of the GISP2 core support the reconstructed chronology. Our age reconstruction suggests that the deglacial warming in Greenland started sometime before 128 ka, that the warming toward the end of Termination II in Greenland is relatively abrupt in contrast with the slower increase recorded in the Vostok temperature record and that the relatively sharp temperature rise in Greenland was not accompanied by a methane rise but by a slight methane decrease between 128 ka and 126 ka. Atmospheric carbon dioxide and Antarctic temperature also decreased slightly during this time. These observations are consistent with the idea of a 'bipolar seesaw' when the thermohaline circulation resumed.

## 1. Introduction

What was the climate like in Greenland during the last interglacial period? Since the time two long ice cores were extracted from Summit, Greenland, this has been up for debate. Temperature reconstruction based on ice matrix  $\delta^{18}\text{O}$  of the Greenland Ice Core Project (GRIP) core and the Greenland Ice Sheet Project Two (GISP2) core, show remarkably good agreement until 110 ka. Below this depth, differences in  $\delta^{18}\text{O}$  of ice between the two cores have led to the conclusion that at least one is stratigraphically disturbed. Chappellaz *et al.* [1997b] concluded that both cores have a disturbed bottom section by showing that the combined records of CH<sub>4</sub> concentration and  $\delta^{18}\text{O}$  of paleoatmospheric O<sub>2</sub> ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) in the trapped gases of the Greenland cores are significantly different from those of the Vostok core. They also suggested that there are some samples from these two cores where the CH<sub>4</sub> and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  are consistent with the last interglacial age. In fact, Landais *et al.* [2003] attempted to reconstruct the chronology of the disturbed section of the GRIP ice core and concluded that some ice samples are even from the penultimate glacial maximum, between 190 ka and 130 ka.

This paper aims to reconstruct a chronology for the disturbed bottom part of the two Greenland cores, the GRIP and GISP2 core. This chronology is based on a comparison of the combined records of CH<sub>4</sub> concentrations and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in 84 samples [Chappellaz *et al.*, 1997b] from the disturbed section

(2806 to 3038 m) of the GISP2 core and in 80 samples from the GRIP core [Landais *et al.*, 2003], and samples from the Vostok ice core. Then, the history of climate change is interpreted with plots of the isotopic temperature proxy, total gas content, and geochemical species vs. time in Greenland prior to 110 ka.

## 2. CH<sub>4</sub> and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ records

In this section, we briefly describe how we derive time series for CH<sub>4</sub> concentration and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in Greenland prior to 110 ka from the record of these properties in the Vostok ice core in order to constrain the ages of samples from the disturbed parts of the Greenland ice cores (to date, the longest record both for CH<sub>4</sub> concentration and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is that obtained from the Vostok ice core, which extends back to about 420 ka [Petit *et al.*, 1999]). As described in the following section, we then assign an age to each Greenland ice core sample based on the CH<sub>4</sub> concentration and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measured in that sample.

Reconstruction of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record in Greenland is straightforward because it is reasonable to assume that O<sub>2</sub> in the atmosphere is well mixed, considering that the residence time of O<sub>2</sub> in the atmosphere is on the order of 1000 years [Bender *et al.*, 1994] compared with an interhemispheric mixing time of 1 year. Thus,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  over Antarctica is the same as  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  over Greenland. This can be justified by the fact that the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  of the Vostok core is observed to be nearly identical to that of Greenland until 110 ka. Estimation of Greenland CH<sub>4</sub> from Vostok CH<sub>4</sub> is more difficult as most source regions are found in the northern hemisphere and close to the equator [Hein *et al.*, 1997]. Wetlands are today's most important natural source of methane [Hein *et al.*, 1997]. At present, wetlands are mainly distributed in two latitudinal regions, a boreal region between 50°N and 70°N and a tropical region between 30°S and 30°N [Hein *et al.*, 1997]. The near absence of land mass between 50°S and 70°S makes the southern hemisphere less important as a source of methane. The lifetime of methane in the atmosphere is estimated to be 7 to 10 years [e.g. Khalil and Rasmussen, 1983]. This period is larger than the interhemispheric mixing time (~1 year), hence we see the same temporal evolution of methane concentrations in the both hemispheres [Blunier and Brook, 2001], but the CH<sub>4</sub> concentration is always higher in the northern hemisphere than in the southern. Hence, if one wants to estimate the Greenland curve of the methane concentration vs. time from the Antarctic record, one needs to take the interhemispheric gradient into consideration.

The relationship between Vostok methane and Greenland methane at any point in time is determined from a regression fit to data from both cores resampled every 200 years between 110 ka and 6.4 ka. Methane and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  are used to align the two ice core records. Slower changes in gas properties between 47.6 ka and 19.8 ka make a correlation of the two cores difficult. Thus, the age range between 47.6 ka and 19.8 ka is omitted from the regression analysis.

We use the following equation for reconstructing methane concentration over Greenland prior to 110 ka.

$$[\text{Greenland CH}_4] = 0.99 \times [\text{Vostok CH}_4] + 49.36 \quad (R=0.96)$$

The analytical technique for determining CH<sub>4</sub> and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> was described by Sowers *et al.* [1997] and Sowers *et al.* [1989] respectively. The analytical precisions for CH<sub>4</sub> and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> are estimated to be about ±29.6 ppbv [±2SD, Sowers *et al.*, 1997; Brook, personal communication, 2002] and ± 0.06 ‰ [±2SD, Sowers *et al.*, 1989; Sowers *et al.*, 1997] respectively for the GISP2 core and the Vostok core and ±20.0 ppbv [±2SD, Landais *et al.*, 2003] and 0.08 ‰ [±2SD, Landais *et al.*, 2003] respectively for the GRIP core. We estimate that the overall uncertainties (±2SD) associated with the CH<sub>4</sub> and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> records in this analysis are ± 57.2 ppbv, and ± 0.09 ‰ respectively for the GISP2 core and ± 44.6 ppbv, and ± 0.14 ‰ respectively for the GRIP core.

### 3. Method for the age reconstruction

Covariation of CH<sub>4</sub> concentrations and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> is used to constrain ages of the GRIP and the GISP2 samples from the disturbed section (Figure 1) [c.f. Chappellaz *et al.*, 1997b, Landais *et al.*, 2003]. The idea is to identify the point on the ‘reference line’ that gives the best match to the CH<sub>4</sub> concentration and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> of each sample. Here, the ‘reference line’ refers to the trajectory of δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> vs. estimated Greenland CH<sub>4</sub> concentrations prior to 110 ka on the Vostok GT4 time scale [Petit *et al.*, 1999]. Therefore, reconstructed ages of the Greenland cores reported in this paper are on the GT4 time scale.

The CH<sub>4</sub> concentration and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> generally do not uniquely constrain age because of the uncertainties described above. Thus, we first assign either one continuous age range or several discontinuous age ranges to each sample. Then we find an age which best explains the CH<sub>4</sub> concentration and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> of a deep GISP2 sample within the possible age ranges, which we call ‘the best estimate age’. The CH<sub>4</sub> concentration and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> data are normalized when calculating the best estimate ages.

### 4. Results

Applying the age reconstruction method described in the previous section, we find that 72 out of 80 GRIP samples and 62 out of 84 GISP2 samples have CH<sub>4</sub> and δ<sup>18</sup>O<sub>atm</sub> values consistent with an age between 110 ka and 140 ka. An age range between 140 ka and 170 ka can explain 6 and 10 additional samples for the GRIP and the GISP2 core respectively, and an age range between 170 ka and 250 ka can explain 1 and 9 more samples respectively. One sample of the GRIP core is inconsistent with any age between 110 ka and 250 ka. In this paper, we focus on ice samples consistent with an age younger than 140 ka.

In the GISP2 data set, there are three samples with methane concentrations higher than 800 ppbv. Two of these samples are from the deepest part of the GISP2 core and the third is also from deeper than 3000 m. Such a concentration exceeds preindustrial Holocene level, which leads us to suspect that the methane concentrations in these samples might have been

altered possibly by oxidation of organic matter [Souchez *et al.*, 1995]. They are thus excluded from the reconstruction.

Figure 1 shows the covariation of  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  derived from the Vostok ice core (green line). Superimposed on this trend line are data for samples from the disturbed section of each core. Points plotted as circles are consistent with an age younger than 140 ka; small diamonds are not. Fill color reflects  $\delta^{18}\text{O}$  of ice, a qualitative proxy for temperature in Greenland. The following tendency is observed: ‘cold’ ice samples (ice having lower  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  – bluish color in the figure) are observed at the beginning and at the end of the last interglacial period, and most ‘warm’ ice samples (ice having higher  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  – reddish color in the figure) fall within a range between 117 ka and 127 ka. None of analyzed samples fall between 129 ka and 135 ka. Note that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  for the disturbed part of the GISP2 core is estimated from  $\delta\text{D}_{\text{ice}}$  data, which has a higher resolution. A regression line was constructed using the data between 2258 m and 3036 m in order to convert  $\delta\text{D}_{\text{ice}}$  to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}} = 0.11 \times \delta\text{D}_{\text{ice}} - 6.67$ ;  $R=0.93$ , the average 95 % prediction interval is  $\pm 1.5 \text{ ‰}$ ).

The Age – depth relationship is also reconstructed (Figure 2). Two main findings for the GISP2 core are as follows. First, five of twelve of the bottom-most samples with methane concentration less than 800 ppbv are inconsistent with any age between 110 ka and 170 ka. Second, there are four consecutive samples between 2942 m and 2948 m inconsistent with an age younger than 140 ka. These four samples seem to divide ice into, at least, two groups. Samples deeper than these depths include relatively ‘warm’ ice samples with age either at around 117 or 127 ka. Immediately overlying samples have ‘cold’ ice, with some having an age older than 135 ka.

Figure 3 (b) and (c) suggest that a depth interval between 2750 m and 2835 m of the GRIP core roughly corresponds to a section between 2800 m and 2895 m of the GISP2 core and a depth interval between 2835 m and 2870 m of the GRIP core corresponds to a section between 2950 m and 3010 m of the GISP2 core. A section between 2895 m and 2950 m of the GISP2 core is where we observe the ‘coldest ice’ in the whole disturbed section, and a corresponding interval is missing from the GRIP core. These observations might constrain the physical processes of basal mixing around Summit, however, further research on this subject is needed.

A comparison between the reconstruction of the disturbed section of the GRIP core by Landais *et al.* [2003] and by this study (Figure 3 (a) and (b)) shows a very good agreement despite the use of two different approaches for estimating interhemispheric gradient of methane. This clearly shows that the reconstruction is relatively insensitive to how the interhemispheric gradient is calculated.

To interpret the climate record contained in the disturbed section of the ice core,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  of the GRIP and the GISP2 cores, total gas content and glaciochemical species of the GRIP core are reconstructed prior to 110 ka based on the reconstructed age scale described in section 2 (Figure 4 and Figure 5). Figure 4 shows reconstruction of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , which is commonly used as a temperature proxy in Greenland. The reconstructed temperature profile roughly fits the expected pattern (Figure 4). A deglaciation warming is thought to have

started sometime before 128 ka in Greenland according to the chronology used in this study (GT4 time scale). The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record between 118 ka and 110 ka seems rather noisy, but the overall trend during this period is one of cooling.

The total gas content data is also noisy (as is typical for this property), but it shows a decrease during Termination II (140 ka to 125 ka) similar to the decrease during Termination I. The total gas content is roughly negatively correlated with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . The time courses of eight glaciochemical species ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) are considered in this study as well.  $\text{Na}^+$  is mostly derived from sea salt and  $\text{Ca}^{2+}$  is considered to be of continental origin [Mayewski *et al.*, 1997]. Four glaciochemical species ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) which are not shown in Figure 5 (a) have similar profiles to  $[\text{Na}^+]$  and  $[\text{Ca}^{2+}]$ . Logarithms of  $[\text{Na}^+]$  and of  $[\text{Ca}^{2+}]$  are negatively correlated with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . The nitrate profile is similar to those of  $[\text{Na}^+]$  and  $[\text{Ca}^{2+}]$ . Ammonium, on the other hand, shows an increase from 140 ka to 127 ka during Greenland warming. Several ice samples between 127 ka and 118 ka have high  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and low ammonium concentration. High ammonium concentrations are seen again around 118 ka, after which the ammonium concentrations show high variability yet, overall, decrease until 110 ka. This observed relationship between temperature and glaciochemical species is essentially the same as records after 110 ka [Mayewski *et al.*, 1997].

## 5. Discussion

### 5.1. Validity of the reconstructed chronology

Any gas property other than  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , that changes simultaneously in both hemispheres, can serve as an independent check of the reconstructed chronology.  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  is such a property.  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$ , defined as

$$^{17}\Delta(\text{permeg}) = \left[ \ln \left( \frac{^{17}\text{O}/^{16}\text{O}}{(^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ref}}} \right) - 0.521 \cdot \ln \left( \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ref}}} \right) \right] \times 10^6$$

, and is a proxy for past bioproductivity [Blunier *et al.*, 2002]. Nine new measurements of  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  from the bottom section of the GISP2 core were made to test the reconstructed chronology (Table 1). The good agreement between the Vostok  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  and GISP2  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  gives us confidence in the reconstructed age scale during the last interglacial period (Figure 6).

Interestingly, there are only a small number of samples consistent with any age between 125 ka and 119 ka, a period presumably corresponding to the warmest period during the last interglacial in Greenland. In fact, three quarters of samples consistent with an age younger than 140 ka have the best estimate age younger than 118 ka, which is during a cooling period in Greenland. This observation may be significant when interpreting the climate record and glacial history of Greenland.

### 5.2. Climate change in Greenland during the Last Interglacial Period

### 5.2.1. $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ record

The record over the last interglacial period in Greenland is incomplete, which makes it difficult to compare it to other records in detail. Nonetheless, closer examination of the temperature changes in Greenland during the last interglacial period indicates the next four points.

First, relative to Antarctica, Greenland experienced a sharper rise in temperature at the end of Termination II. During Termination II, Antarctica reached to interglacial temperature before Greenland.

Second, the variation of the atmospheric methane concentration did not parallel the relatively sharp temperature increase in Greenland between 128 ka and 125 ka toward the end of Termination II. Methane concentrations reached interglacial plateau levels before Greenland temperature reached its interglacial value. In fact, methane concentration was decreasing slightly when Greenland was still experiencing warming according to the reconstruction in this study. The  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  record is also consistent with this observation (Figure 6). Greater enrichments in  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  are observed for colder sites due to lower temperature and deeper close-off depths [Sowers *et al.*, 1989]. Thus, a decreasing trend of  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  from 127 ka to 125 ka indicates warming in Greenland during the corresponding time. The  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  observation suggests that the methane rise and the temperature rise were not synchronous during this time. Note that the gas age – ice age difference has been taken into account for a comparison between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and methane record (the expected gas age – ice age difference for this period is less than 500 years, and cannot explain the lack of correlation between  $\text{CH}_4$  and Greenland temperature). In addition, gas age – ice age difference cannot explain a few thousand year lag because gas age – ice age difference is expected to be less than  $\sim 500$  years for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  larger than  $-39$  ‰ at Summit, Greenland. Also note that the gas age – ice age difference does not affect the comparison between  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  and methane. This observation is not consistent with the previous observations, in which increases in methane concentration and temperature of Greenland were nearly synchronous [Chappellaz *et al.*, 1993]. Severinghaus and Brook [1999] found that the atmospheric methane concentration started to rise 20 to 30 years after the onset of abrupt Greenland warming at the Oldest Dryas / Bølling transition. Their observation supports a link between summer monsoon intensification and high northern latitude temperature. Thus, if the observed difference is true, the temporal evolution of temperature and of methane concentration between 129 ka and 126 ka needs to be explained by a mechanism different from that invoked above. This clearly needs to be investigated more in future research.

Third, our age reconstruction, which assigns each sample the age of the closest point on the  $\text{CH}_4$  -  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  curve, suggests that there could have been several climate oscillations during cooling at the end of the last interglacial period in Greenland. This conclusion emerges because it is not possible to reconstruct a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  - age curve based on the calculated age ranges without introducing at least a few climate oscillations. However, it is also possible that mixing of much older ice with the samples makes a temperature vs. time curve much noisier than the actual temporal evolution of temperature. The

reference trajectory shown in the lower left corner of Figure 2 suggests that samples between 112 ka and 116 ka could have older ages. Thus we have to be cautious when concluding that the large temperature oscillations found during the cooling are real.

Fourth, although it is not possible to determine the timing of the beginning of the relatively sharp warming during Termination II and for the glacial cooling after the last interglacial period in Greenland, the first samples to indicate warming and cooling appeared at around 128 ka and 118 ka respectively, which coincides with the Iberian margin temperature change (~128 ka) and benthic  $\delta^{18}\text{O}$  change. Shackleton assigned an age range between 128 ka and 116 ka to the MIS 5e plateau of the benthic  $\delta^{18}\text{O}$  according to their chronology constrained by radiometric dating [Sanchez-Goni *et al.*, 1999 and Shackleton *et al.*, 2003]. These ages also roughly correspond to the time periods when sudden changes of ocean chemistry were observed at the Bermuda Rise [Adkins *et al.*, 1997]. This might suggest that Greenland warming at the beginning and cooling at the end of the last interglacial could have been associated with changes in thermohaline circulation. A temperature rise from 128 ka to 125 ka in Greenland coincides with a slight decrease in both Vostok temperature and  $\text{CO}_2$ . This observation is consistent with the idea of a ‘bipolar see-saw’ associated with a thermohaline circulation change during this time [e.g. Stocker, 2000].

#### 5.2.2. Total gas content record

Raynaud *et al.* [1997] argued that the total gas content of the Greenland cores have reflected the paleo-surface elevation of the ice sheet in Summit, Greenland. Generally lower values of total gas content indicate higher elevation, due to the decrease in atmosphere density with altitude. Using GCMs, Krinner *et al.* [2000] reached the conclusion that the estimation of elevation change of Summit from LGM to Holocene based on the total gas content was underestimated because other climate factors such as the surface pressure and the mean surface temperature also affect the total gas content. Thus, we should be careful if we calculate the elevation from the total gas content. However, a qualitative relationship suggested by Raynaud *et al.* [1997] still holds. Termination II was accompanied by a decrease in total gas content, which indicates the thickening of ice during that time period. Warming events probably increased the amount of water in the atmosphere. Increasing humidity created favorable conditions for heavier snow and thus thickening of ice sheet [Raynaud *et al.*, 1997]. The total gas content between 118 ka and 110 ka is rather noisy, but the general trend indicates that the total gas content decreased, thus thinning of ice during this time period. This might have been associated with a decrease of the snow accumulation rate in Greenland during cooling.

Cuffey and Marshall [2000] reported that, during the last interglacial period, the Greenland ice sheet could have been considerably smaller in geographical extent but the elevation of the central Greenland ice sheet have remained as high as Summit today. Although it is difficult to verify the statement above only from this ‘noisy’ total gas content data, there are about 10 samples which have the same range of total gas content as in the Holocene.



### 5.2.3. ion content record

Variations of sodium, calcium and probably nitrate concentrations reflect the strength of atmospheric circulation in the polar region of the northern hemisphere [Mayewski, *et al.*, 1997]: i.e. the atmospheric circulation was stronger at the beginning and at the end of the last interglacial period and weakened during the warm last interglacial period. Interpretation of ammonium data is more complicated. Ammonium mostly comes from continental biogenic sources. Therefore ammonium variations reflect the combined intensities of biogenic activity and of atmospheric circulation which transports ammonium to the higher latitudes. Increased ammonium toward the end of Termination II and near 118 ka might have been due to increased biogenic activity during the warm period. Relatively low ammonium concentration during the warmest period might have been due to weaker atmospheric circulations because biogenic activity was expected to be even higher during the warm period.

These dust variations in ice core are important not only because they provide some information about past atmospheric circulations but also because dust can affect ice sheet flow dynamics. Morgan *et al.* [1998] reported that the shear rate spike corresponds in depth to ice with high dust concentrations in Law Dome, East Antarctica. In that context, it is interesting to note that the younger age boundary of the disturbed section of the GISP2 core corresponds to the dustiest period between 75 ka and 140 ka. This indicates that a basal mixing of ice in Greenland could have been affected by high impurity levels in the ice.

## 6. Conclusions

A chronology for the bottom section of the GRIP and GISP2 cores was reconstructed. 90% of the GRIP samples and 74 % of the GISP2 samples have CH<sub>4</sub> concentrations and  $\delta^{18}\text{O}$  of O<sub>2</sub> consistent with an age younger than 140 ka, and all samples but one from the GRIP core are consistent with an age younger than 250 ka. The results support previous speculation that the disturbed section most likely includes last interglacial (MIS 5e) ice. The reconstructed chronology is further supported by new measurements of  $^{17}\Delta$  of O<sub>2</sub>. Detailed reconstruction of the last interglacial period in central Greenland is difficult because some time intervals are missing and the interhemispheric CH<sub>4</sub> gradient is uncertain. Nonetheless, the age reconstruction in this study suggests that Greenland temperature increased relatively abruptly toward the end of Termination II in contrast to the slower and earlier increase recorded in the Vostok temperature record. The reconstruction also suggests that temperature continued to rise for 1-2 kyr after 128 ka, when the atmospheric methane concentration reached its maximum (methane concentrations even decreased slightly during that period). The total gas content vs. time curve reconstructed from our new chronology indicates thickening of the ice sheet during warming in central Greenland during MIS 5e. Transport of both continental and marine dust to Summit, Greenland was negatively correlated with Greenland temperature and was considerably less during the warm last interglacial period in Greenland than at the beginning and at the end of MIS 5e. A glacial cooling after the

last interglacial period in Greenland was accompanied by increasing dust transport and thinning of ice. A warming trend is consistent with a temporal variation of the sea surface temperature in the Iberian margin which could have been associated with changes in the thermohaline circulation. A comparison with the Vostok temperature record supports the idea of a bipolar see-saw associated with a change in the thermohaline circulation during this time.

**Acknowledgments.** The authors would like to thank Ed Brook for providing the methane data, Jim White for deuterium data and Bruce Barnett for various technical assistance

## References

- Alley R.B., E.J. Brook, and S. Anandakrishnan, A northern lead in the orbital band: north-south phasing of Ice-Age events, *Quat. Sci. Rev.*, 21, 431-441, 2002.
- Bender, M., T. Sowers, and L. Labeyrie, The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core, *Global Biogeochem. Cycles*, 8: 363-376, 1994.
- Blunier, T., B. Barnett, M.L. Bender, and M.B. Hendricks, Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements, *Global Biogeochem. Cycles*, doi: 10.1029/2001GB001460, 2002
- Blunier, T., and E.J. Brook, Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the Last Glacial Period, *Science*, 291, 109-112, 2001.
- Brook, E.J., S. Harder, J. Severinghaus, and M. Bender, Atmospheric methane and millennial-scale climate change, *Geophys. Monograph*, 112, 165-175, 1999.
- Brook, E.J., T. Sowers, and J. Orchard, Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110,000 Years, *Science*, 273, 1,087-1,091, 1996.
- Chappellaz, J., T. Blunier, D. Raynaud, J.M. Barnola, J. Schwander, and B. Stauffer, Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 ky BP, *Nature*, 366, 443-445, 1993.
- Chappellaz, J., T. Blunier, S. Kints, A. Dällenbach, J.M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud, and B. Stauffer, Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctic during the Holocene, *J. Geophys. Res.*, 102(D13), 15,987-15,997, 1997a.
- Chappellaz, J., E. Brook, T. Blunier, and B. Malaize, CH<sub>4</sub> and  $\delta^{18}\text{O}$  of O<sub>2</sub> records from Antarctic and Greenland ice: A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and the Greenland Ice Sheet Project 2 ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,547-26,557, 1997b.
- Cuffey, K., and S.J. Marshall, Substantial contribution to sea-level rise during the last interglacial from Greenland ice sheet, *Nature*, 404, 591-594, 2000.
- Dahl-Jensen, D., T. Thorsteinsson, R. Alley, and H. Shoji, Flow properties of the ice from the Greenland Ice Core Project ice core: The reason for folds? *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,831-26,840, 1997.
- Hein, R., P.J. Crutzen, and M. Heimann, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 43-76, 1997.
- Indermühle, A., T.F. Stocker, F. Joos, H. Fischer, H.J. Smith, M. Wahlen, B. Deck, D. Mastroianni, J. Tschumi, T. Blunier, R. Meyer, and B. Stauffer, Holocene carbon-cycle dynamics based on CO<sub>2</sub> trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica, *Nature*, 398, 121-126, 1999.
- Khalil M.A.K., and R.A. Rasmussen, Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, 88(C9), 5,131-5,144, 1983.
- Krinner G., D. Raynaud, C. Doutriaux, and H. Dang, Simulations of the Last Glacial Maximum ice sheet surface climate: Implications

- for the interpretation of ice core air content, *J. Geophys. Res.*, 105 (D2), 2,059-2,070, 2000.
- Kukla, G.J., M.L. Bender, J.-L. de Beaulieu, G. Bond, W.S. Broecker, P. Cleveringa, J.E. Gavin, T.D. Herbert, J. Imbrie, J. Jouzel, L.D. Keigwin, K.-L. Knudsen, J.F. McManus, J. Merkt, D.R. Muhs, H. Müller, R.Z. Poore, S.C. Porter, G. Seret, N.J. Shackleton, C. Turner, P.C. Tzedakis, and I.J. Winograd, Last Interglacial climates, *Quat. Res.*, 58, 2-13, 2002
- Landais A., J.Chappellaz, M. Delmotte, J. Jouzel, T. Blunier, C. Bourg, N. Caillon, S. Cherrier, B. Malaize, V. Masson-Delmotte, D. Raynaud, J. Schwander, and J.P. Steffensen, A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core, *J. Geophys. Res.*, 108 (D18), 4563, doi: 10.1029/2002JD003147, 2003.
- Mayewski, P.A., L.D. Meeker, M.S. Twickler, S. Whitlow, Q. Yang, W.B. Lyons, and M. Prentice, Major features and forcing of high-latitude northern hemisphere atmospheric circulation using a 110,000-year-long glaciochemical series, *J. Geophys. Res.*, 102 (C12), 26,345-26,366, 1997.
- Meese, D.A., R.B. Alley, R.J. Fiacco, M.S. Germani, A.J. Gow, P.M. Grootes, M. Illing, P.A. Mayewski, M.C. Morrison, M. Ram, K.C. Taylor, Q. Yang, and G.A. Zielinski, Preliminary depth-agescale of the GISP2 ice core, *Special CRREL Report*, 94-1, USA, 1994.
- Morgan V., T.D. van Ommen, A. Elcheikh, and L. Jun, Variations in shear deformation rate with depth at Dome Summit South, Law Dome, East Antarctica, *Ann. of Glaciol.*, 27, 135-139, 1998.
- Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429-436, 1999.
- Raynaud, D., J. Chappellaz, C. Ritz, and P. Martinerie, Air content along the Greenland Ice Core Project core: A record of surface climatic parameters and elevation in central Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102 (C12), 26,607-26,613, 1997.
- Sanchez Goni, M.F., F. Eynaud, J.L. Turon, and N.J. Shackleton, High resolution palynological record off the Iberian margin: direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171, 123-137, 1999.
- Severinghaus, J.P., and E.J. Brook, Abrupt climate change at the end of the Last Glacial Period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930-934, 1999.
- Shackleton, N.J., M.F. Sanchez-Goni, D. Pailler and Y. Lancelot, Marin Isotope Sunstage 5e and the Eemian Interglacial, *Global Planet. Change*, 757, 1-5, 2003.
- Souchez R., L. Janssens, M. Lemmens, and B. Stauffer, Very low oxygen concentration in basal ice from Summit, Central Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2,001-2,004, 1995.
- Sowers, T., M. Bender, and D. Raynaud, Elemental and isotopic composition of occluded O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polar ice, *J. Geophys. Res.*, 94(D4), 5137-5150, 1989.
- Sowers, T., M. Bender, L. Labeyrie, D. Martinson, J. Jouzel, D. Raynaud, J.J. Pichon, and Y.S. Korotkevich, A 135,000 year Vostok-SPECMAP common temporal framework, *Paleoceanography*, 8, 737-766, 1993.
- Sowers, T., E. Brook, D. Etheridge, T. Blunier, A. Fuchs, M. Leuenberger, J. Chappellaz, J.M. Barnola, M. Wahlen, B. Deck, and C. Weyhenmeyer, An interlaboratory comparison of techniques for extracting and analyzing trapped gases in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,527-26,538, 1997.
- Steffensen, J.P., H.B. Clausen, C.U. Hammer, M. Legrand, and M. De Angelis, The chemical composition of cold events within the Eemian section of the Greenland Ice Core Project ice core from Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,747-26,754, 1997.
- Stocker T.F., Past and future reorganizations in the climate system, *Quat. Sci. Rev.*, 19, 301-319, 2000.
- Von Kolfshoten, Th., P.L. Gibbard, and K.-L. Knudsen, The Eemian Interglacial: a global perspective. Introduction, *Global Planet. Change*, 756, 1-3, 2003.

Yang, Q., P.A. Mayewski, S. Whitlow, M. Twickler, M. Morrison, R. Talbot, J. Dibb, and E. Linder, Global perspective of nitrate flux in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 100(D3), 5,113-5,121, 1995.

---

M.L. Bender, <sup>1</sup>J.C. von Fischer and M. Suwa, Department of Geosciences, Princeton University, Guyot Hall, Washington Rd., Princeton, NJ 08544-1003, USA. (bender@princeton.edu; jcvf@princeton.edu; msuwa@princeton.edu)

A. Landais, IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS, 91191 Gif sur Yvette, France. (landais@lsce.saclay.cea.fr)

---

<sup>1</sup>Now at, Department of Biology, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, USA.

**\*\*running head (45 character max for short title):**

SUWA ET AL.: GREENLAND LAST INTERGLACIAL CLIMATE

**Figure 1.** Circles and diamonds with their face colors varying from red to blue are (a) GRIP data and (b) GISP2 data from the disturbed section of each core. Circles indicate that the data are consistent with an age younger than 140 ka; small diamonds are not. Face color represents  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (calculated from  $\delta\text{D}_{\text{ice}}$  for the GISP2 ice core using the conversion equation:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}} = 0.11 \times \delta\text{D}_{\text{ice}} - 6.67$ ) at the same depth. Gray ellipses surrounding each data point are uncertainty ranges. The green line shows the trajectory of  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records derived from the Vostok core between 140 ka and 110 ka on the GT4 time scale, when corrected for the interhemispheric gradient (called ‘reference line’ in the text). Diamond data points surrounded by orange and purple ovals show the samples consistent with an age younger than 170 ka and 250 ka respectively. The thick black arrow in (a) indicates a sample inconsistent with any age between 250 ka and 110 ka. (c) The reference line between 250 ka and 110 ka is shown. An orange portion of the reference line indicates age between 250 ka and 140 ka.

**Figure 2.** The reconstructed age-depth relationship for (a) the GRIP ice core and (b) the GISP2 ice core. Ages plotted are the ‘best estimate ages’ with their face colors indicating  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  as in Figure 2. Blue and gray bars indicate possible age ranges. Blue bars indicate that a data point either has one age range or two ranges with discrepancy of less than one thousand years. Grey bars indicate that a data point has at least two age ranges, one of which is more than one thousand years apart from the other. Horizontal colored lines indicate samples inconsistent with an age younger than 140 ka. Orange and purple lines represent samples consistent with an age younger than 170 ka and 250 ka respectively, corresponding to the diamond data points in Figure 1. Three green lines in (b) correspond to samples having methane concentration higher than 800 ppbv and a black line in (a) represents a sample inconsistent with any age between 250 ka and 110 ka, corresponding to the data indicated by the black arrow in Figure 2.

**Figure 3.** Comparison of age – depth relationship of (a) the GRIP core reconstructed by Landais *et al.* [2003], (b) the GRIP core reconstructed in this study, (c) the GISP2 core reconstructed in this study. The colors correspond to different time intervals as follows: 1. Orange: 5d (younger than 113.5 ka); purple: 5e-5d (113.5 ka – 117 ka); green: very end of 5e (117 ka – 120 ka); red 5e (120 ka – 130 ka); grey: other interval.

**Figure 4.** Record of reconstructed Greenland temperature proxy,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  of the GRIP ice core and  $\delta\text{D}_{\text{ice}}$  of the GISP2 ice core. Black triangles (GRIP) and red circles (GISP2) are plotted against the best estimate ages. Blue and gray bars indicate possible age ranges same as Figure 3 (darker color indicates the GRIP ice core and lighter color indicates the GISP2 ice core). In the following figures, the GISP2  $\delta\text{D}_{\text{ice}}$  record is plotted on the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  scale using the conversion equation:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}} = 0.11 \times \delta\text{D}_{\text{ice}} - 6.67$ .

**Figure 5.** Records of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (GRIP and GISP2), total gas content (GISP2), and glaciochemical species (GISP2) are reconstructed.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  are plotted here on log scale [Mayewski *et al.*, 1997]. Note that scale is reversed for total gas content,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{NO}_3^-$  (indicated by arrows). Color schemes for the reconstructed part of the records are the same as in Figure 4.

**Figure 6.** Record of reconstructed Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (temperature proxy) is compared to the Vostok temperature proxy record,  $\delta\text{D}_{\text{ice}}$ , and  $\delta^{18}\text{O}$  of planktonic foraminifera from the Iberian margin (MD952042) [Sanchez-Goni *et al.*, 1999]. Also shown are  $\text{CO}_2$ , a reconstructed Greenland methane record,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  and  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$ . Red circles and black triangles on methane and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  curves are the measurements of the disturbed section of the GISP2 core and the GRIP core respectively. They are plotted on the best estimate ages. Dashed blue lines plotted with  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  record show  $\pm 1\text{SD}$ . Red circles with black bars plotted on the  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  curve are  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  of the disturbed section of the GISP2 core plotted on the reconstructed time scale (best estimate ages are used) and  $\pm 1\text{SD}$ . Note that scale is reversed for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $^{17}\Delta$  of  $\text{O}_2$  and planktonic  $\delta^{18}\text{O}$  as indicated by arrows. Color schemes for the reconstructed part of the Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record are the same as Figure 4.

**Table 1.** New measurements of  $^{17}\Delta$  of  $O_2$  of nine samples from the disturbed bottom section of the GISP 2 core.

Depth (m)	$^{17}\Delta$ (per meg)	1SD (per meg)
2960	5.71	3.13
2978	13.38	13.29
2982	7.81	1.06
2986	10.86	4.80
2988	-0.37	2.02
2990	7.20	17.85
2992	17.06	6.33
3000	21.36	11.20
3002	1.57	2.42

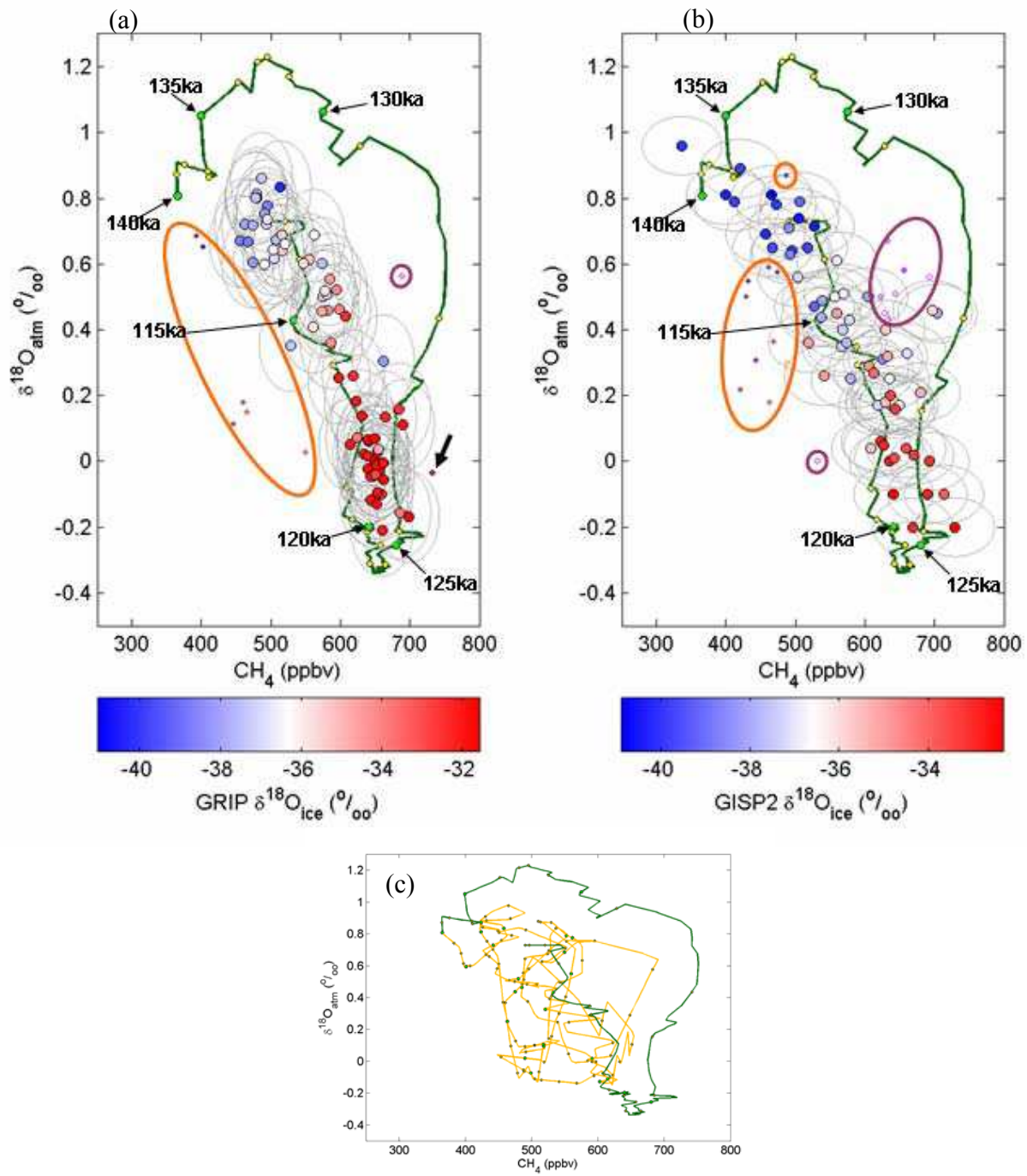


Figure 1

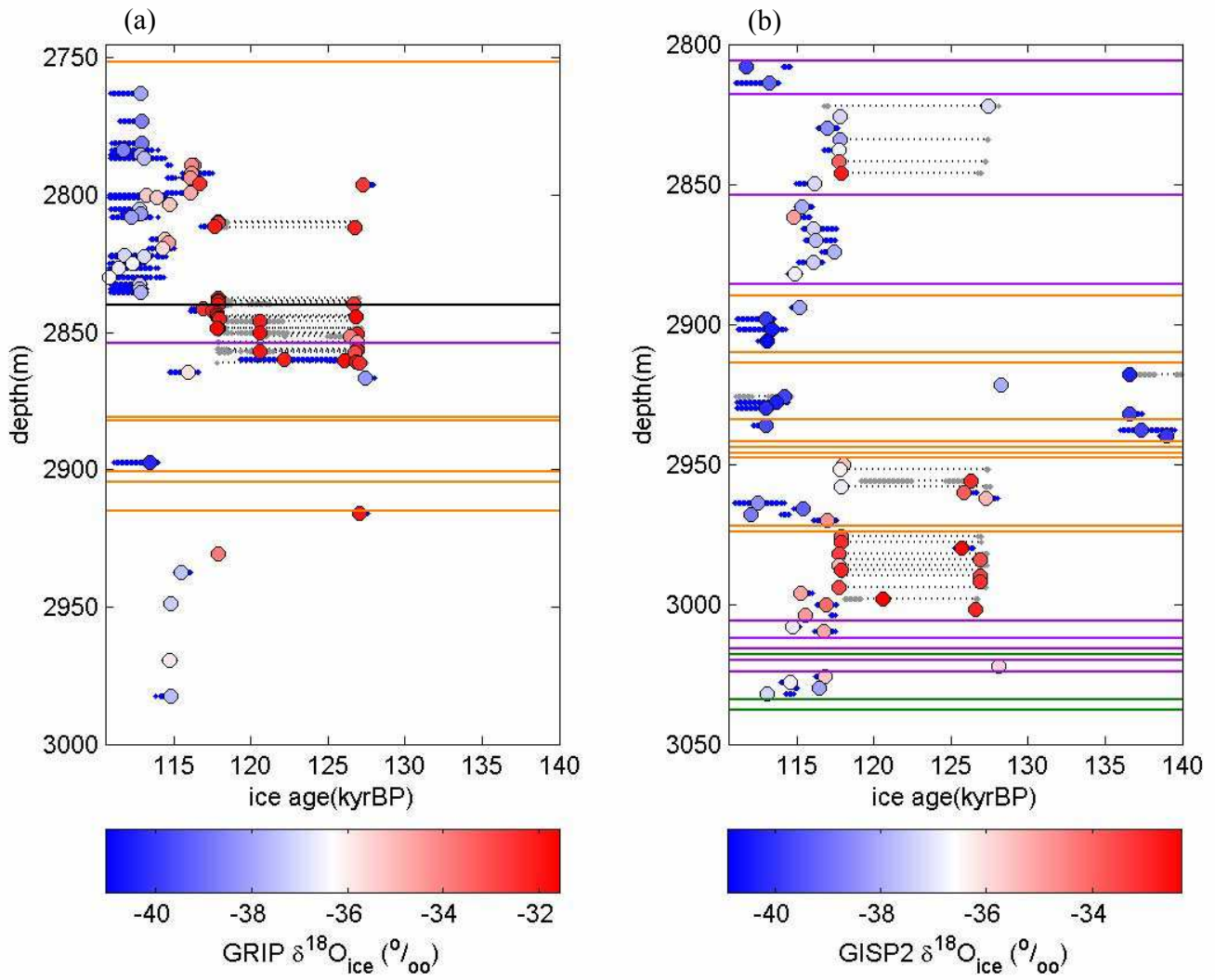


Figure 2



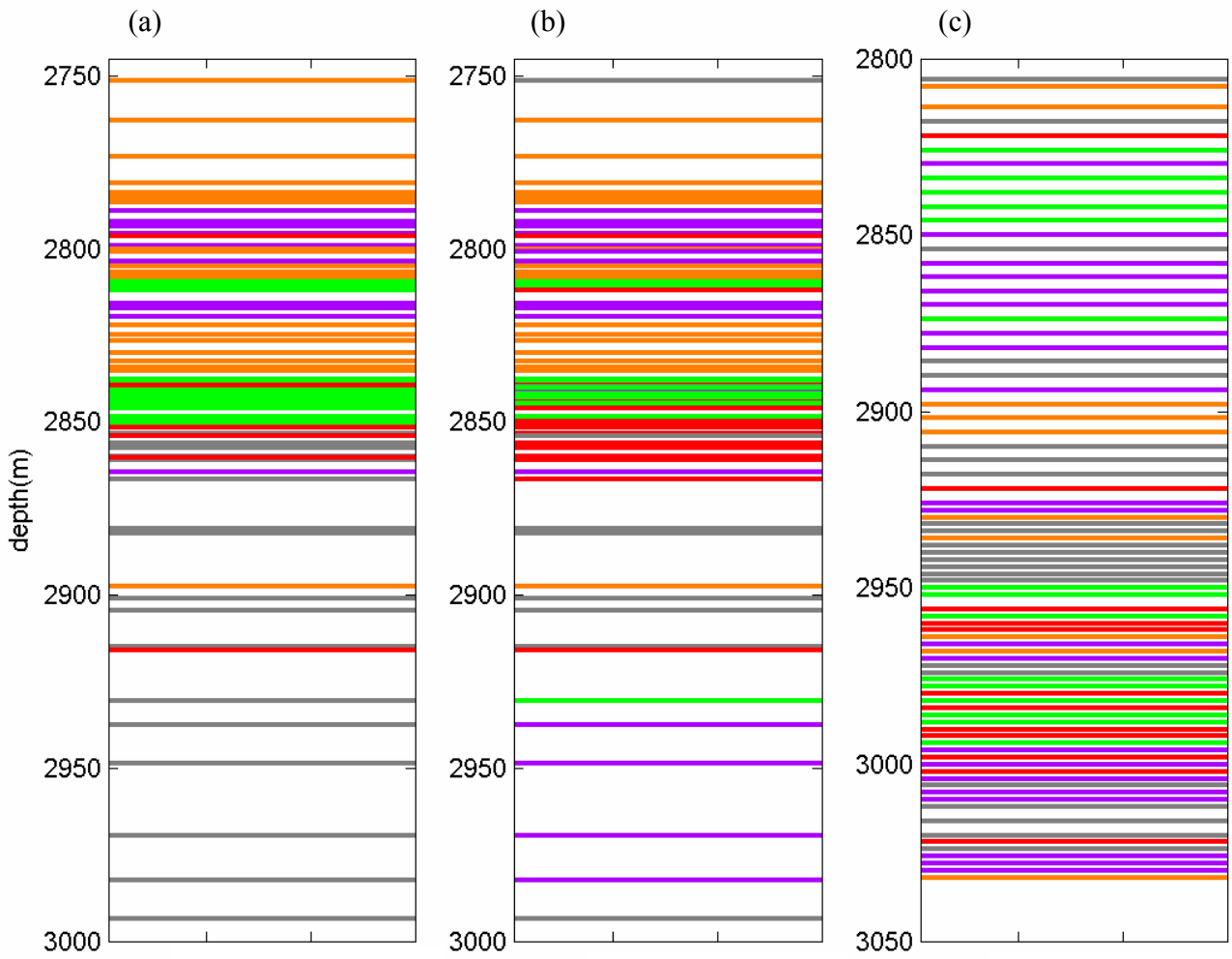


Figure 3

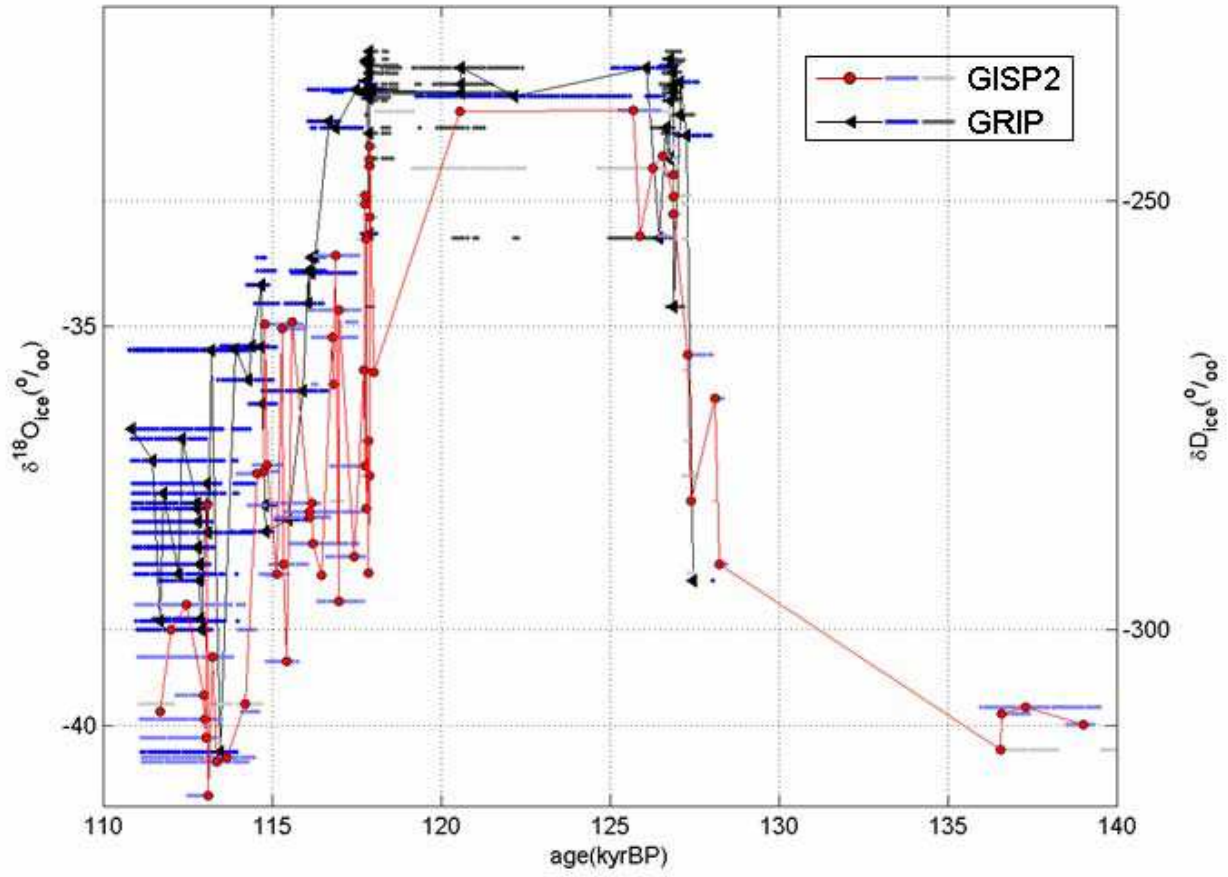


Figure 4

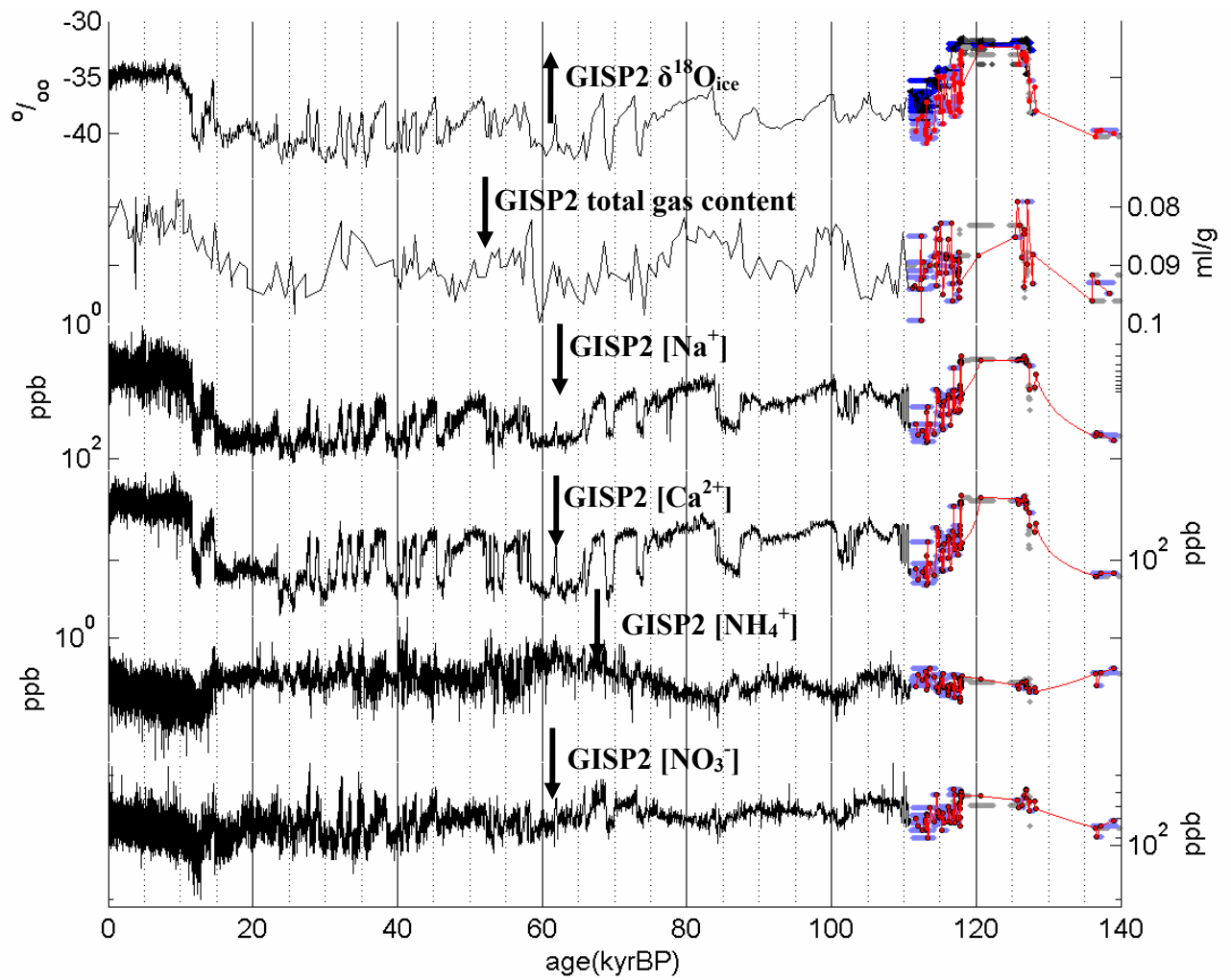


Figure 5

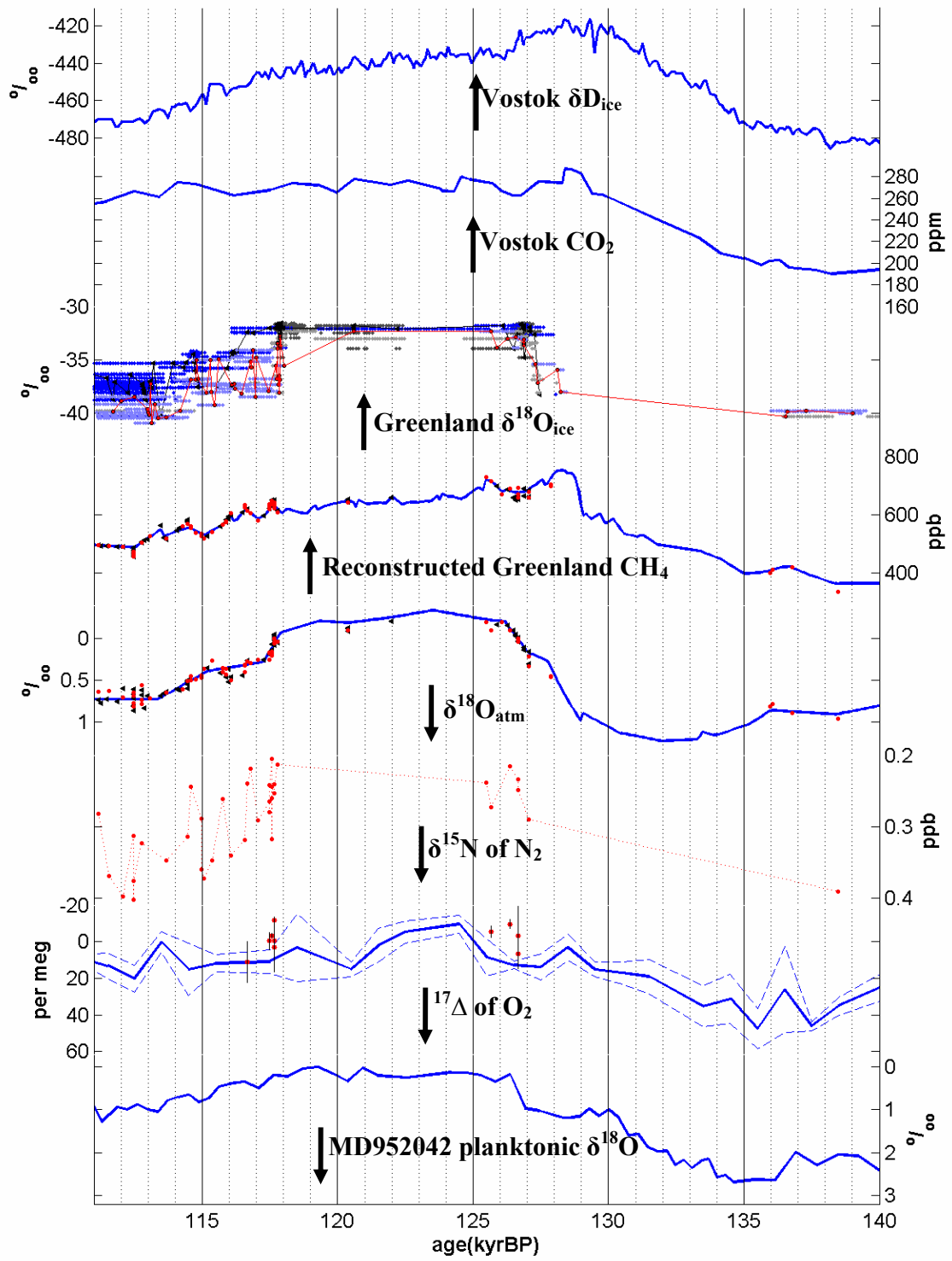


Figure 6





ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Earth and Planetary Science Letters 212 (2003) 337–350

EPSL

[www.elsevier.com/locate/epsl](http://www.elsevier.com/locate/epsl)

# A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350 m), Bolivia

E. Ramirez<sup>a,b</sup>, G. Hoffmann<sup>b,\*</sup>, J.D. Taupin<sup>a</sup>, B. Francou<sup>a</sup>, P. Ribstein<sup>a</sup>,  
N. Caillon<sup>b</sup>, F.A. Ferron<sup>b,c</sup>, A. Landais<sup>b</sup>, J.R. Petit<sup>d</sup>, B. Pouyaud<sup>a</sup>,  
U. Schotterer<sup>e</sup>, J.C. Simoes<sup>c</sup>, M. Stievenard<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut de recherche pour le développement, IRD, Paris, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE, Gif sur Yvette, France*

<sup>c</sup> *Laboratório de Pesquisas Antárticas e Glaciológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil*

<sup>d</sup> *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, LGGE, Université Joseph Fourier, Grenoble, France*

<sup>e</sup> *Universität Bern, Bern, Switzerland*

Received 29 November 2002; received in revised form 9 April 2003; accepted 28 April 2003

## Abstract

A new ice core record from the Nevado Illimani (16°S), Bolivia, covers approximately the last 18 000 years BP. A comparison with two published ice records, from Sajama (18°S), Bolivia [Thompson et al., *Science* 282 (1998) 1858–1864] and Huascarán (9°S), Peru [Thompson et al., *Science* 269 (1996) 46–50], documents a regionally coherent transition from glacial to modern climate conditions in South America north of 20°S. The strong resemblance between the Illimani and Huascarán water isotope records and their differences from the Sajama record, in particular during the period from 9000 years BP to 14 000 years BP, suggest that local water recycling or local circulation changes played a major role for Sajama. We interpret the common Illimani/Huascarán water isotope history in terms of a common change from wetter/cooler conditions during glacial times to drier/warmer conditions in the Early Holocene. © 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** glaciology; ice cores; tropical climate during the last glacial; water isotopes in the Andes

## 1. Introduction

Two existing continuous ice records in the Andes, Sajama and Huascarán, date back to the last glacial stage (LGS) [1,2]. Based principally on the information deduced from the isotopic composi-

tion ( $\delta^{18}\text{O}$  or  $\delta\text{D}$ ) of the ice of these two deep drillings, Thompson et al. [3] described the deglaciation sequence for the tropics (Huascarán) and subtropics (Sajama) in South America. For the first time, an uninterrupted isotope signal was available covering the last 18 000 years in the case of the Huascarán and the last 24 000 years in the case of Sajama. At the bottom of the Huascarán and Sajama cores, the ice is isotopically depleted by approximately 5‰ relative to modern conditions.

\* Corresponding author. Tel.: +33-1-69-08-46-72;  
Fax: +33-1-69-08-77-16.  
E-mail address: [hoffmann@lsce.saclay.cea.fr](mailto:hoffmann@lsce.saclay.cea.fr) (G. Hoffmann).

In high latitudes, the isotopic composition of meteoric water is usually interpreted as a temperature proxy. However, in low latitudes empirical evidence linking temperature and the stable water isotopes in modern precipitation breaks down and instead, precipitation amount dominates the signal [4,5]. Using the slope of the classical isotope–temperature relationship for high latitudes of about  $0.7\text{‰}/^{\circ}\text{C}$  Thompson et al. [2] estimated an  $8\text{--}12^{\circ}\text{C}$  temperature change at high elevation in the tropics. In a recent publication based on a more complete analysis of available paleodata Thompson et al. [3] refrained from this straightforward explanation for tropical isotope records, but they still interpret the isotopic depletion found in glacial ice from the Andes as “a reflection of significant cooling”.

Ice core records provide us with additional information on paleo-climate and paleo-environmental conditions. Atmospheric dust loading is principally controlled by atmospheric turbidity, humidity, and vegetation coverage [6]. The extreme rise of the number of dust particles at the bottom of the Huascarán ice core by up to a factor of 200 was interpreted as an indicator of much drier conditions during the LGS in this part of the Andes. This conclusion was further supported by a comparison with reconstructed vegetation coverage in the Amazon Basin indicating a much larger expansion of savannah at the expense of tropical rainforest and even the appearance of sand dunes in the northern part of the basin (see [3] and references therein). In contrast, glacial dust levels in the Sajama ice core remain low throughout the LGS indicating relatively moist conditions in this part of the Andes. In summary Thompson et al. [3] depicted a climatic scenario for the LGS with cold and dry conditions in the tropics and cold and wet conditions in the subtropics based on the comparison of the Sajama and the Huascarán ice cores. Here the term ‘subtropics’ for the Sajama region is used rather in a climatological sense than in a strict geophysical sense. Situated at  $18^{\circ}\text{S}$  the Sajama is of course still situated in the tropics. However, the extremely dry Bolivian Altiplano is part of the globe which is controlled by the downdraft zones of the Hadley cell typical for the subtropics [7].

Though the general picture of climatic changes during the deglaciation deduced from these two ice cores is similar, in detail the sequence of isotopic events is remarkably different. Both records (Huascarán [2] and Sajama [1]) show rising isotope signals from about 17000 years BP and reach a first maximum at 14500 years BP. However, whereas in the Huascarán record this maximum is only about halfway between the low values during the LGS and a well-pronounced Early Holocene, the synchronous maximum clearly sticks out as the isotopically most enriched portion of the Sajama record. A reversal (named the deglaciation cold reversal, DCR [8]) to more depleted values is found in both records, roughly between 14000 years BP and 12000 years BP. Again the amplitude in the tropical record was different from the subtropical. The Sajama record jumps abruptly back to near glacial levels (relatively depleted by  $6\text{‰}$ ) whereas the Huascarán record smoothly becomes isotopically more depleted by just  $1\text{‰}$ . In [3] this isotope signal was associated with cooler conditions during the Younger Dryas climate reversal documented in many paleorecords, in particular in the North Atlantic sector. At about 10000 years BP both records reach Early Holocene isotope levels. Only the Huascarán record however shows a well-defined isotopic optimum during that period. Summarizing one can say that the Huascarán isotope record looks Antarctic-like [9] and the Sajama record Greenland-like [10]. This is the reason why the latter was partly dated by wiggle matching to the GISP2 ice core.

The absolute dating of both ice cores is poor and does not allow any conclusion on exact timing of these events. For example, it is not possible to distinguish if the described DCR took place synchronously with Antarctic records (the Antarctic cold reversal) or with records documenting the Younger Dryas in the Northern Hemisphere or neither. The time lag between the two hemispheric climate reversal signals amounts to at least 500 years [9].

In this study we test a number of these conclusions with results from a third ice core drilled on Nevado Illimani. The questions we investigate in this study are the following. (1) Are the isotope

signals from high Andean glaciers faithful recorders of regional climate conditions? Or are they at least partially artifacts due to ice layer thinning and other post-depositional effects at the bottom of more than 100 m thick ice caps? The Early Holocene and glacial part of these cores amounts to only 5 m in the Huascarán core and to 30 m in the Sajama core. (2) Does a third isotope and dust record confirm the described climate scenario for the LGS of cold/dry tropics versus cold/wet subtropics? (3) Can we add information on the interpretation of low latitude isotope records in terms of temperature or precipitation changes?

The paper is structured as follows. In a first part we present the new drilling site and compare its climatological situation with those of Sajama and Huascarán. Then we describe the different chemical and physical measurements performed on the Illimani core. Subsequently we present in detail the dating methods and, finally, focussing on the established isotope/dust records from the three drilling sites we discuss the questions mentioned above.

## 2. Presentation of the new drilling site

In June 1999, a French/Swiss/Bolivian team took an ice core on Nevado Illimani (6350 m, 16°37'S, 67°46'W), which reached bedrock at 136.7 m. Though the Illimani ice cap is only 150 km distant from Sajama, local conditions and the positions of the two sites relative to the main moisture flux from the Amazon Basin are quite different [11,12]. Illimani, located in the Cordillera Oriental near La Paz and Lake Titicaca, is more directly exposed to the humid and warm moisture flux coming from the Amazon Basin (see Fig. 1). In contrast, Sajama is located in the semi-arid western part of the Bolivian Altiplano. Consequently, the different local humidity conditions are reflected in different ice accumulation rates on Illimani (580 mm/year [13]) and Sajama (440 mm/year [1]). However, these numbers should be regarded with some caution. They represent preliminary estimates since post-depositional effects and different observational periods may have an important influence on their calculation.

In contrast to Sajama (6542 m, 18°06'S, 68°53'W) and Illimani, Huascarán is clearly situated in the tropics (6048 m, 9°06'S, 77°36'W, [2]). A much shorter and less pronounced dry season (only ~3 months) is observed at Huascarán compared to Sajama (~9 months). The dominant water vapor source of all three sites is the tropical/subtropical Atlantic. The vapor is advected by northeasterly trade winds into the Amazon Basin and, finally, after Amazonian recycling, precipitated on the Andes [14].

## 3. Methods

On the drilling site ice core sections of 50 cm length were sealed into polyethylene bags and transported in a frozen state to the LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement) in Grenoble, France. Here the core was further subsampled and chemically analyzed.

First we performed electrical conductivity measurements (ECM) on the Illimani ice core. These measurements were done in a cold room using a two-electrode method as described in [15]. In polar ice cores ECMs are mostly linked to the acidity of the ice, which itself mainly depends on the concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In the Andes, this acid may originate from various, still not well-quantified sources. There is probably a continuous background amount due to marine biological activity and fumarolic volcanic activity. From time to time, cataclysmic volcanic eruptions bring about significant ECM spikes.

Subsequently, the ice was cut into pieces of 10 cm (from the top to 40 m), 7 cm (from 40 m to 120 m), 3 cm (from 120 m to 133 m) and 1 cm (over the bottom 3 m) and prepared for further chemical and isotopic analysis. Calcium concentration was measured by ionic chromatography. Calcium concentration reflects atmospheric aerosol loading that is incorporated into the ice of Nevado Illimani, mainly during the 6 month dry season.

Another time marker for the dry season is the dust particle concentration. Particle concentrations and grain sizes have been measured with a



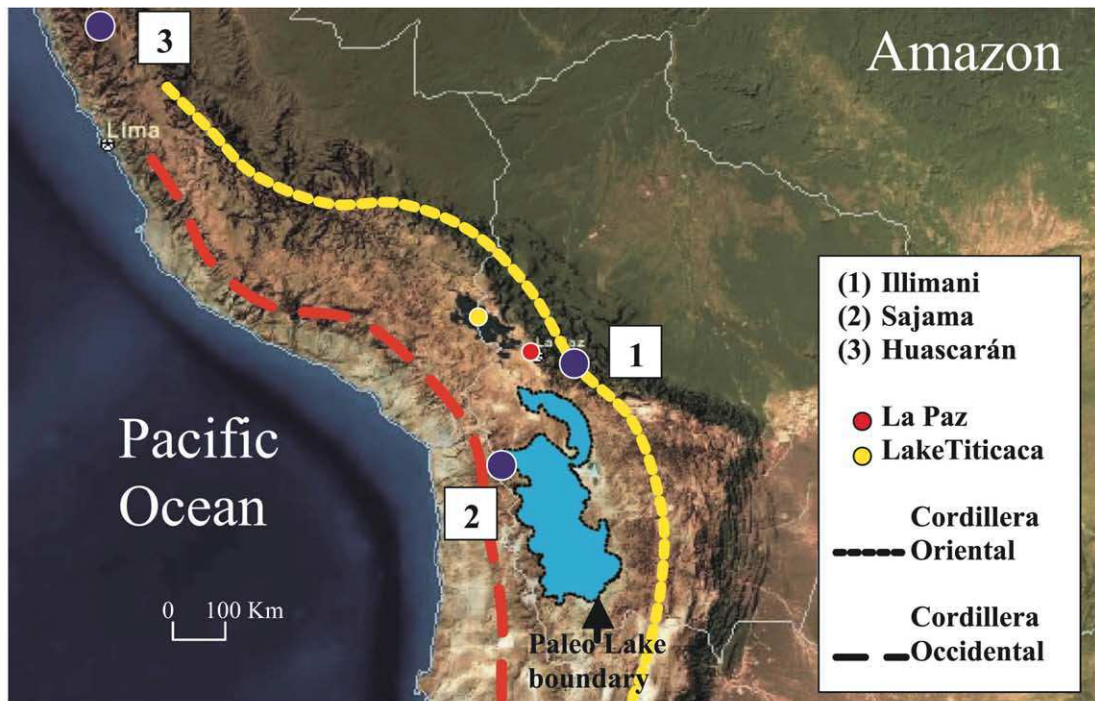
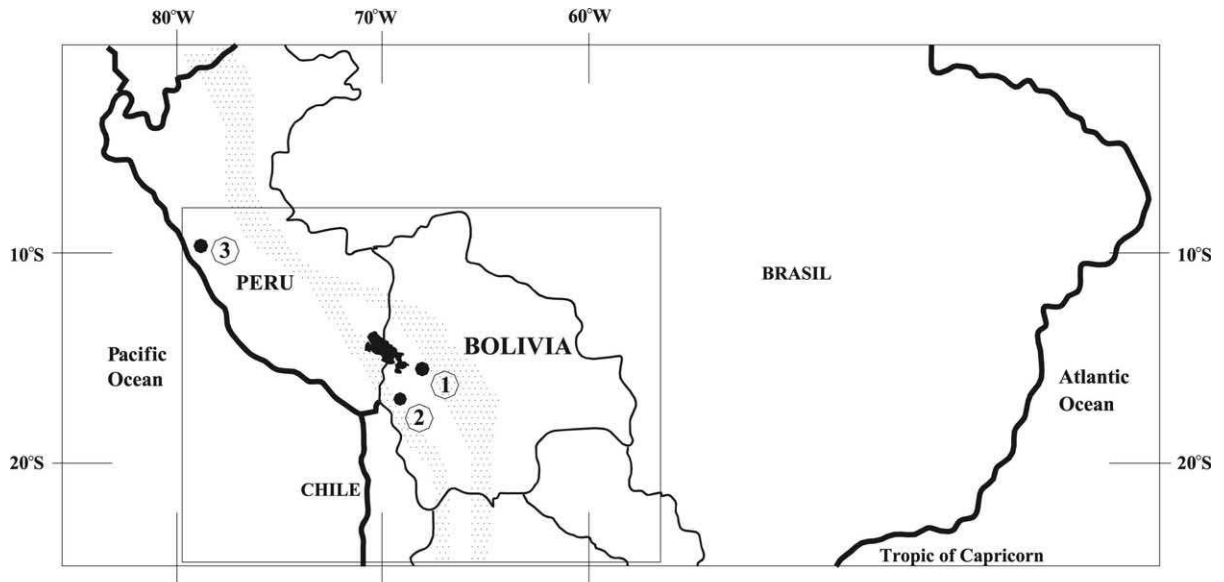


Fig. 1. Map of the Andes including the three drilling sites of high altitude ice cores discussed in this study. The Illimani glacier is situated on the natural frontier between the Amazon Basin and the Central Andes, 50 km east of La Paz, Bolivia, and 180 km east of Lake Titicaca. The Sajama glacier is located in the Andes, 160 km east of the Pacific Ocean and 200 km southwest of the Illimani glacier. The Huascarán, the third deep drilling site, is located in the northern part of the Peruvian Andes. Quelccaya is also situated in Peru and it contains a high resolution record of the last 1500 years which is why it is not included in our discussion on climate changes from the LGS to the Holocene.

Coulter Multisizer permitting the differentiation of 256 size classes from 0.67  $\mu\text{m}$  to 20.89  $\mu\text{m}$  diameter.

To identify elevated bomb-produced tritium concentrations, water samples of 22  $\text{cm}^3$  volume were converted to methane by means of aluminum carbide at 150°C. After purification the counting gas was rested for 3 weeks to allow radon decay that may originate from the aluminum carbide production. After this time the gas was transferred to a proportional counter at 7 bar. Depending on the activity of the individual sample, the counting time was between 48 and 72 h. Very low activities were checked against samples of tritium-free water (one blank sample between every pair of unknowns). The error ( $1\sigma$ ) for a sample of 4 TU (tritium units) is in the order of 0.4 TU [16].

A new method has been applied in this study that allows us to fingerprint volcanic eruptions in the ice. We measured the isotopic composition of sulfur in sulfate,  $\text{SO}_4$ , over the first 100 m of the core. The  $\text{SO}_4$  concentration was first measured by ion chromatography, then the isotopic composition of the sulfate,  $\delta^{34}\text{S}$ , was measured using the EA-CF-IRMS technique (elemental analyzer-continuous flow-isotope ratio mass spectrometry) with an analytical precision of  $\pm 0.4\text{‰}$  [17,18].

$\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  were measured at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE. The isotopic measurements are given here as deviations in permil from the Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) [19]:  $\delta_{\text{Sample}} = R_{\text{Sample}}/R_{\text{V-SMOW}} - 1$ , where  $R$  specifies the mixing ratio of the heavier isotope (i.e. deuterium or  $^{18}\text{O}$ ) relative to the lighter and more abundant  $\text{H}_2$   $^{16}\text{O}$ . The experimental precision of the isotopic analysis is 0.8‰ for  $\delta\text{D}$  and 0.05‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  ( $1\sigma$ ).

The analysis of the isotopic composition of atmospheric oxygen,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$ , enclosed in the ice of the Illimani core was also performed at the LSCE by melting ice samples of about 20  $\text{cm}^3$ . The air was extracted into sealed glass vessels and subsequently analyzed. The precision of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  measurements was  $\pm 0.03\text{‰}$  [20] corresponding to  $1\sigma$ .

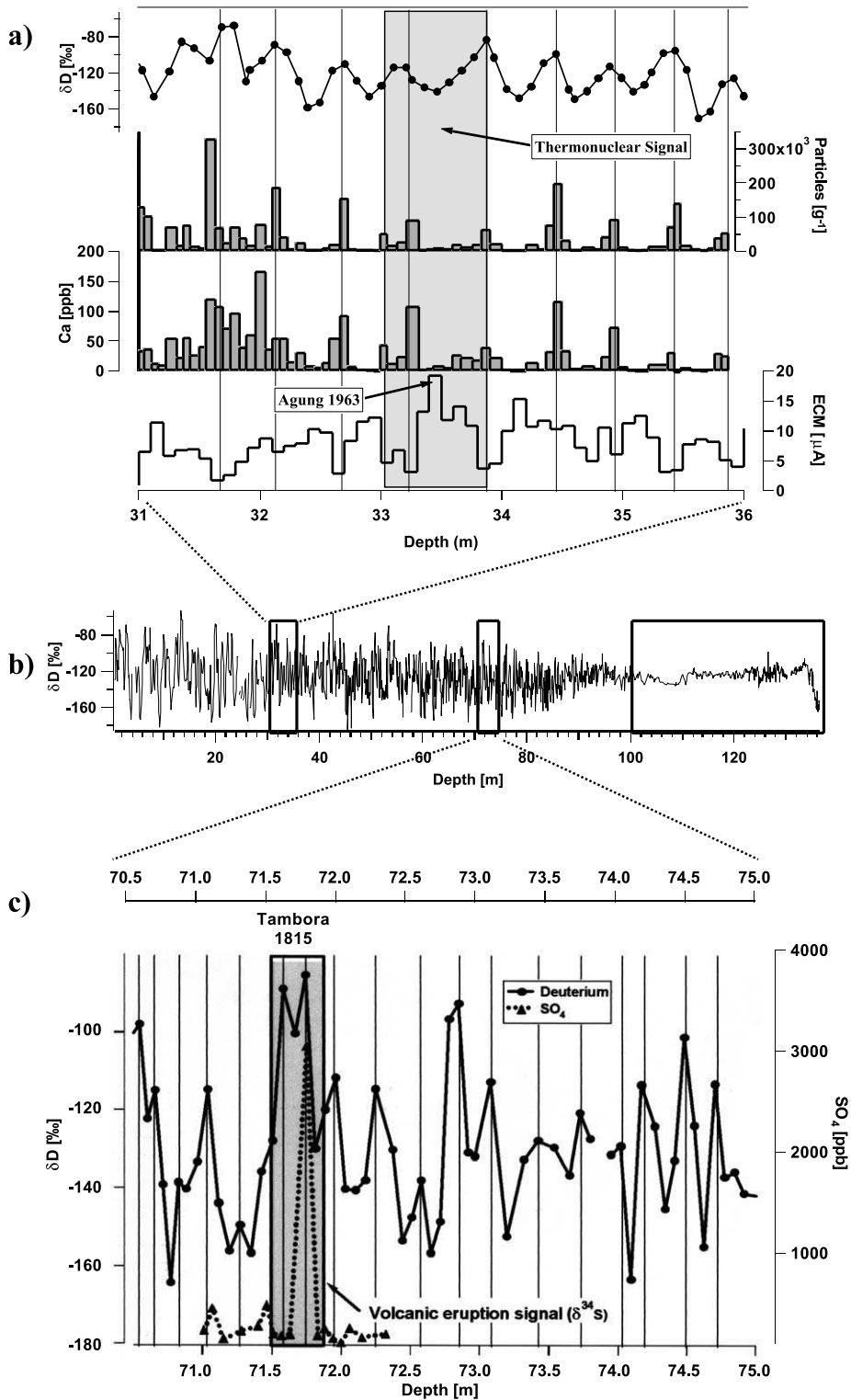
### 3.1. Dating

Dating techniques, the estimates of dating uncertainties and potential problems were fully explained in [13], a study undertaken on a second parallel core from Illimani. Dating differences between both ice cores were small and never exceeded the estimated depth-dependent uncertainty. Fig. 2 presents the entire Illimani isotope record and illustrates the approach used to establish the time scale. In its upper part, the core was dated by counting annual layers of a number of tracers presented above (see Fig. 2a), such as the ECM, the dust particle number, the  $\text{Ca}^+$  concentration and the isotopic composition of the ice. The seasonality of all four of these quantities is well preserved down to a depth of about 40 m corresponding approximately to the year 1947.

Furthermore, a number of tie points have been used: three peaks in the conductivity were associated with well-known volcanic eruptions of the last 40 years (Pinatubo, 1991; El Chichón, 1982; Agung, 1963). A peak in the  $^{37}\text{Cs}$  and tritium contents of the ice at a depth of about 33.5 m, associated with the strongest bomb tests (1964) in the northern hemisphere, provided us with an additional time marker.

The Tambora eruption, 1815, was identified in the ice between 71.57 m and 71.88 m by combined measurements of  $\text{SO}_4$  and stable sulfur isotopes (see Fig. 2c). The  $\text{SO}_4$  concentration peaks to extremely high levels of 3075.1 ppb at 71.75 m depth. Background  $\delta^{34}\text{S}$  values (excluding major volcanic eruptions and sulfate peaks) at Illimani are about +6.40‰. The sample corresponding to the supposed Tambora eruption has the lowest isotopic value measured in the ice core of 1.55‰. Volcanic  $\delta^{34}\text{S}$  is quite variable but generally is between 0 and +5‰ [21,22]. Both sulfate concentration and its isotopic value point to a volcanic origin.

The estimated uncertainty ( $1\sigma$ ) of the multiproxy approach is  $\pm 2$  years down to 40 m. Seasonal layer counting of the  $\delta\text{D}$  signal in the Illimani record was possible down to 87 m despite an increasing uncertainty estimated at  $\pm 20$  years at 87 m. This gave us an estimated age of 1747 AD corresponding to the depth of 87 m. At greater



depth, solid-state diffusion erases the seasonal isotope signal.

To date older cores, essentially two sources of information were used: the isotopic composition of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$ ) and the overall similarity between the Huascarán and the Illimani records (see Fig. 3a,b).

The isotopic composition of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$ ) was measured between 131 and 136 m. The reproducibility of these measurements (see the pairs of triangles in Fig. 3b) was excellent given the generally poor quality of tropical ice for this kind of high precision gas measurements [23]. The firn closure depth, i.e. the depth where air enclosed in the firn could no longer exchange with the free atmosphere, is at about 50 m on Illimani under present conditions. For this computation we used the Herron and Langway model [24] which was forced with today's observations, i.e. 580 mm/year accumulation rate and  $-8^\circ\text{C}$  mean annual temperature. The depth for the computed firn/ice transition corresponds to an approximate ice/gas age difference of 80 years. Even under colder, and possibly wetter, climate conditions, this difference increases to a maximum of just 200 years supposing  $8^\circ\text{C}$  cooler temperatures and a 30% higher accumulation rate. The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  signal increases from Holocene levels of about  $-0.2\text{‰}$  to glacial levels of  $+0.8\text{‰}$  (see Fig. 3b) mainly reflect the isotopic composition of seawater [25], though with a delay of more than 1000 years due to the large residence time of atmospheric oxygen. The comparison with the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  record from Vostok, Antarctica [26] points to an age of the bottom of the Illimani ice core of at least 18000 years BP. However, with only seven  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  measurements, and given the large uncertainties due to crystal diffusion at the bottom of the ice core and the variable resi-

dence time of atmospheric oxygen (considerably larger in glacial times) it is not possible to establish the time scale for the bottom 5 m of the Illimani exclusively based on the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  measurements.

Sixteen tie points between the Huascarán and the Illimani records have been selected (see Fig. 3a,b). Finally the continuous depth/age relationship was established using four exponential spline functions over four different parts of the core (0–64.5 m, 64.5–121.5 m, 121.5–133.61 m and 133.61 m to the bottom) respecting the estimated dating uncertainties of the fixed points ( $\pm 2$  years at the beginning of the records and  $\pm 200$  years at the bottom).

About 10 m below the ice surface we measured an ice temperature of  $-7.2^\circ\text{C}$ . The ice was even colder at 65 m ( $-8.9^\circ\text{C}$ ). At the bottom we measured an ice temperature of  $-8.4^\circ\text{C}$  which is why melting processes in the ice can be excluded. However, the three bottom isotopic measurements have nearly Holocene levels. For this part of the record we measured both stable water isotopes,  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . The deuterium excess  $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$  (i.e. the scaled difference between the  $\delta^{18}\text{O}$  and the  $\delta\text{D}$ ) jumps abruptly from relatively stable LGS levels of 15–16‰ to values of nearly 19‰. In the hydrological cycle this second order quantity can change principally due to rapid non-equilibrium processes during evaporation and condensation. However, once buried into the ice only melting and refreezing can change the excess. The shift of 4‰ in  $d$  is significantly different from the mean value of about 16‰ ( $1\sigma = 2\text{‰}$ ). The elevated deuterium excess, therefore, suggests that melting and partial refreezing processes have occurred at the very bottom of the core, possibly related to mechanic interactions with the bedrock. The presence of small stones and sand, which we

←  
Fig. 2. Stable water isotope record ( $\delta\text{D}$ ) from Illimani (b) and different sections of this record (a and c) to illustrate our multiproxy approach used for dating the upper part of the record. The upper panel (a) shows from the top to the bottom the isotope record ( $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ ), the dust particle and calcium ion concentration, and the ECM measurements. The broad band in the middle indicates high values for different radionuclides (tritium and  $^{37}\text{Cs}$ ) associated with the nuclear bomb tests in 1963/64. In panel c water isotopic composition and total sulfate concentration are presented together with a band associated with extremely depleted  $^{34}\text{S}$  isotopic composition. The peak in both quantities allowed us to identify the Tambora eruption in 1815.

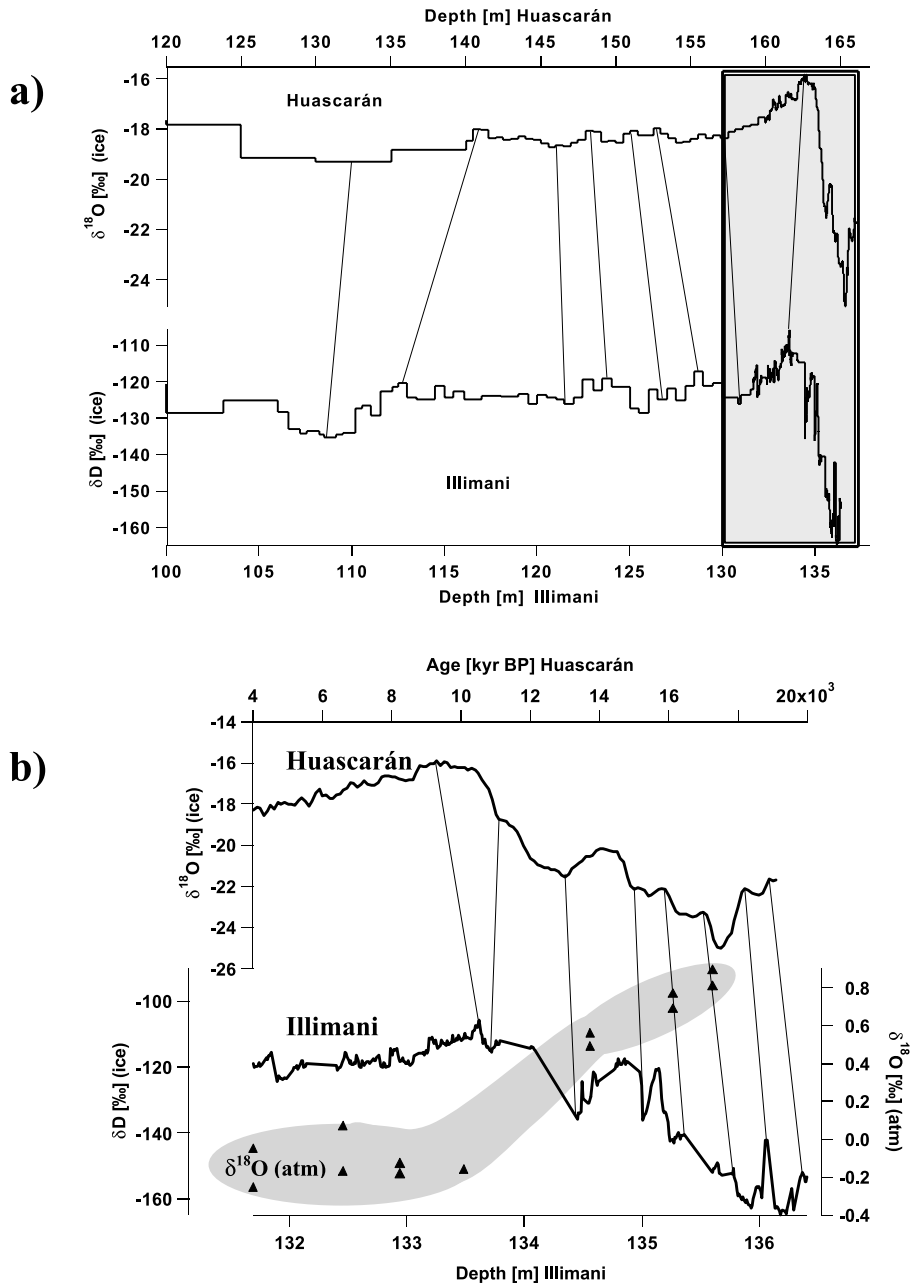


Fig. 3. Dating in the lowest part of the record is based on wiggle matching to the Huascarán record [2] (16 matching points) and on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  measurements of air bubbles enclosed in the ice. The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  data points at one depth (triangles in panel b) indicate duplicate measurements on samples from seven different layers.

found in high concentration in the bottom 15 cm of ice, is a further indicator for such processes. We therefore exclude these three measurements from the further analysis.

#### 4. Results

Fig. 4 shows the three long-term Andean isotope and dust records on a common time scale.

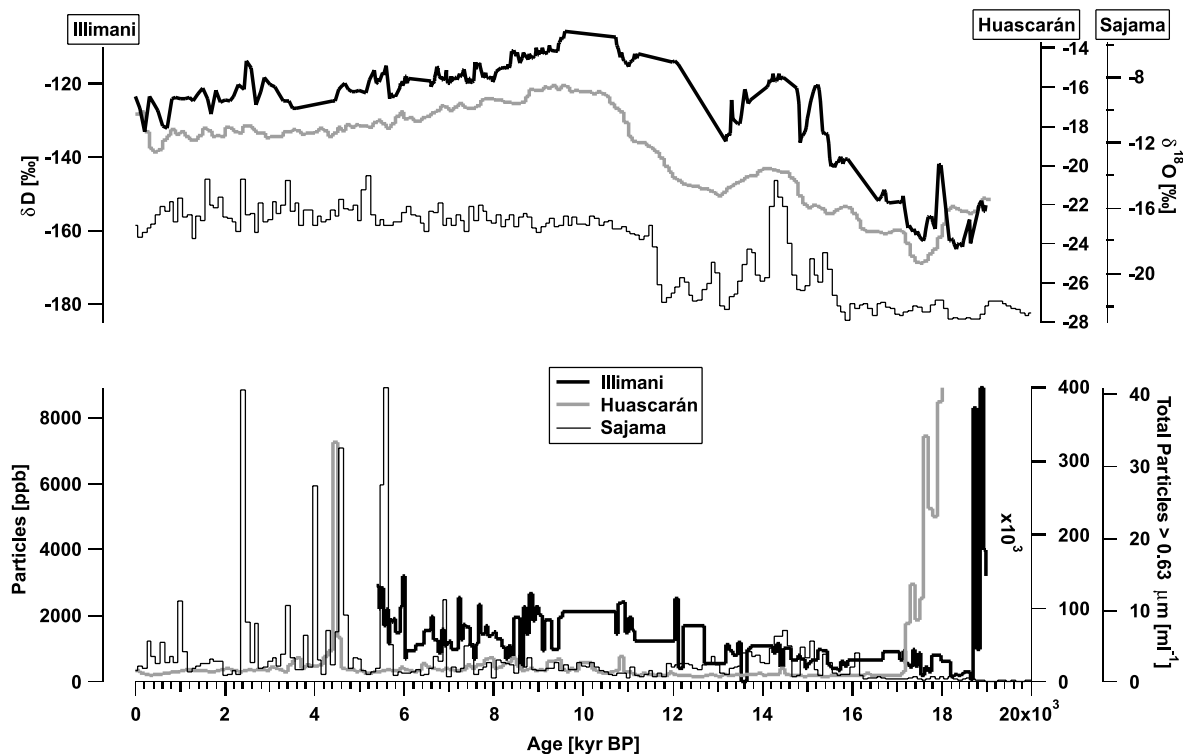


Fig. 4. Comparison of the Andean long-term isotope (top) and dust (bottom) records, Huascarán [2], Sajama [1] and Illimani. The good coherence between the Huascarán and the Illimani records suggests a similar climate history at both sites during deglaciation.

All isotopic records reach full glacial conditions (low isotope values) at about 18 000 years BP. From these minima, both the Huascarán and the Illimani isotopic values rise to a pronounced Early Holocene optimum (HO) then continuously decline to modern values. In the Huascarán  $\delta^{18}\text{O}$  record [2], this rise from the LGS to HO amounts to  $\Delta_{\text{LGS}/\text{HO}} = 9\text{‰}$ . The Illimani  $\delta\text{D}$  record can be directly compared with the Huascarán  $\delta^{18}\text{O}$  variations since, at least to first order, the relation between the two stable water isotopes is constant. Thus, the LGS/HO transition in the Illimani record  $\Delta_{\text{LGS}/\text{HO}} = (165\text{‰} - 108\text{‰})/8 \approx 7\text{‰}$  is about 2‰ less than in the Huascarán. From the HO, both records decline continuously to a minimum in the 16th/17th century AD in the Huascarán record ( $\Delta_{\text{HO}/\text{Modern}} = 3.5\text{‰}$  resulting in a temporal gradient during the Holocene of  $0.39\text{‰}$  per millennium) and about 100–200 years earlier in the

Illimani ( $\Delta_{\text{HO}/\text{Modern}} = 3.0\text{‰}$  and a gradient of  $0.33\text{‰}$  per millennium).

The similarities between the Illimani and the Huascarán records extend even to the details of the deglaciation history in both records. In the following the amplitude of the full transition from the LGS to the HO,  $\Delta_{\text{LGS}/\text{HO}}$ , corresponds to 100%. At the end of the last glaciation in tropical/subtropical South America (about 14.5 kyr BP in Fig. 4) water isotope values start to rise to about 50% of their HO values in the Huascarán record and somewhat more, 70%, in the Illimani record. The climate reversal after this first swing to enriched isotope levels lasts about 1000 years and amounts to 25% of  $\Delta_{\text{LGS}/\text{HO}}$  in both cores.

In contrast to the two other isotope records, the Sajama record shows no pronounced HO followed by a continuous decline to modern values.



The rapid change at the end of the LGS is marked by the isotopically most enriched values in the entire record. The low values in the Sajama record during the climate reversal after this first isotopically enriched phase were interpreted as a reversal to full glacial conditions [3].

The dust records over the last  $\sim 10$  m of Huascarán and Illimani also show a striking similarity (see Fig. 4). Only in the full glacial state, corresponding to the bottom 0.5–1 m of both ice cores, do the dust levels dramatically increase.

## 5. Discussion

With this new information we will now address the principal questions of this paper formulated in Section 1.

### 5.1. Regional representativity of Andean isotope records

In [27] the authors demonstrated the high coherence of isotope records from Andean glaciers situated between  $9^{\circ}\text{S}$  and  $18^{\circ}\text{S}$  in the last century. All available high resolution isotope records for this period (Huascarán, Quelccaya (a fourth ice cap situated in Peru at  $13^{\circ}56'\text{S}$ ,  $70^{\circ}50'\text{W}$  [28]), Sajama, Illimani) share the same decadal variability. In the same study it was shown that this variability is produced by shifts of the Hadley–Walker cell over tropical South America controlling the convective activity over the Amazon Basin. These shifts are ultimately linked to decadal variability of Pacific sea surface temperatures in the 20th century.

This result does not prove that such a coherence necessarily holds on all time scales. For example, here we find that Illimani and Huascarán are coherent over the last 18000 years, but Sajama is significantly different in many aspects. Two possible explanations are at hand for this behavior.

The entire period from the LGS to the Early Holocene is represented by only about 5 m of ice in the Huascarán and the Illimani records whereas this period is covered by about 30 m in the Sajama record. Is it possible that this comparatively

low resolution is responsible for the common isotope signals of Huascarán and Illimani? Layer thinning, crystal diffusion, and ice flow in the two glaciers might have produced a common but disturbed signal. Having no further evidence for such processes we feel that this explanation is rather improbable. For tropical glaciers, the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Atm}}$  measurements in the Illimani core were of good quality (see Fig. 4, bottom). Their continuous rise when entering into the glacial part of the Illimani core indicates good preservation of the layering. Moreover, it is hard to see how post-depositional processes at two quite different locations might have produced such similar isotope records. Yearly accumulation, seasonality of the precipitation under modern conditions, and also the total length of the two cores (137 m for Illimani and 166 m for Huascarán) are all significantly different, making it improbable that their common signal was produced by post-depositional effects.

Therefore we prefer an alternative explanation, that the Sajama is different from the other two localities because it was influenced by local climatic conditions. The reappearance of wet conditions and the reformation of large lakes on the Altiplano at about 12 kyr BP [29,30] might have significantly contributed to precipitation on Sajama, but might have been less significant to Illimani located east (that is upstream) of the paleolakes (see Fig. 1 for a schematic reconstruction of the possible extent of this lake during the LGS). Hydrological model studies [31] have demonstrated that small changes in the water budget of the Altiplano can produce such lakes in a few centuries. The abruptness of the isotopic shifts on Sajama during deglaciation is therefore not in contradiction with the lake hypothesis. Situated to the west of the Altiplano and just 160 km from the Pacific Ocean, Sajama might also have come under a stronger influence of Pacific air masses during the LGS. Though the Pacific is not a significant vapor source region for the Bolivian Altiplano under modern conditions the situation may have been different for the LGS when the Southern Hemisphere's westerly zone was displaced far to the North due to the strong cooling around Antarctica.

Both hypotheses influence paleolakes and circulation changes under glacial conditions offering possible explanations for the isotopic differences between Sajama and Illimani are of course speculative. Two approaches will possibly help to test the above hypotheses. Modelling studies with high resolution climate models fitted with water isotope diagnostics can quantify the potential importance of paleolakes on the Altiplano. They can estimate as well small-scale circulation changes under glacial conditions. Furthermore, a comparison of the deuterium excess record from the Illimani and the Sajama will give hints on changing source regions during the LGS. The deuterium excess is usually interpreted as an indicator of climatic conditions prevailing in the vapor source region [32,33]. Intensive recycling and partial re-evaporation in continental South America produces an elevated deuterium excess [34] that possibly allows a distinction of the Amazon Basin from the Pacific Ocean as source regions for the Andean ice caps.

### 5.2. *Cold/dry tropics versus cold/wet subtropics during the LGS*

The Illimani and Huascarán dust records have a similar shape. We know from many different and independent archives that the Bolivian Altiplano was wetter during the LGS than today [29,30]. Therefore, we conclude that the bottom of the Illimani dust record does not reflect dry atmospheric conditions on a larger regional scale. More probably interactions with the bedrock or exceptional dust deposition during the first phase of the formation of the ice cap are responsible for the high dust levels in the last meter of the Illimani ice core. As discussed previously anomalous deuterium excess values for the bottom three samples of the Illimani core supply a hint about possible melting/refreezing conditions near the bedrock, another potential bias of the dust concentration. If we exclude the bottom-most five dust measurements of the Illimani core, assuming they are biased by processes close to the bedrock, then ice from the glacial and the transitional parts of the core (between depths 134 m and 136 m corresponding to 12 000 to 18 000

years BP) is characterized by very low dust levels. For example, comparing this part of the record with the Early Holocene part (between depths 132 m and 134 m corresponding to 6000 to 12 000 years BP) we find 2.5 times lower dust levels during glacial times indicating wetter conditions than in the Early Holocene. If this conclusion is true then, of course, it also casts doubt on the interpretation of the Huascarán dust record. Based on the observation that both Huascarán and Illimani show similar dust signals at the very bottom of the ice, and that one (Illimani) definitely does not indicate drier regional conditions, we prefer instead to reinterpret the existing isotope/dust records from Andean glaciers.

In Section 5.3 we will argue for a major role of increased precipitation amount in bringing about the more depleted isotope levels of both tropical and subtropical Andean glaciers during the LGS. In our interpretation low isotope ratios of glacial age ice are indications for conditions at least as wet, most probably wetter than present day. Both tropical and subtropical zones of South America would have been in a wet and cold mode during the LGS. However, the previous interpretation of the Huascarán record as an indicator of cold and dry conditions during the glacial [3] was also supported by palynological and other evidence indicating that the Amazon Basin may have become an important dust source during the LGS. According to these studies [35,36] the Amazonian rainforest became fragmented and changed to an open vegetation. Parts of the basin were even covered with large sand dunes, presumably clear indicators of drier conditions in the area controlling Huascarán's potential dust sources.

In [37] these conclusions were largely rejected. On the contrary, the authors state that there is no evidence for increased savannah in the Amazon Basin throughout the entire last glacial cycle. In particular the authors point out the possible erroneous conclusions based on palynological records. They furthermore criticize the interpretation of biogeographical (the 'refuge hypothesis' trying to explain modern genetic faunal and floral diversity in the Amazon Basin) and geomorphological data. The latter, hinting at the existence of paleosand dunes, are, according to [37], either



wrongly interpreted or not sufficiently dated. In this paper, we cannot contribute to this ongoing discussion. However, we feel that there is no generally accepted view of glacial tropical South America being under the influence of strong aridity and becoming a potential dust source.

Another recent study [38] on sediment records from tropical Peru helps to confirm our interpretation of Andean isotope records. Diatom stratigraphy of Lake Junin situated at 11°S on the Peruvian Altiplano indicates clearly wet conditions from 30 000 years BP to about 15 000 years BP. However, the beginning of deglaciation was  $^{14}\text{C}$ -dated to about 20 000 years BP and associated with the beginning of significant warming. In summary, these results confirm our view of prevailing wet and cold glacial conditions in the tropical Andes and a change to drier conditions several thousand years after considerable warming had already taken place. Assuming that the dating of Andean ice cores is approximately correct then significant changes from glacial isotope levels to more enriched values happened at about 17 000–15 000 years BP in phase with the change to drier conditions as documented in lake sediments and not in phase with the change to warmer conditions approximately 4000 years earlier. Here, our conclusions are limited by the poor absolute dating of the oldest part of Andean ice cores which is based to a large extent on tie points with independently dated records (for example, the Huascarán was dated between 12 000 years BP and 19 000 years BP by using tie points with a marine record off Portugal [3]).

### 5.3. Interpretation of the Andean isotope records in terms of temperature and precipitation changes

A tentative quantitative interpretation of the observed isotopic shift of about  $-5\%$  from modern (last 500 years) to glacial conditions, common to the Huascarán and the Illimani records, can be attempted based on the analysis of the modern part of the Andean records [27]. In the 20th century, the average of four Andean isotope records compares well with the leading pattern of global precipitation variability associated with El Niño-

Southern Oscillation [39]. A similar result has been obtained by analyzing the modern parts (1979–1998) of the Sajama, Quelccaya and Huascarán and comparing them with the results of general circulation models [40,41].

Applying a modern analogue method to long time scales and to presumably significantly different mean climate conditions always carries some risk. Possible uncertainties concern, for instance, circulation patterns that might have been considerably different during the LGS. Nevertheless, a tentative interpretation of the glacial to modern isotope shift can be made using modern climate relationships. Here it is assumed that the Andean isotope signal is entirely controlled by the rainout intensity over the Amazon and the Altiplano. A linear regression between the Andean isotope index and the leading pattern of annual precipitation results in an estimated relation of 0.2 (amplitude of the principal component)  $\times$  4 (mean amplitude of normalized EOF1 over the Amazon)  $\times$  80 mm/year (precipitation variance over the Amazon) yielding about 60 mm/% change for the isotopes in the Andes. If this relationship, established on an interannual time scale, holds for glacial–Holocene time scales, then a shift of  $-5\%$  translates into 300 mm/year moister conditions. Thus, we calculate that the Amazon and the Altiplano may have been 20% wetter during the last glacial than today (assuming an approximate modern average of about 1500 mm/year [42]).

This modern analogue approach is an extreme estimate supposing the entire isotopic shift to be due to precipitation anomalies. It is not thought to be a best estimate but rather to demonstrate the consequences when interpreting the record as a ‘pure’ proxy for precipitation amount. However, we point out that the resulting isotope/precipitation gradient of 0.0167%/mm is perfectly in agreement with our current understanding of the isotopic amount effect in the tropics and subtropics [4,5].

The discussion is not finished what the real isotope signal during the transition from the last glacial to the Early Holocene was, nor how exactly we have to interpret this signal. We here make a point for an Antarctic-like shape of the

transition and a major part for the precipitation amount controlling the isotope signal. The results of future drilling projects in the Andes and high resolution isotope modeling [43,44] certainly will help decide these questions. **[BARD]**

## References

- [1] L.G. Thompson, M.E. Davis, E. Mosley-Thompson, T.A. Sowers, K.A. Henderson, V.S. Zagorodnov, P.N. Lin, V.N. Mikhaleenko, R.K. Campen, J.F. Bolzan, J. Cole-Dai, B. Francou, A 25,000-year tropical climate history from Bolivian ice cores, *Science* 282 (1998) 1858–1864.
- [2] L.G. Thompson, E. Mosley-Thompson, M.E. Davis, P.N. Lin, K.A. Henderson, J. Cole-Dai, J.F. Bolzan, K.B. Liu, Late Glacial Stage and Holocene tropical ice core records from Huascarán, Peru, *Science* 269 (1995) 46–50.
- [3] L.G. Thompson, E. Mosley-Thompson, K.A. Henderson, Ice-core palaeoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum, *J. Quat. Sci.* 15 (2000) 377–394.
- [4] W. Dansgaard, Stable isotopes in precipitation, *Tellus* 16 (1964) 436–468.
- [5] K. Rozanski, L. Araguas-Araguas, R. Gonfiantini, Isotopic patterns in modern global precipitation, in: P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. MacKenzie, S. Savin (Eds.), *Climate Change in Continental Isotopic Records*, AGU Geophys. Monogr. Ser. 78 (1993) 1–37.
- [6] N. Mahowald, K. Kohfeld, M. Hansson, Y. Balkanski, S.P. Harrison, I.C. Prentice, M. Schulz, H. Rodhe, Dust sources and deposition during the Last Glacial Maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments, *J. Geophys. Res.* 104 (1999) 15895–15916.
- [7] G. Kaser, H. Osmaston, *Tropical Glaciers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002, 207 pp.
- [8] L.G. Thompson, E. Mosley-Thompson, M.E. Davis, J.F. Bolzan, J. Dai, T. Yao, N. Gundestrup, X. Wu, L. Klein, Z. Xie, Holocene-late Pleistocene climatic ice core records from Quinghai-Tibetan Plateau, *Science* 246 (1989) 474–477.
- [9] J. Jouzel, R. Vaikmae, J.R. Petit, M. Martin, Y. Duclos, M. Stievenard, C. Lorius, M. Toots, M.A. Melieres, L.H. Burckle, N.I. Barkov, V.M. Kotlyakov, The two-step shape and timing of the last deglaciation in Antarctica, *Clim. Dyn.* 11 (1995) 151–161.
- [10] P.M. Grootes, M. Stuiver, J.W.C. White, S. Johnsen, J. Jouzel, Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature* 366 (1993) 552–554.
- [11] M. Vuille, D.R. Hardy, C. Braun, F. Keimig, R.S. Bradley, Atmospheric circulation anomalies associated with 1996/1997 summer precipitation events on Sajama Ice Cap, Bolivia, *J. Geophys. Res.* 103 (1998) 11191–11204.
- [12] P. Wagnon, J.-E. Sicart, E. Berthier, J.-P. Chazarin, Wintertime high-altitude surface energy balance of a Bolivian glacier, Illimani, 6340 m above sea level, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) 4177, 10.1029/2002JD002088.
- [13] S. Knüsel, P. Ginot, U. Schotterer, M. Schwikowski, H.W. Gäggeler, B. Francou, J.R. Petit, J.C. Simões, J.-D. Taupin, Dating of two nearby ice cores from the Illimani, Bolivia, *J. Geophys. Res.* 108 (D6) (2003) 10.1029.2001JD-002028.
- [14] E. Salati, A. Dall’Olio, E. Matsui, J.R. Gat, Recycling of water in the Amazon Basin: An isotopic study, *Water Resour. Res.* 15 (1979) 1250–1257.
- [15] M. Legrand, J.-R. Petit, Y.S. Korotkevich, D.C. conductivity of Antarctic ice in relation to its chemistry, *J. Chem. Phys. C* 48 (1987) 605–611.
- [16] U. Siegenthaler, H. Oeschger, U. Schotterer, K. Hänni, Conversion of water to a counting gas for low-level tritium measurements by means of aluminium carbide, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 26 (1975) 459–464.
- [17] A. Giesemann, H.-J. Jäger, A.L. Norman, H.R. Krouse, W.A. Brand, On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyser coupled to a mass spectrometer, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2816–2819.
- [18] N. Patris, *Isotopie du soufre dans les glaces polaires et les aérosols marins*, Thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot, Paris, 1999.
- [19] H. Craig, Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water, *Science* 133 (1961) 1833–1834.
- [20] N. Caillon, J.P. Severinghaus, J.M. Barnola, J.A. Chappellaz, J. Jouzel, F. Parrenin, Estimation of temperature change and of gas-ice age differences 108 kyr BP, at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.* 106 (2000) 31893–31901.
- [21] H. Nielsen, Isotopic composition of the major contributors of atmospheric sulfur, *Tellus* 26 (1974) 213–221.
- [22] N. Patris, R. Delmas, J. Jouzel, Isotopic signatures of sulfur in shallow Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.* 105 (2000) 7071–7078.
- [23] T. Blunier, J. Schwander, Gas enclosure in ice: Age differences and fractionation, in: T. Hondoh (Ed.), *Physics of Ice Core Records*, Hokkaido University Press, Sapporo, 2000.
- [24] M. Herron, C.C. Langway, Firn densification: An empirical model, *J. Glaciol.* 25 (1980) 373–385.
- [25] M. Bender, T. Sowers, L. Labeyrie, The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core, *Global Biogeochem. Cycles* 8 (1994) 363–376.
- [26] J.R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, J. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Lipenkov, C. Lorius, L. Pépin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, 420,000 years of climate and atmospheric history revealed by the Vostok deep antarctic ice core, *Nature* 399 (1999) 429–436.
- [27] G. Hoffmann, E. Ramirez, J.D. Taupin, B. Francou, P.

- Ribstein, R. Delmas, H. Dürr, R. Gallaire, J. Simões, U. Schotterer, M. Stievenard, M. Werner, Coherent isotope history of Andean ice cores over the last century, *Geophys. Res. Lett.* 30 (2003) 10.1029/2002GL014870.
- [28] L.G. Thompson, E. Mosley-Thompson, A.B. Morales, Major El Niño/Southern Oscillation events recorded in stratigraphy of the tropical Quelccaya Ice cap, *Science* 226 (1984) 50–52.
- [29] P.A. Baker, C.A. Rigsby, G.O. Seltzer, S.C. Fritz, T.K. Lowenstein, N.P. Bacher, C. Veltz, Tropical climate changes and orbital timescales on the Bolivian Altiplano, *Nature* 409 (2001) 698–701.
- [30] P.A. Baker, G.O. Seltzer, S.C. Fritz, R.B. Dunbar, M.J. Grove, P.M. Tapia, S.L. Cross, H.D. Rowe, The history of South American tropical precipitation for the past 25,000 years, *Science* 291 (2001) 640–643.
- [31] T. Condom, A. Coudrain, A. Dezetter, D. Brunstein, F. Delclaux, J.M. Sicart, Transient modelling of lacustrine regressions. Two case studies from the Andean Altiplano, *Hydrol. Process.* (2003) in press.
- [32] L. Merlivat, J. Jouzel, Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.* 84 (1979) 5029–5033.
- [33] F. Vimeux, V. Masson, J. Jouzel, M. Stievenard, J.-R. Petit, Glacial-interglacial changes in ocean surface conditions in the Southern Hemisphere, *Nature* 398 (1999) 410–413.
- [34] J.R. Gat, E. Matsui, Atmospheric water balance in the Amazon Basin: An isotopic evapotranspiration model, *J. Geophys. Res.* 96 (1991) 179–188.
- [35] C.M. Clapperton, *Quaternary Geology and Geomorphology of South America*, Elsevier Science, Amsterdam, 1993.
- [36] C.M. Clapperton, Nature of environmental changes in South America at the Last Glacial Maximum, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 101 (1993) 189–208.
- [37] P.A. Colinvaux, P.E. DeOliveira, M.B. Bush, Amazonian and neotropical plant communities on glacial time-scales: The failure of the aridity and refuge hypothesis, *Quat. Sci. Rev.* 19 (2000) 141–169.
- [38] G.O. Seltzer, D.T. Rodbell, P.A. Baker, S.C. Fritz, P.M. Tapia, H.D. Rowe, R.B. Dunbar, Early warming of tropical South America at the last glacial transition, *Science* 296 (2002) 1685–1686.
- [39] A. Dai, I.Y. Fung, A.D. Del Genio, Surface observed global precipitation variations during 1900–88, *J. Clim.* 10 (1997) 2943–2962.
- [40] M. Vuille, R. Bradley, R. Healy, M. Werner, D.R. Hardy, L.G. Thompson, F. Keimig, Modelling  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation over the tropical Americas: 2. Simulation of the stable isotope signal in Andean ice cores, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) 4175, 10.1029/2001JD002039.
- [41] M. Vuille, R. Bradley, M. Werner, R. Healy, F. Keimig, Modelling  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) 4174, 10.1029/2001JD002038.
- [42] W.P. Cramer, P. Leemans, The IIASA Database for Mean Monthly Values of Temperature, Precipitation, and Cloudiness on a Global Terrestrial Grid, IIASA, 1991.
- [43] G. Hoffmann, V. Masson, J. Jouzel, Stable water isotopes in atmospheric general circulation models, *Hydrol. Process.* 14 (2000) 1385–1406.
- [44] J. Jouzel, R.D. Koster, R.J. Suozzo, G.L. Russell, Stable water isotope behavior during the Last Glacial Maximum: A general circulation model analysis, *J. Geophys. Res.* 99 (1994) 25791–25801.