



HAL
open science

Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle : une application aux forages du projet EPICA

Laetitia Louergue

► **To cite this version:**

Laetitia Louergue. Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle : une application aux forages du projet EPICA. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00329799

HAL Id: tel-00329799

<https://theses.hal.science/tel-00329799>

Submitted on 13 Oct 2008

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.



**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183**

*Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier
54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex (France)*

Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle : une application aux forages du projet EPICA

Laetitia Loulergue

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de Soutenance :
18 décembre 2007

Composition du jury :

<i>M. Eric Wolff</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Philippe Bousquet</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme Valérie Masson-Delmotte</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme Claire Waelbroeck</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. Christophe Ferrari</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Jérôme Chappellaz</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M. Jean-Marc Barnola</i>	<i>Co-directeur de thèse</i>

“... whereas all experiences are of the past, all decisions are about the future... it is the great task of human knowledge to bridge this gap and find those patterns in the past which can be projected into the future as realistic images...”
Kenneth Boulding, 1973.

“ Ce sont rarement les réponses qui apportent la vérité, mais l’enchaînement des questions...” Daniel Pennac



Thog makes the discovery that methane gas is explosive

86/01 WSD

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les *membres du jury* d'avoir accepté de lire et de commenter les quelques 200 pages de ce manuscrit et d'avoir entamé une discussion scientifique très intéressante le jour de la soutenance.

Je remercie *Christophe Ferrari* d'avoir présidé ce jury avec beaucoup de prestance et avec une pointe d'humour qui a rendu ce moment agréable et détendu.

Merci aux rapporteurs ; *Philippe Bousquet* et *Eric Wolff* pour leurs remarques constructives et leur enthousiasme. Un merci particulier à *Eric* pour avoir fait le voyage depuis la lointaine Angleterre mais surtout pour avoir eu le courage de lire ce pavé en français pendant ses vacances annuelles...

Merci également à *Valérie Masson-Delmotte* et *Claire Waelbroeck* pour leur apport scientifique et leur soutien tout au long de ces 3 ans. Un merci particulier pour *Valérie* qui m'a beaucoup aidé lors de la rédaction d'articles et de la rédaction de thèse pour son ouverture scientifique, son enthousiasme débordant et son foisonnement d'idées...

Ces trois années de thèse m'ont permis de toucher au côté grisant de la recherche de façon autonome mais tout en étant soutenu. Pour cela, je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse *Jérôme Chappellaz* et *Jean-Marc Barnola*. Merci à vous pour toutes les opportunités de participation aux nombreuses conférences internationales, merci de m'avoir intégré complètement dans les discussions scientifiques et les décisions concernant le projet EPICA, merci de m'avoir fait confiance sur le labo, merci de m'avoir donné la chance de pouvoir partir en Antarctique dont finalement je n'aurais vu que le quai d'embarquement de l'Astrolabe à Hobart ;D... mais je me suis vite rattrapé sur les récits de ceux qui ont eu la chance d'y aller.

Merci à toi *Jérôme* de m'avoir permis de découvrir d'autres labos (Berne, Bremerhaven, Hobart) et d'autres pays comme la magnifique Tasmanie, merci d'avoir su instaurer une relation de confiance et de respect, de m'avoir soutenue, d'avoir cru en moi et surtout merci pour ton enthousiasme...

Merci à toi *Jean Marc* pour ton aide au niveau du labo, pour tes soutiens ponctuels sur ce sacré modèle de densification qui nous en a fait voir de toutes les couleurs et sur ton pince sans rire de nos petits amis suisses ;D. Merci pour ton soutien moral et les nombreuses discussions sur la Matheysine, les champignons, les confitures de châtaigne et les micro-centrales hydro-électriques, sans oublier bien sûr le Sénépy et ses éoliennes...

Ces trois années n'auraient pas été aussi sympathiques sans les fameux cafés gaziers, bons petits moments de détente, de retrouvaille et de dégustation des talents culinaires de chacun. Il ne faut pas que la tradition se perde, je compte sur vous...

Un merci tout particulier à *Greg*, le gazier le plus aguerris sans qui les fraîches journées au Fontanil, les parties de « à la poursuite de l'échantillon B25D », les bugs des pompes turbo ou les changements de bain d'éthanol n'auraient pas eu la même saveur. Merci d'être ce que tu es avec ta gentillesse sans limites, ta bonne humeur permanente et ton soutien sans failles, merci d'avoir été là tout au long de ces trois ans et de m'avoir fait rire au moins une fois par jour. Et vive les Amis de la Terre et les Tupperware...

Merci à *Fred*, le gazier déguisé, merci d'avoir été là lors de la rédaction de mon premier article qui n'aurait pu se faire sans ton aide.

Merci à *Dominique* pour ta bonne humeur permanente et ta confiance dans l'humain pour les années à venir. Merci de m'avoir soutenu dans le dernier rush de la rédaction et pour les discussions très intéressantes sur l'avenir de notre petite planète.

Merci à *Jean Robert* d'avoir partagé son bureau avec moi la première année et de toujours s'être inquiété si tout allait bien.

Les nombreuses mesures n'auraient pu être finalisées sans votre aide, les filles, *Lyndsay* et *Pauline*, merci d'y avoir participé avec enthousiasme sur cette machine un tantinet capricieuse, qui aime bien qu'on lui parle gentiment, surtout le matin... Merci également à *Daphné* et bon courage pour la reprise du flambeau, mais ça a l'air d'être déjà très bien parti. Merci à *Martine* d'avoir partagé pendant quelque temps le labo gaz, merci pour ta joie de vivre et ta motivation sans faille et plein de bisous à tes deux enfants magnifiques...

Merci aux collègues de la Suisse ; *Renato Spahni*, *Adrian Schilt*, *Thomas F. Stocker*, *Thomas Blunier*, *Dieter Luethi*, *Urs Siegenthaler*, *Fabrice*, *Patrick*... Je me souviens les bons moments passés au Fontanil pour découper la glace, les bons petits restos à Berne, à Vienne, à Acquafredda et Il Ciocco pour discuter de la science et du partage de notre travail. Notre collaboration s'est toujours faite dans la bonne humeur et sans tout cela nous ne serions pas là aujourd'hui.

Merci aux collègues d'Hobart de m'avoir accueilli dans leur labo durant trois semaines avec un tel enthousiasme de partager leur expérience et leur beau pays. Merci à *Tas Van Ommen* pour sa disponibilité et sa gentillesse, à *Vin Morgan*, *Mark Curran*, *Barbara* pour leur aide dans la préparation d'échantillons et leurs discussions très intéressantes sur le cas de DSS, pour les très sympathiques pauses matinales et les bons plans pour la découverte de la Tasmanie. Un grand merci également à *Joel*, *Claire* et à ma famille d'accueil (*Ros*, *Louise*...) pour m'avoir fait découvrir cette région magnifique et fait participer à leur vie de tous les jours.

Revenons au LGGE avec un merci à *Didier* co-Amapien pour tes récoltes régulières de paniers et ta distraction bonhomme. Merci à *Martine* (Angelis) pour ton soutien et ta joie de vivre communicative.

Merci aux personnels techniques et administratifs pour leur temps passé à nous rendre la vie plus facile. Un merci tout particulier à *Véronique*, élue de mon cœur qui sait rendre les choses belles dès le matin. Merci également à *Maud* et *Elisabeth* pour leur disponibilité. Merci à *Marie*, *Laurent*, *Sandrine* pour avoir passé du temps sur mon ordinateur et répondu aux nombreuses attentes malgré leur emploi du temps de ministre. Merci à toi *Jean Philippe*, surtout pour ton aide en début de thèse et lors des nettoyages du bain d'éthanol. Merci pour ta disponibilité sans faille, ta gentillesse infinie et tes petits bonbons qui font toujours du bien.

J'ai sûrement oublié du monde au niveau des permanents, merci à tous ceux qui font la vie plus belle dans ce laboratoire, qui nous racontent leurs exploits en Antarctique et nous font rêver (*Olivier*, *Manu*, *le petiot*, *Delphine*...).

Mais ces 3 années n'auraient pas été si bien remplies s'il n'y avait pas eu toute l'équipe des thésards.

Merci à *Vincent* pour ta douceur de vivre et tes discussions fort intéressantes sur le bouddhisme et la décroissance, tout est encore possible, il faut y croire.

Merci à *Mélanie* pour les bons moments passés, les bonnes petites raclettes et sorties à raquettes, bon courage dans le sud.

Merci à *Sylvain*, aventurier du vélo perdu, que j'ai raté de peu en Tasmanie, avec un cœur débordant de gentillesse et d'envie de partager la découverte de ce vaste monde et principalement du continent Antarctique. Merci pour ta présence durant ces derniers mois, que la vie t'apporte tout ce dont tu rêves et vive les voyages.

Merci à tous ceux qui sont déjà partis pour les bons petits repas sympathiques au RU et au Bouzou, que le vent vous porte là où la terre est bonne : *Arnaud, Gilles, Laura, Hélène C., Xavier, Martina, Nicolas,...*

Merci à *Bénédicte*, première collègue de labo avec qui j'ai découvert les joies de la découpe de la glace et les mystères de la machine, merci pour toutes les bonnes parties de rigolade et bon vent à toi. Merci à *Juliette, Pierre, Jean-Charles, Alvaro, Isabelle, Golli, Catherine, Florence, Basile* et surtout bon vent pour la suite...

Finalement, des mercis particuliers aux plus proches pour toutes les bonnes petites soirées, les bons moments et ceux à venir...

Merci à *Maxime*, roi de la tartiflette et des diots, merci pour ton soutien durant ces deux ans, on t'attend à la maison pour le prochain match de foot et pour déguster ce qu'on fait de mieux... des pâtes et des saucisses. Bonne chance pour ton avenir professionnel qui semble très prometteur.

Merci à *Anna*, belle grecque et acharnée des isotopes, qui m'a fait rire bien des fois.

Un merci tout particulier pour l'italienne d'adoption, *Alexandrine*, merci pour ton amitié sans faille, ta présence de tous les instants et ta joie de vivre communicative. Que la vie t'apporte tout ce dont tu rêves mais ça a l'air d'être déjà bien partie.

Merci à la fine équipe du magnifique bureau A120-2 où il faisait bon vivre, boire le thé, le café et discuter du bout de gras... sans oublier de travailler bien sûr. Merci à *Ingrid* et *Raphaëlle* avec qui j'ai eu grand plaisir de partager ce grand bureau.

Un merci particulier à toi *Hélène*, qui m'a permis de tenir jusqu'au bout, de partager les moments de joie et les moments de doute, la vie de tous les jours. Tu me manques déjà et ces deux ans de travail en ta compagnie resteront un très bon souvenir. Merci pour ta bonne humeur matinale, pour tes petits déj improvisés et pour ton aide sur la fin. Merci pour les discussions parfois philosophiques, les bons éclats de rire et les Kinder Bueno. De tout cœur, merci d'avoir été là et scrogneugneu que toutes les bonnes choses ont une fin...

Merci à ma *famille* pour m'avoir soutenu, d'avoir cru en moi durant toutes ces années et d'avoir été présents le jour de la soutenance.

Enfin, merci à toi mon *doudou* pour m'avoir supporté pendant mes accès de « Professeur Tournesol » cherchant les lunettes sur le bout de mon nez, mettant de la moutarde sur ma brosse à dent et rangeant mon chéquier dans le frigo. Merci pour ton soutien et ton amour tout au long de ces trois années, merci d'avoir été là, merci d'être toi...

Résumé

Alors que le troisième millénaire vient à peine de commencer, il devient de plus en plus évident que les comportements humains ont des impacts directs et indirects sur le système climatique terrestre. Face à ce constat, l'objectif prioritaire est d'améliorer les simulations numériques des modifications futures du climat et de leurs conséquences. Une partie de la réponse se trouve dans l'exploration du passé.

L'air extrait des glaces polaires du Groenland et de l'Antarctique constitue un véritable témoin des évolutions passées de l'atmosphère de notre planète. L'exploitation des données issues des carottes de glace a mis en évidence une forte corrélation entre les teneurs atmosphériques en gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) et la température depuis des centaines de milliers d'années. Ces études ont par ailleurs révélé que les concentrations élevées en gaz à effet de serre aujourd'hui n'ont pas d'équivalent sur les derniers 650'000 ans, dans la limite de résolution des analyses. Enfin, elles offrent l'opportunité de mieux comprendre le lien entre climat et cycles biogéochimiques, responsable des variations passées de ces gaz et susceptible de rétroagir sur le climat futur.

Ce travail de thèse a consisté dans un premier temps à analyser à haute résolution temporelle le méthane piégé dans les bulles d'air des récents forages antarctiques EPICA, à Dôme C et à Dronning Maud Land. Ces analyses nous ont permis ensuite (i) de conceptualiser les causes du lien méthane/climat au cours des derniers 800'000 ans et (ii) d'améliorer la chronologie des gaz piégés dans la glace, tout en discutant la séquence des événements climatiques entre les deux hémisphères.

Nous concluons que la modulation à basse fréquence des niveaux de méthane est probablement liée à la variabilité de la mousson asiatique et au déplacement de la zone de convergence intertropicale. A cette modulation se superpose l'apport des zones humides des hautes latitudes lors des transitions glaciaires-interglaciaires. A l'échelle millénaire, au cours des huit dernières périodes glaciaires, nous montrons l'omniprésence d'une variabilité climatique rapide et la persistance probable d'un mécanisme de bascule bipolaire, redistribuant l'énergie entre les deux pôles et au sein des forages antarctiques.

Le calcul de la différence d'âge entre les bulles d'air et la glace environnante (delta âge) est entaché de larges erreurs pour les conditions climatiques passées. Grâce à la synchronisation des signaux de méthane entre les carottes EPICA, et en utilisant l'anomalie de béryllium-10 associé à l'événement géomagnétique de Laschamp, nous avons pu ré-évaluer ce delta âge et montrer une forte surestimation par le modèle de densification du névé pendant la dernière période glaciaire. Ceci nous conduit à réviser à la baisse le retard du dioxyde de carbone sur la température antarctique en début de transition glaciaire-interglaciaire. Les causes exactes de cette surestimation du delta âge en conditions glaciaires restent indéterminées au terme de la thèse ; mais elles impliquent très probablement à la fois les incertitudes sur les paramètres climatiques d'entrée du modèle (température, accumulation) et la physique de la densification du névé en conditions glaciaires.

Summary

With the start of the 21st century, it becomes obvious that human activities directly or indirectly impact the climate system. It is thus of high priority to improve future climate simulations and their consequences. Part of this priority relies on exploring the past.

Air extracted from polar ice in Greenland and Antarctica is a fantastic recorder of past changes in the Earth's atmospheric composition. Data obtained on several ice cores have shown a strong correlation between the mixing ratio of greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) and temperature, on a time scale of hundreds of thousands of years. These data have revealed that the currently elevated greenhouse gas mixing ratios had no equivalent over the last 650'000 years, within the resolution limit of the records. Lastly, these records offer the opportunity to better understand the link between climate and the biogeochemical cycles responsible for past greenhouse gas changes, which may feedback on the future climate.

Our PhD work consisted first in measuring at high temporal resolution methane in air bubbles of the new drilling sites EPICA, at Dome C and at Dronning Maud Land. These measurements allowed us (i) to propose a scheme for the causes of the methane / climate link during the last 800'000 years, and (ii) to improve the chronologies of trapped gases in ice cores, and in parallel to discuss the sequence of climatic events recorded in both hemispheres and in Antarctic ice cores.

We conclude that the low frequency modulation of methane mixing ratios is probably linked to the variability of Asian monsoon and to the shift of the Intertropical Convergence Zone. Superimposed on this low frequency modulation, high latitudes wetlands may have switched on and off during major transitions between glacial and interglacial conditions. At millennial time scale, we show the ubiquity of rapid climate changes during the last eight glacial periods, and the probable persistence of the bipolar seesaw mechanism of energy redistribution between the two poles.

Calculations of the difference of age between trapped air and the surrounding ice (delta age) is affected by large errors for past climatic conditions. Using the synchronization of methane signals between the EPICA ice cores, and the beryllium-10 anomaly associated with the geomagnetic event of Laschamp, we have been able to re-evaluate delta age and to show that it is largely overestimated by the firn densification model during the last glacial period. This brings us to lower the delay of carbon dioxide over Antarctic temperature at the start of the last glacial-interglacial transition. The exact causes of this delta age overestimate in glacial conditions are still unknown at the end of this PhD ; but they probably involve together the uncertainties related with climate parameters (temperature, accumulation) used as boundary conditions for the model, and the physics of firn densification under glacial conditions.

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION</i>	14
I. Contexte	14
II. Intérêt de l'étude des climats passés.....	15
II.1 Archives paléoclimatiques, intérêt de l'étude des carottes de glace.....	17
II.2 Comparaison des archives au cours du temps, intérêt d'une chronologie précise.....	21
II.3 Quantification du cycle biogéochimique du méthane.....	22
III. Objectifs de la thèse	24
IV. Organisation du manuscrit	24
<i>Chapitre I : Le cycle du méthane</i>	26
Introduction	26
I.1 Evolution du méthane dans l'atmosphère : état de l'art.....	26
I.1.1 Brève introduction sur les sources anthropiques et le bilan actuel	27
I.1.2 Les sources naturelles	30
I.1.2.1 Définition	31
I.1.2.2 Distribution géographique et saisonnière des sources du méthane	38
I.1.3. Les puits	40
I.1.3.1 Définition.....	40
I.1.3.2 Point sur la capacité oxydante de l'atmosphère	42
I.2 Contraintes sur le bilan méthane.....	45
I.3 Forçage radiatif du méthane.....	48
Conclusion.....	49
<i>Chapitre II : L'archive glaciaire et les enregistrements du méthane</i>	51
Introduction	51
II.1. Présentation des sites étudiés.....	52
II.1.1 Les forages antarctiques.....	52
II.1.1.1. Les sites EPICA	53
II.1.1.2 Vostok	54
II.1.1.3 Berkner.....	54
II.1.1.4 DSS	54
II.1.2 Les forages groenlandais	55
II.2 Processus de densification	56
II.2.1 Transport des gaz dans le névé	57
II.2.1.1 Le fractionnement gravitationnel	57
II.2.1.2 Le fractionnement thermique.....	58
II.2.1.3 Le fractionnement lié au gradient de concentration	60
II.2.2 Structure du névé défini par les isotopes des gaz permanents.....	60
II.2.3 Structure du névé défini par la densité, la porosité fermée et la teneur en gaz... 62	
II.2.4 Atténuation et distribution de l'âge gaz.....	65
II.3 La formation des hydrates de gaz	66

II.4 Les névés actuels	67
II.4.1 Effet de la température.....	69
II.4.2 Effet de l'accumulation.....	69
II.4.3 Effet du vent.....	69
II.4.4 Effet de l'insolation	70
II.5 Et pour le passé ?.....	72
II.6 La mesure du méthane dans la glace	72
II.6.1 Description de l'appareillage	73
II.6.2. Protocole expérimental	76
II.6.3 Traitement des données	78
II.6.3.1 Calcul de la concentration.....	78
II.6.3.2 Précision expérimentale	79
II.6.3.2.1 La précision de la mesure.....	79
II.6.3.2.2 L'erreur systématique	80
II.6.3.2.3 La dispersion statistique	82
II.6.4 Quelques réflexions sur la validité des enregistrements.....	83
II.6.4.1 Transition névé-glace ; fractionnements lié à la taille des molécules..	83
II.6.4.2 Les réactions chimiques	84
II.6.4.3 La qualité de la glace ; problèmes liés au forage et au stockage	85
Conclusion.....	86

Chapitre III : La datation de la glace, du gaz et les corrélations entre les enregistrements

Introduction	88
III.1 La datation de la glace.....	88
III.1.1 Le comptage des couches annuelles	89
III.1.2 La reconnaissance d'horizons repères	90
III.1.3 Corrélation avec un autre enregistrement daté	90
III.1.4 La datation par calage orbital	91
III.1.5 La datation par modélisation physique de l'écoulement du glacier et de l'accumulation	92
III.1.6 Datation par méthode inverse.....	94
III.2 Evaluation de l'accumulation passée	95
III.2.1 Modélisation des précipitations en fonction de la température	96
III.2.2 Accumulation par profil radar	96
III.2.3 Utilisation de traceurs.....	96
III.2.3.1. Les isotopes cosmogéniques.....	97
III.2.3.2. Les composés chimiques	97
III.3 Evaluation de la température.....	98
III.3.1 Evaluation de la température au-dessus de la couche d'inversion	98
III.3.2 Evaluation de la température à la surface de la calotte	98
III.3.2.1 Le thermomètre isotopique	99
III.3.2.2 Inversion du profil de température dans les puits de forage.....	102
III.3.2.3 Composition isotopique de l'air.....	103
III.4 La datation du gaz	104
III.4.1. Les modèles de densification.....	105
III.4.2 Validation du modèle pour le présent à Dôme C	107
III.4.2.1 Validation des températures	107
III.4.2.2 Validation de la densité	111

III.4.2.3 Comparaison entre COD modélisé et LID définie par les isotopes des gaz permanents	114
III.4.3 Utilisation du modèle pour le passé	115
III.5 La synchronisation des carottes de glace	117
III.5.1 Corrélation des enregistrements présents dans la glace	117
III.5.1.1 Le signal isotopique D/H ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la glace.....	117
III.5.1.2 Les poussières.....	118
III.5.1.3 La composition chimique de la glace	118
III.5.1.4 Les couches de cendres.....	119
III.5.1.5 Le pic de ^{10}Be	119
III.5.2 Corrélation des enregistrements présents dans le gaz	120
III.5.2.1 Le méthane.....	121
III.5.2.2 Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	121
III.5.2.3 Le CO_2	122
III.5.2.4 Le N_2O	122
Conclusion.....	122

<i>Chapitre IV : Méthane et climat.....</i>	<i>124</i>
Introduction	124
IV.1 Variations orbitales	124
IV.1.1 Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH_4 over the past 800,000 years.....	129
IV.1.2 Autres variables climatiques enregistrées dans la carotte d'EDC et leur corrélation avec l'enregistrement du CH_4	130
IV.1.2.1 Variations de l'amplitude des composantes orbitales	130
IV.1.2.2 Relations de phase	136
IV.2. Séquence temporelle des événements lors des 9 dernières transitions climatiques.....	141
IV.2.1 Séquence des événements	141
IV.2.2 La dernière transition : approche quantitative du bilan du méthane	147
IV.3 Variations suborbitales.....	153
IV.4 Variabilité rapide du méthane et du climat	154
IV.4.1 Les événements d'Heinrich, de Dansgaard-Oeschger et la théorie du seesaw.....	154
IV.4.2 La variabilité rapide du méthane dans les carottes de glace, outil à triple emploi	155
IV.4.3 Corrélation nord-sud à l'aide du méthane.....	156
IV.4.4 Variabilité climatique rapide des derniers 800 ka via le méthane.....	157
IV.4.5 Lien entre insolation et amplitude des variations rapides du méthane.....	160
IV.4.5.1 Etat de l'art	160
IV.4.5.2 Comparaison avec d'autres enregistrements aux basses latitudes....	164
Conclusion.....	166

<i>Chapitre V : Modélisation des Δâge et Δprofondeur ; Application à Dôme C et Dronning Maud Land.....</i>	<i>168</i>
Introduction	168
V.1 New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr	169

V.2 Autres scénarios	170
V.2.1 Scénario 5 : EDC3 et EDML1 températures et accumulations officielles, profondeur de close-off réduite	170
V.2.2 Scénario 6 : Utilisation des concentrations en sulfate comme proxy indépendant de l'accumulation à EDC	176
V.3 Comparaison des 6 scénarios de delta âge pour la période 50-140 ka	180
V.4 Evaluation de l'amincissement estimé depuis le scénario 4 à EDC sur les derniers 800 ka.	186
Conclusion.....	191

Chapitre VI : L'événement à 8.2 ka dans la carotte DSS

Introduction	193
VI.1 Law Dome.....	194
VI.1.1 Présentation du site.....	194
VI.1.2 Echelle d'âge et modèle d'écoulement.....	194
VI.1.3 Estimation des températures.....	195
VI.2 L'événement à 8.2 ka ; causes et conséquences.....	195
VI.2.1 Causes.....	196
VI.2.2 Chronologie, durée et amplitude de l'événement.....	197
VI.2.3 Conséquences à l'échelle régionale et globale	198
VI.2.3.1 Hémisphère Nord, hautes latitudes.....	198
VI.2.3.2 Hémisphère Nord, moyennes latitudes.....	198
VI.2.3.3 Zone Intertropicale	198
VI.2.3.4 Hémisphère Sud	198
VI.3 Enregistrements de l'événement en méthane à LD et à GRIP	199
VI.3.1 Données méthane	199
VI.3.2 Nouvelles contraintes pour la datation de LD.....	201
Conclusion.....	204

Conclusions et Perspectives

Références Bibliographiques.....

ANNEXES

<i>Annexe 1 : Contraintes sur les chronologies EDC-Vostok sur les derniers 250 ka</i>	<i>235</i>
---	------------

<i>Annexe 2 : Mesures de CO₂ et de CH₄ sur le site de Berkner: une contrainte pour l'évaluation de la continuité et la chronologie de la carotte</i>	<i>249</i>
--	------------

<i>Annexe 3: "Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic ice cores" (Spahni et al., 2005).....</i>	<i>253</i>
--	------------

Annexe 4: “One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica” (EPICA, c.m. 2006).....254

Annexe 5: “Synchronization of ice core records via atmospheric gases” (Blunier et al., 2007).....255

Annexe 6: “Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the past 800,000 years ” (Jouzel et al., 2007).....256

Annexe 7: “The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core” (Parrenin et al., 2007).....257

Annexe 8 : “Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination” (Fischer et al., 2008).....258

*Annexe 9 : Valorisation des Compétences : «Un Nouveau Chapitre de la Thèse»
.....259*

Liste des tableaux et des figures

Figures de l'introduction

Figure 1 : Echelles de temps couvertes par les différentes archives paléoclimatiques	16
Figure 2 : Carte Antarctique des sites EPICA EDC et EDML.....	20
Figure 3 : Données des concentrations en CO ₂ , en CH ₄ et des variations de température sur les derniers 650 ka depuis les carottes d'EDC et de Vostok	23

Tableau de l'introduction

Tableau 1 : Historique des forages d'EDML et d'EDC	19
--	----

Figures du Chapitre I : Le cycle du méthane

Figure 1 : Données méthane enregistrées depuis le dernier millénaire provenant de carottes de glace du Groenland et de l'Antarctique.....	27
Figure 2 : Estimation des sources et des puits anthropiques du méthane	29
Figure 3 : Schéma simplifié des sources et des puits de méthane.....	31
Figure 4 : Représentation schématique de la dégradation biogéochimique de la matière organique en fonction de la profondeur du sédiment	33
Figure 5 : Stabilité des hydrates océaniques en fonction de la température et de la pression au fond des océans	37
Figure 6 : Schéma de la mousson indienne	39
Figure 7 : Rôle des oxydants OH, O ₃ et H ₂ O ₂ dans les réactions photochimiques de l'atmosphère.....	43
Figure 8 : Valeurs méthane sur la période Holocène mesurées au Groenland et en Antarctique	46
Figure 9 : Valeurs moyennes de la composition isotopique de diverses sources de méthane	47

Tableaux du Chapitre I

Tableau 1 : Compilation bibliographique des estimations des flux de méthane en fonction des différentes sources naturelles	32
Tableau 2 : Fourchette d'estimation des puits de méthane pour la période pré-industrielle... ..	42

Figures du Chapitre II : L'archive glaciaire et les enregistrements du méthane

Figure 1: Localisation des sites antarctiques EPICA	52
Figure 2 : Localisation des différents sites groenlandais	55
Figure 3 : Schéma indiquant les différentes zones de mouvement d'air à l'intérieur du névé	61
Figure 4 : Relation empirique linéaire entre le volume des pores à la profondeur du close-off et la température pour les sites de Dôme C et de Vostok.....	65
Figure 5 : Diagramme des pressions de dissociation en fonction de la température, défini pour deux sites côtiers (Dye-3 et Byrd) et un site continental (Vostok)	67
Figure 6 : Données de terrain disponibles sur le névé de Dôme C	69

Figure 7 : Récipient en verre fermé par un couvercle, un joint en viton et le tout enserré par un serre-joint	73
Figure 8 : Schéma de la ligne d'analyse du méthane	74
Figure 9 : Evolution de la courbe de régression sur une semaine	81
Figure 10 : CO ₂ mesuré à Byrd	86

Tableaux du Chapitre II

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des conditions climatiques des sites EPICA	53
Tableau 2 : Caractéristiques des sites groenlandais	56
Tableau 3 : Données sur les sites de Law Dôme DEO8 et Vostok en terme de temps de piégeage de l'information	66
Tableau 4 : Caractéristiques de différents névés	71
Tableau 5 : Moyenne des écart-types et variance de la dispersion sur les 3 réplicats pour les différents sites étudiés	82

Figures du Chapitre III : La datation de la glace, du gaz et les corrélations entre les enregistrements

Figure 1 : Fractionnements isotopiques associés au cycle de l'eau	100
Figure 2 : Relation entre la composition moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ et δD de la précipitation, et la température moyenne du site au Groenland et en Antarctique	101
Figure 3 : COD en fonction du taux d'accumulation et de la température	107
Figure 4 : Profil de températures modélisées et mesurées le long du forage de Dôme C.....	108
Figure 5 : Différences entre la température modélisée et mesurée, en fonction de différentes températures de surface	109
Figure 6 : Idem Figure 5, mais avec zoom sur le névé et la partie supérieure de la glace.	110
Figure 7 : Profils de densité modélisés en fonction de la température de surface.	112
Figure 8 : Comparaison entre le profil de densité mesuré et modélisé	113
Figure 9 : Mesures de $\delta^{15}\text{N}$ sur le site d'EDML comparées à l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ simulée par le modèle de densification et de diffusion.....	116
Figure 10 : Synchronisation des carottes de GRIP et EDC par le biais des événements synchrones de changements de flux de ^{10}Be	120

Tableaux du Chapitre III

Tableau 1 : Différences entre 1) les températures moyennes du névé et de l'ensemble du forage mesurées et modélisées, 2) la profondeur de la fermeture des pores et 3) le delta âge (au DMG), en fonction des différents scénarios de température de surface	111
Tableau 2 : Comparaisons entre COD modélisé et LID mesuré par le fractionnement isotopique	114

Figures du Chapitre IV : Méthane et climat

Figure 1 : Schéma des variations de l'excentricité, de l'obliquité et de la précession.....	126
Figure 2 : Distribution latitudinale de l'insolation	127
Figure 3 : Spectres en fréquence et en amplitude des enregistrements climatiques à EDC et volume des glaces, insolation 65°N 21 Juin et indice de la mousson	132
Figure 4 : Comparaison de la composante 100 ka du signal méthane et de l'excentricité.....	134
Figure 5 : Relations de phase pour chaque cycle entre les isotopes de l'eau, CO ₂ , CH ₄ et autres paramètres	140

Figure 6 : Séquence détaillée des événements en isotopes de l'eau, méthane, CO₂, poussières lors des 9 dernières terminaisons143-145

Figure 7 : Données deutérium, méthane et CO₂ lors de la dernière transition glaciaire-interglaciaire..... 148

Figure 8 : La synchronisation méthane d'EDML et de NG révèle un couplage un à un de chaque réchauffement en Antarctique avec le stadaire correspondant au Groenland sur la période 10 à 60 ka 157

Figure 9 : Données sur la variabilité rapide enregistrée à EDC pour la période MIS 3 et 4.. 161

Figure 10 : Données sur la variabilité rapide enregistrée dans la carotte de Dome C pour la période MIS 6..... 162

Figure 11 : Données sur la variabilité rapide enregistrée dans la carotte de Dome C pour la période MIS 8 et 10..... 163

Figure 12 : Comparaison des variations d'amplitude du méthane durant les événements rapides de la dernière période glaciaire, avec les données de spéléothèmes brésilien et chinois 165

Tableaux du Chapitre IV

Tableau 1 : Signification climatique des variables enregistrées à EDC..... 130

Tableau 2 : Analyse spectrale croisée 138

Tableau 3 : Séquence des événements en début de transition..... 142

Tableau 4 : Définition des 74 événements rapides enregistrés en méthane avec une correspondance en isotopes 159

Figures du Chapitre V : Modélisation des Δâge et Δprofondeur ; Application à Dôme C et Dronning Maud Land

Figure 1 : Différences entre les chronologies gaz d'EDML et EDC pour les derniers 50 ka en fonction des différents scénarios d'entrée 172

Figure 2 : Estimation de la LID et du COD par les mesures de δ¹⁵N en assumant une zone convective et non-diffusive négligeable avec le scénario 4 et 5 à EDC 173

Figure 3 : Estimation de la LID et du COD par les mesures de δ¹⁵N en assumant une zone convective et non-diffusive négligeable avec le scénario 4 et 5 à EDML 174

Figure 4 : Site EDC, concentration en sulfate biogénique marin, accumulation déduite de l'isotope, accumulation déduite des concentrations en sulfates sur les derniers 800 ka..... 178

Figure 5 : Site EDC, zoom sur les derniers 60 ka, concentration en sulfate biogénique marin, accumulation déduite de l'isotope, accumulation déduite des concentrations en sulfate 179

Figure 6 : Données méthane à EDML à partir de 50 ka..... 181

Figure 7 : Différences entre les chronologies gaz d'EDML et d'EDC pour chaque pointeur en méthane 182

Figure 8 : Données méthane à EDML et ébauche d'une datation pour la partie profonde de 150 à 245 ka 185

Figure 9 : Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrées en méthane et en deutérium de 0-200 ka..... 187

Figure 10 : Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrées en méthane et en deutérium de 200-400 ka..... 188

Figure 11 : Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrées en méthane et en deutérium de 400-600 ka..... 189

Figure 12 : Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrées en méthane et en deutérium de 600-800 ka..... 190

Tableaux du Chapitre V

Tableau 1 : Comparaison entre les sorties des modèles pour les scénarios 5, 6 et les valeurs empiriques 171
 Tableau 2 : Profondeur des pointeurs en méthane pour la synchronisation d'EDML-EDC.183-184

Figures du Chapitre VI : L'événement à 8.2 ka dans la carotte DSS

Figure 1 : Position du lac Agassiz et des calottes Laurentiennes avant le pulse d'eau douce en mer du Labrador via la baie d'Hudson 196
 Figure 2 : Concentrations en méthane de GRIP, LD et de GISP2 durant l'événement à 8.2 ka.. 200
 Figure 3 : Comparaison entre les épaisseurs des couches annuelles mesurées et modélisées prenant en compte le calage méthane sur l'événement à 8.2 ka 201
 Figure 4 : Comparaison de l'accumulation déduite du modèle utilisant directement la chronologie glace et du modèle d'écoulement 202
 Figure 5 : Taux d'accumulation obtenu par lissage 203
 Figure 6 : Concentration en sodium à LD sur les derniers 11 ka 203

Tableaux du Chapitre VI

Tableau 1 : Chronologie, durée et amplitude de l'événement à 8.2 ka, enregistrés par différents proxys..... 197
 Tableau 2 : Marqueurs d'âge pour la chronologie de LD 201

Liste des abréviations

AD	Anno Domini
B/A	BØlling/Allerød
BP	Before Present (avant 1950)
COD	Close-Off Depth (profondeur de fermeture des pores)
CODIE.....	Close-off Depth in Ice Equivalent (profondeur de fermeture des pores en équivalent glace)
COV	Composé Organique Volatile
CSIRO	Commonwealth Scientific and Research Organization of Australia
Dôme F.....	Dôme Fuji
DMG	Dernier Maximum Glaciaire
DMS	Dimethylsulfur (sulfure de diméthyle)
DSS.....	Dome Summit South
EDC.....	EPICA Dôme C
EDML.....	EPICA Dronning Maud Land
EPICA	European Project for Ice Coring in Antarctica
EPICA-MIS.....	Enhanced Paleoreconstruction and Integrated Climate Analysis trough Marine and Ice core Studies
GISP	Greenland Ice Sheet Project
GRIP.....	Greenland Ice Core Project
GWP	Global Warming Potential
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat)
IPSL.....	Institut Pierre Simon Laplace
LID	Lock-In-Depth (profondeur de fin de diffusion)
MIS.....	Marine Isotopic Stage (Stade Isotopique Marin défini par les données en $\delta^{18}\text{O}$ benthique. Les numéros impairs définissent les périodes chaudes et pairs pour les périodes froides)
NGRIP.....	North Greenland Ice Core Project
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NMHC.....	Non Methane Hydro-Carbons (hydrocarbures non-méthaniques)

PIH Preindustrial Holocene
YD Younger Dryas
ZCIT Zone de Convergence InterTropicale

INTRODUCTION

I. Contexte

Alors que le troisième millénaire vient à peine de commencer, il devient de plus en plus évident que les comportements humains ont un impact sur le climat terrestre. Cette problématique très médiatisée actuellement est liée à l'augmentation dans l'atmosphère, des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , chlorofluorocarbones) et des aérosols par le biais des activités anthropiques (IPCC, 2007). Les conséquences sont déjà visibles : une augmentation de la température atmosphérique globale de l'ordre de 0.76°C depuis 150 ans, une augmentation de la température océanique, la fonte des glaciers et une remontée du niveau marin (IPCC, 2007).

La Terre a connu au cours de son histoire beaucoup de climats différents mais l'inquiétude actuelle concerne la vitesse de ce changement. Il semble en effet beaucoup plus rapide que n'importe quelle variation naturelle (excepté les épisodes d'impacts météoritiques), préfigurant des problèmes d'adaptation pour la faune, la flore et les sociétés humaines. L'augmentation du forçage radiatif des gaz à effet de serre sur les 40 dernières années est six fois plus rapide que celui enregistré 20000 ans avant l'ère industrielle. Pour les prochaines 20 années, un réchauffement global moyen de 0.4°C est prévu (IPCC, 2007). Les conséquences à long terme sont encore difficiles à estimer car elles dépendent des scénarios de développement économique et humain et des rétroactions du système climatique sur différentes échelles de temps dues à l'inertie du système. Il n'est cependant pas trop tard pour agir...

Comment pouvons nous estimer les formes et l'amplitude des changements climatiques à venir ainsi que leur conséquences ? Une partie de la réponse se trouve dans l'exploration du passé. En effet, l'étude des variations climatiques naturelles dans les temps géologiques récents, augmente notre capacité à comprendre le fonctionnement de la machine climatique et ainsi, de simuler l'évolution du climat futur.

II. Intérêt de l'étude des climats passés

Pour comprendre le climat global, il est crucial de comprendre les variations climatiques naturelles passées. Plusieurs raisons justifient d'exploiter ces informations provenant du passé.

1) Les archives paléoclimatiques reflètent des conditions climatiques globales ou locales à des échelles de temps diverses et permettent dans un premier temps de conceptualiser des mécanismes climatiques et leurs rétroactions.

Les enregistrements continentaux (pollens, carottes lacustres, spéléothèmes, paléosols, cernes d'arbres) apportent des informations à caractère plutôt local sur l'évolution de la température, du cycle hydrologique et de la végétation. Les enregistrements marins (carottes de sédiments marins) décrivent l'évolution des températures océaniques de surface et de fond, l'évolution de la salinité, du volume des glaces continentales, ou encore de la circulation océanique et de la pompe biologique. Les documents historiques (dates des vendanges, événement climatique exceptionnel, etc.) permettent également de retracer l'évolution du climat, souvent très localement et uniquement pour le passé récent (millénaire). Enfin, les glaces polaires enregistrent les variations de température (à l'échelle locale et globale), la teneur en poussières et en aérosols, et la composition atmosphérique du passé grâce aux bulles d'air piégées. Elles présentent l'intérêt majeur d'un enregistrement à haute résolution (de l'ordre de la décennie) sur des périodes de temps importantes (de l'ordre de 10^5 ans) (Figure 1).

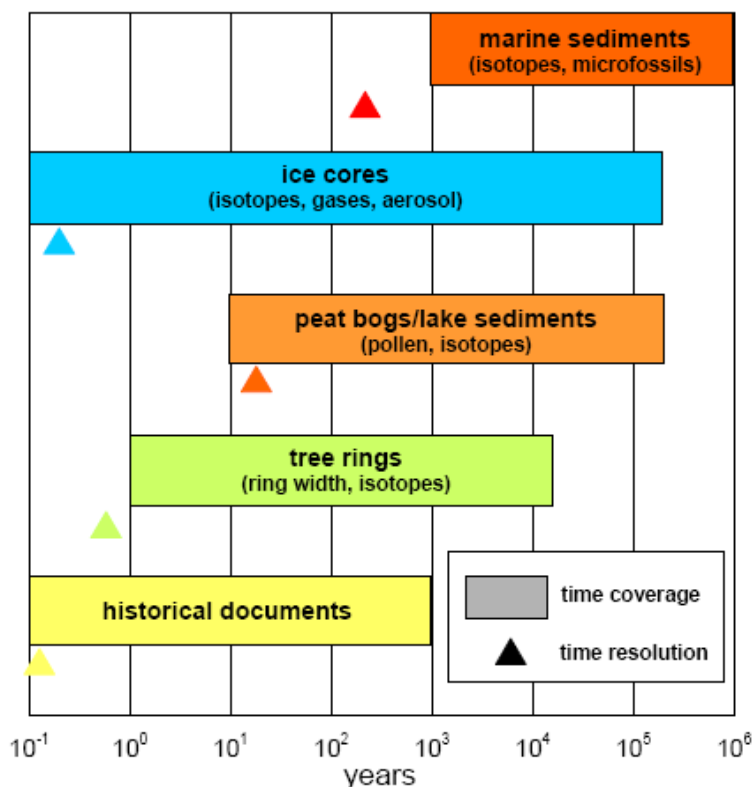


Figure 1 : Echelles de temps couvertes par les différentes archives paléoclimatiques. On note l'intérêt double des carottes de glace qui permettent d'avoir une grande résolution sur un laps de temps important (Source : H.Fischer, comm. personnelle)

2) La comparaison de ces archives au cours du temps permet d'étudier le lien entre variations climatiques et processus physiques et biogéochimiques. La quantification de l'effet des émissions anthropiques des gaz à effet de serre sur le climat requiert une connaissance précise des cycles biogéochimiques, susceptibles de rétroagir sur ce dernier. La reconstruction des variations de gaz à effet de serre offre une opportunité unique pour étudier les processus biogéochimiques clés. Ceci suppose également une bonne connaissance de la séquence des événements et repose donc sur la précision des chronologies estimées.

3) Les données climatiques passées permettent de tester la validité des modèles climatiques, qui une fois capables de reproduire les événements passés pourront être utilisés avec plus de confiance pour simuler les changements climatiques futurs. Notamment il est important de pouvoir tester les paramétrisations des processus dans ces modèles à complexité toujours croissante, dans des conditions aux limites très différentes de celles prévalant aujourd'hui, conditions que l'on rencontre dans le passé récent.

Ce travail de thèse est d'abord un travail expérimental. Il a permis de reconstruire le profil de la concentration de méthane au sein des bulles d'air piégées tout au long des carottes de glace

du projet EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica). Ces mesures de méthane ont été essentiellement réalisées au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (CNRS, Grenoble) avec une collaboration importante avec le laboratoire de Climat et de Physique Environnementale (Berne, Suisse) dans le cadre des projets EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) et EPICA-MIS (Enhanced Paleoreconstruction and Integrated Climate Analysis through Marine and Ice core Studies).

Notre travail contribue à deux applications essentielles :

- la chronologie du Quaternaire avec une amélioration de la chronologie des gaz piégés dans la glace, permettant de discuter la séquence des événements climatiques enregistrée dans le gaz et la glace ;
- l'évolution temporelle du cycle biogéochimique du méthane, gaz à effet de serre susceptible d'intervenir dans les rétroactions futures entre climat et cycle du carbone.

Dans cette introduction, nous allons rapidement survoler l'intérêt et le contexte de ce travail. Nous parlerons tout d'abord de l'intérêt des forages polaires profonds, plus précisément des forages récents de la communauté EPICA et de leurs apports pour la compréhension du climat. Nous verrons ensuite les particularités de la datation des carottes de glace et les apports de l'outil méthane. Nous présenterons ensuite un bref aperçu sur le lien entre température et variations du méthane sur différentes échelles de temps. Enfin, nous expliciterons les objectifs de cette thèse et l'organisation du manuscrit.

II.1 Archives paléoclimatiques, intérêt de l'étude des carottes de glace

La neige s'accumule d'année en année sur les calottes polaires, se transformant en glace tout en conservant la mémoire de l'atmosphère. Les conditions d'archivage exceptionnelles, liées d'une part à une accumulation continue dans les régions centrales antarctiques et groenlandaises, d'autre part à l'absence de fusion saisonnière permettent d'obtenir une histoire climatique longue continue et de qualité. Les carottes de glace sont des enregistrements à haute résolution couvrant des milliers d'années et elles représentent actuellement la seule archive capable de reproduire fidèlement la composition atmosphérique passée.

Les archives glaciaires permettent de caractériser l'évolution du climat grâce à une multitude d'informations liées aux différentes mesures telles que :

- la mesure du dépôt des aérosols (notamment Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , acidité, poussières) qui nous renseigne sur l'intensité de la circulation atmosphérique, le calendrier des éruptions volcaniques, l'origine des masses d'air et les variations climatiques des régions sources (aridité, type de végétation, etc.) ;

- le contenu en certains isotopes cosmogéniques (^{10}Be , ^{36}Cl) permet d'avoir accès au taux de précipitations dans le passé, à l'évolution de l'activité solaire et/ou aux variations du champ magnétique terrestre ;

- les isotopes stables de la molécule d'eau (rapport deutérium/hydrogène et oxygène 18/oxygène 16) renseignent sur les variations de température locale et sur celles des régions sources de vapeur d'eau ;

- les mesures du contenu des bulles d'air piégées dans la glace renseignent sur la composition de l'atmosphère et permet d'appréhender le lien qui a existé dans le passé entre climat et gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O).

Dès les années 1960, les scientifiques ont compris l'intérêt de cette formidable archive et se sont lancés dans l'aventure du forage en zone polaire. Malgré des conditions de travail difficiles dans un environnement hostile et une logistique lourde et coûteuse, de nombreux sites de forages et donc d'archives paléoclimatiques ont été étudiés au Groenland et en Antarctique. Dans le cadre de cette thèse, les principaux sites de forage sur lesquels nous avons travaillé sont les deux sites EPICA (EPICA Dôme C et Dronning Maud Land). L'histoire de leur forage (Tableau 1) est une belle aventure scientifique et humaine faisant intervenir huit pays membres de l'Union Européenne et deux états associés avec un travail d'analyse et d'interprétation effectué par tous les laboratoires européens ayant une expertise « glace ». Le nouveau projet EPICA-MIS en place depuis un an a pour but de combiner les informations obtenues à partir de la glace à celles obtenues à partir des carottes marines pour prendre en compte l'évolution du système climatique dans un contexte plus global.

Les carottes EPICA ; le choix des sites et historique du forage

Deux sites de forages ont été choisis en Antarctique (Figure 2) avec deux approches différentes :

- le site d'EDC (EPICA Dôme C, localisé à la station franco-italienne Concordia) permet d'avoir accès à un enregistrement le plus long disponible à ce jour (800 ka ; 1 ka=1000 ans) grâce à son épaisseur de glace importante et son faible taux d'accumulation. Il

prolonge les travaux précédents, conduits sur les sites de Vostok (Petit et al., 1999) sur les derniers 420 ka et de Dôme Fuji (Watanabe et al., 2003) sur 350 ka.

- le choix du site d'EDML (EPICA Dronning Maud Land, localisé à la station allemande Kohnen) était d'avoir accès aux changements climatiques passés dans le secteur Atlantique de l'Antarctique. Le taux d'accumulation plus important de ce site par rapport aux sites continentaux comme EDC, permet d'étudier avec plus de précision temporelle les variations climatiques rapides. Sa position géographique permet en outre de discuter des relations de phase avec les variations de température au Groenland. En effet, le transport de chaleur via l'Océan Atlantique lie le signal de température entre le Nord et le Sud, connu sous le nom de « Bipolar Seesaw » ou effet de balancier (Stocker, 1998 ; Stocker and Johnsen, 2003). Pour étudier précisément cette relation de phase entre les signaux antarctiques et groenlandais, une synchronisation précise est nécessaire, notamment grâce au méthane comme nous le montrerons dans cette thèse.

Années	EDC (75°06'S 123°23'E; 3233 m asl; T=-54.5°C)	EDML (75°00'S 4°07'E; 2890m asl; T = -44.6°C)
1995-1996	Construction du camp	
1996-1997	Début du forage	Reconnaissance du site
1998	Forage bloqué à 780 m	Reconnaissance du site
1999	Début du 2 ^{ème} forage	Reconnaissance du site
2000		Construction de la base et forage à 114 m
2001	1459 m, âge > 70 ka	Installation du forage
2002	2870 m, âge > 500 ka	450 m, âge > 6 ka
2003	3190 m, âge > 800 ka	1551m, âge > 50 ka
2004		2565m, âge ~ 190 ka
2005	Fin du forage à 3260 m, 5-10m au-dessus socle rocheux , âge ~800 ka	
2006		2774m, remontée d'eau basale, âge ~ 250 ka

Tableau 1 : Historique des forages d'EDML et d'EDC avec la profondeur atteinte à chaque étape du forage durant l'été austral (Source : Fischer, comm. personnelle)

Le choix de ces sites, la mise en place du matériel et de la base ont pris quelques années avant le début des forages. Cette aventure, commencée il y a douze ans avec la construction du camp d'EDC (Tableau 1), s'est arrêtée l'année passée avec la fin du forage d'EDML. Les périodes de forage et de découpe des carottes se sont étalées durant les divers étés australs

avec le rapatriement et la distribution des précieux échantillons de glace entre les différents laboratoires.

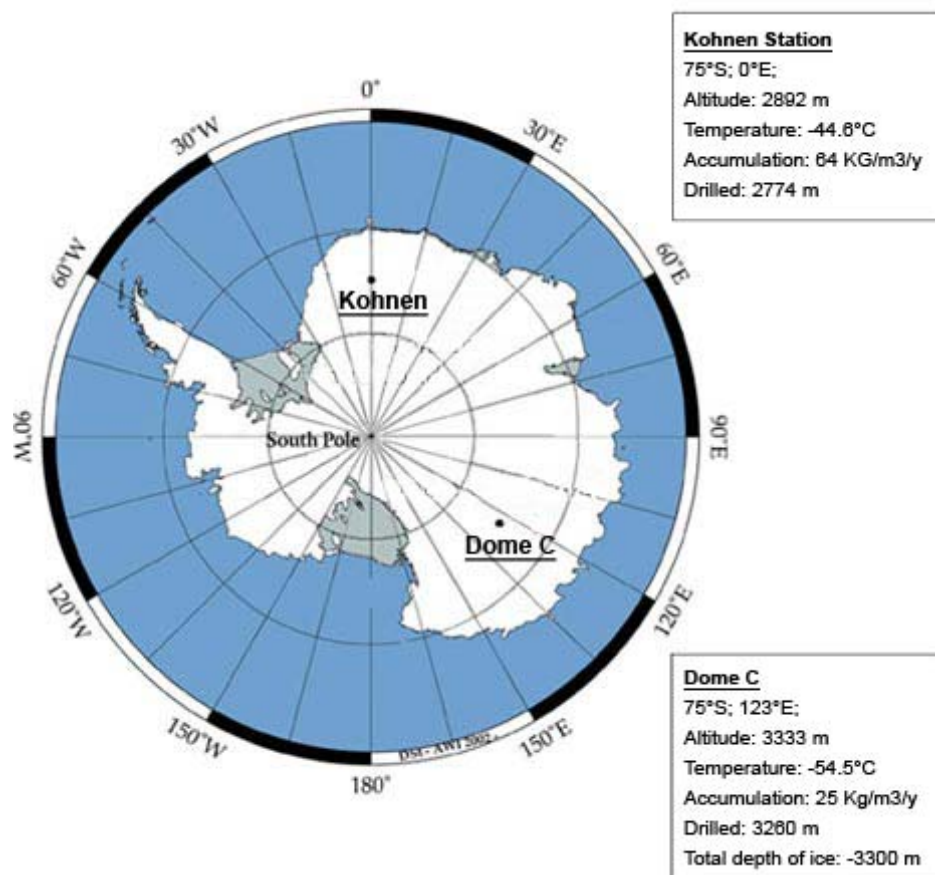


Figure 2 : Carte Antarctique des sites EPICA EDC et EDML (Source : <http://www.awi-bremerhaven.de/GPH/EPICA/>)

De ces analyses, de nombreuses études ont pu être menées sur les cinq dernières années mettant en évidence différentes particularités climatiques que nous aurons largement l'occasion d'aborder dans ce manuscrit telles que (liste non-exhaustive) :

- la diminution notable des amplitudes des variations glaciaires-interglaciaires avant 400 ka (EPICA, c.m., 2004) ;
- le lien fort entre gaz à effet de serre et températures sur les derniers 650 ka (Siegenthaler et al., 2005 ; Spahni et al., 2005) ;
- le fait que les valeurs actuelles en gaz à effet de serre n'ont jamais été atteintes sur ces derniers 650 ka ;
- les particularités de la chimie atmosphérique avec des périodes glaciaires très enrichies en poussières et en sels marins (Wolff et al., 2006) ;

- la particularité de la variabilité climatique rapide avec une correspondance entre les variations de température de l'Hémisphère Nord et de l'Hémisphère Sud. Le réchauffement antarctique montre systématiquement une contrepartie avec un refroidissement groenlandais et vice versa (EPICA c.m., 2006).

II.2 Comparaison des archives au cours du temps, intérêt d'une chronologie précise

Un élément clé de la compréhension du système climatique est d'obtenir des chronologies les plus précises possibles pour pouvoir déterminer la séquence et la durée des événements climatiques par le biais d'une ou plusieurs archives paléoclimatiques. Pour les carottes de glace, l'intérêt porte surtout sur les déphasages existant entre variations de températures et des gaz à effet de serre et entre les variations de températures enregistrées dans les deux hémisphères.

La particularité des carottes de glace est que le névé, partie supérieure de la calotte, d'une épaisseur de 100 m environ, est poreux. Par conséquent les bulles d'air ne sont piégées qu'à une certaine profondeur, la base du névé où les pores se ferment piégeant l'air ambiant. Ainsi, dans une carotte de glace, l'âge du gaz est plus jeune que l'âge de la glace environnante (Schwander et al., 1997). Cette différence appelée le delta âge, notée aussi Δ âge (ou Δ profondeur si l'on compare les profondeurs d'un même événement enregistré dans le gaz et dans la glace) peut atteindre des valeurs de plusieurs milliers d'années sur les sites à faible accumulation. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour calculer ce delta âge :

- l'utilisation d'un modèle de densification qui simule le piégeage des gaz comme une fonction des propriétés physiques du névé et des conditions climatiques (Goujon et al., 2003 ; Arnaud et al., 2000). Il est alors nécessaire de bien connaître les paramètres climatiques du passé (accumulation, température) qui n'ont souvent pas d'analogue actuel ;
- la comparaison d'un signal de température enregistré dans la glace et le gaz (Severinghaus et al., 1998 ; Caillon et al., 2001) ;
- l'utilisation des valeurs isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$ de N_2) comme un proxy de définition de la profondeur de la zone non-diffusive, profondeur à laquelle les gaz s'arrêtent de diffuser et les pores commencent à se fermer (Goujon et al., 2003 ; Sowers et al., 1992).

Pour pouvoir comparer les variations de température enregistrées entre les deux hémisphères, il est nécessaire d'établir une synchronisation des carottes à l'aide de différents enregistrements (^{10}Be , CH_4 , $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, etc.) montrant des variations enregistrables à l'échelle globale. L'étude du méthane est un excellent outil dans ce cadre du fait que son temps de résidence atmosphérique (10 ans) est un ordre de grandeur plus long que le temps moyen de mélange interhémisphérique (1 an). De nombreux travaux de synchronisation ont déjà été réalisés en utilisant ce signal ou le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (Bender et al., 1994; Blunier et al., 1997, 1998; Blunier and Brook, 2001; Steig et al., 2002; EPICA, c.m., 2006). Ils ont permis de mettre en évidence lors des variations climatiques rapides ponctuant le climat glaciaire au Groenland (Dansgaard et al., 1993), un phénomène de balancier entre les températures de l'Hémisphère Nord et de l'Hémisphère Sud, au moins pour les événements les plus amples et les plus longs (bipolar seesaw theory ; Stocker et Johnsen ; 2003).

Dans le cadre de cette thèse, nous aborderons cette problématique de l'estimation du $\Delta\text{âge}$. Nous verrons que les incertitudes sur les paramètres climatiques et sur la physique du névé dans le modèle de densification peuvent induire de grandes disparités dans le calcul du $\Delta\text{âge}$. La synchronisation des carottes EPICA sur les derniers 55 ka par le biais du méthane et de marqueurs indépendants nous permettra de caractériser ces disparités et leurs causes possibles.

II.3 Quantification du cycle biogéochimique du méthane

Les carottes de glace ont démontré qu'une forte corrélation existe entre les gaz à effet de serre et la température depuis des milliers d'années (Figure 3 ; Siegenthaler et al., 2005 ; Spahni et al., 2005 ; Petit et al., 1999). Elles indiquent également que les teneurs en dioxyde de carbone et en méthane ont atteint aujourd'hui des niveaux jamais égalés au cours des dernières centaines de milliers d'années, dans la limite stricte de la résolution des mesures. Toutefois, de nombreuses questions subsistent sur les causes exactes de cette relation entre climat et gaz à effet de serre et justifient les nombreuses recherches en cours.

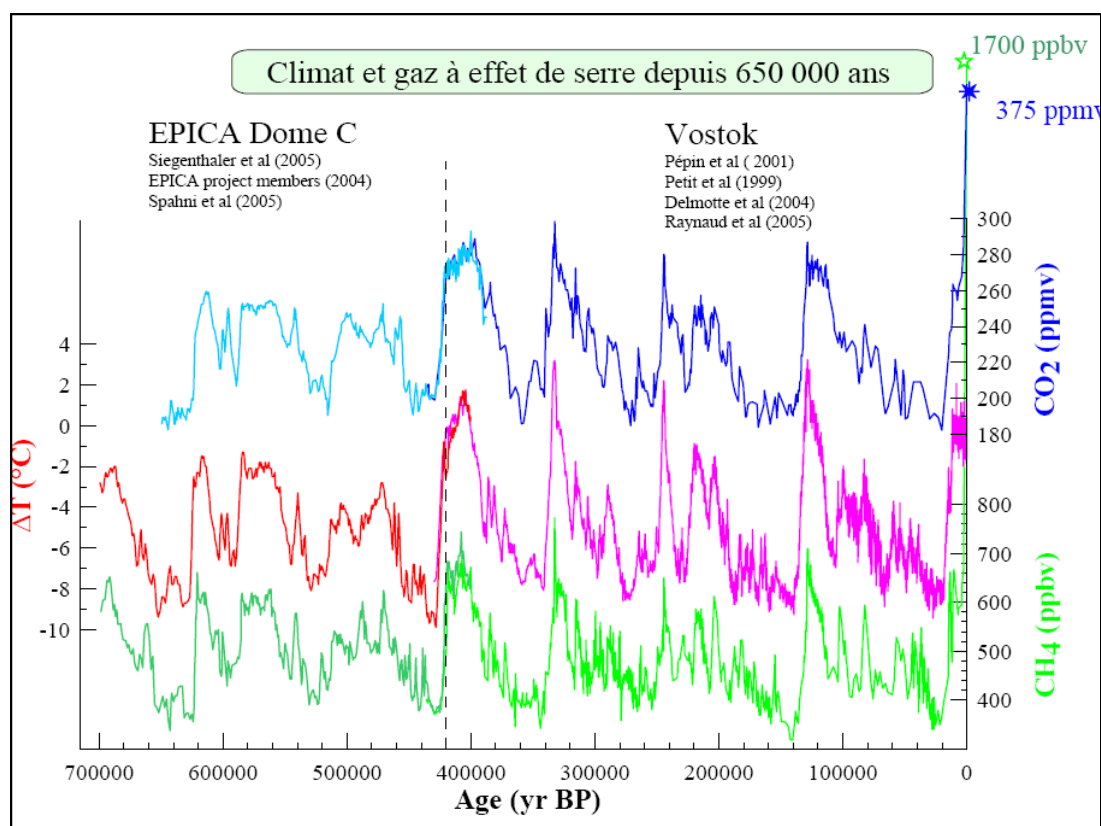


Figure 3 : Données des concentrations en CO₂, en CH₄ et des variations de température sur les derniers 650 ka depuis les carottes d'EDC et de Vostok (Siegenthaler et al., 2005 ; Spahni et al., 2005 ; Raynaud et al., 2005 ; EPICA, c.m., 2004 ; Delmotte et al., 2004 ; Pépin et al., 2001 ; Petit et al., 1999). (Source : Barnola, comm. personnelle)

Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur les variations du méthane qui par le biais de ses effets directs et indirects (réactions chimiques secondaires, rétroactions sur le système climatique) conduit à un forçage radiatif non négligeable, représentant la moitié de celui du CO₂ actuellement (IPCC, 2007). Nous aborderons les liens entre variations climatiques et cycle du méthane lors des variations climatiques à moyen (échelle millénaire) et long terme (échelle glaciaire-interglaciaire). En effet, très peu d'études sur le bilan naturel du méthane dans le passé ont été réalisées, du fait de la méconnaissance du bilan actuel (données parcellaires, incertitudes sur tous les processus mis en jeu impliquant les sources et les puits). La récente extension à 3260 m de profondeur du forage glaciaire d'EDC offre l'opportunité unique d'analyser les variations de la teneur atmosphérique en méthane, au cours des derniers 800 ka, représentant huit cycles glaciaires-interglaciaires et de conceptualiser un peu mieux les mécanismes responsables de sa variabilité naturelle.

III. Objectifs de la thèse

Cette thèse s'articule autour de deux grands axes dont le développement a été rendu possible grâce aux mesures de méthane :

- l'amélioration des chronologies gaz et de l'estimation des paramètres climatiques au cours du temps pour les carottes d'EPICA ;
- la discussion du cycle du méthane à haute et basse résolution en lien avec les variations climatiques.

En résumé, les objectifs de cette thèse peuvent être synthétisés par les questions suivantes :

- Les niveaux actuels du méthane atmosphérique ont-ils déjà été atteints au cours des derniers 800 ka ?
- Quels sont les mécanismes qui gouvernent les variations de méthane à l'échelle glaciaire-interglaciaire, et à l'échelle millénaire ? Est-ce le forçage orbital via les variations de températures et de précipitations ? Existe-t-il un effet de seuil climatique conduisant à l'apparition d'une variabilité rapide dans le signal méthane ?
- Quelles sont les incertitudes sur le delta âge à EDML et à EDC ? Sont-elles dues aux incertitudes sur les paramètres climatiques ou sur les paramétrisations physiques du modèle de densification ? Les informations obtenues à partir du fractionnement isotopique de l'azote moléculaire peuvent-elles être en accord avec celles obtenues avec le modèle de densification, et si oui, sous quelles conditions ?
- Existe-il un moyen indépendant d'estimer l'accumulation pendant les périodes glaciaires ?

IV. Organisation du manuscrit

Le manuscrit s'articulera autour de six chapitres. Le chapitre I fera un point sur l'état actuel des connaissances sur le cycle du méthane naturel et anthropique et les questions soulevées par rapport à ce cycle.

Pour bien comprendre la matière première de cette thèse, la glace, le chapitre II permettra de définir le potentiel des archives glaciaires qui témoignent des variations de la composition de l'atmosphère. Il présentera les sites antarctiques et groenlandais sur lesquels nous avons

travaillé durant cette thèse, les techniques de mesure du méthane et la représentativité du méthane en tant que signal atmosphérique dans les carottes de glace.

Le chapitre III présentera les différentes techniques de datation utilisées pour la glace et le gaz, les paramètres physiques utilisés par le modèle de densification et les techniques pour les déterminer.

Après un bref aperçu de l'histoire du climat, le chapitre IV permettra à partir de l'enregistrement en méthane d'étudier ses liens avec les variations climatiques sur plusieurs échelles de temps. Une discussion sur les forçages et la séquence des événements lors des déglaciations sera abordée.

Le chapitre V sera consacré à différents scénarios et discussions sur les paramètres climatiques des sites EPICA, leur synchronisation et les implications pour l'estimation du delta âge.

Au chapitre VI, un événement rapide enregistré durant l'Holocène sera étudié. Il s'agit de l'événement de refroidissement brusque daté à 8.2 ka, étudié ici grâce à un site à haute résolution en Antarctique (DSS, Law Dôme). Le signal obtenu sera discuté en terme de chronologie par comparaison avec un site groenlandais.

Les annexes présenteront des travaux préliminaires réalisés durant cette thèse mais non encore aboutis (sur les forages antarctiques de Vostok et de Berkner), des articles co-signés, publiés ou soumis, et un travail personnel sur la valorisation des compétences (compétences autres que scientifiques développées durant la thèse).

Chapitre I : Le cycle du méthane

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous définirons les connaissances et lacunes actuelles sur le cycle du méthane naturel et anthropique. Les sources actuelles de méthane sont pour la plupart d'origine anthropique (70% des sources, Lelieveld et al., 1998). Notre sujet d'étude portant essentiellement sur une période pré-industrielle, nous focaliserons donc notre présentation sur une estimation du bilan naturel du méthane. C'est dans ce cadre que les deux aspects complémentaires du bilan, à savoir les puits et les sources, seront abordés successivement. Il est important de définir précisément le bilan du méthane dans le passé et son lien avec le climat pour estimer des rétroactions potentielles dans un contexte de réchauffement climatique. Nous aborderons également les contraintes disponibles pour définir les catégories de sources et de puits autres que celles de l'évolution des teneurs atmosphériques.

I.1. Evolution du méthane dans l'atmosphère : état de l'art

Actuellement, le cycle du méthane est affecté principalement d'une composante anthropique majeure (70% ; Lelieveld et al., 1998) et naturelle mineure (30%) et cette tendance n'a cessé d'augmenter depuis la révolution industrielle (1800 AD -Anno Domini ou an 0- ; Etheridge et al., 1998). Depuis cette époque, les concentrations en méthane ont plus que doublé passant de 715 ppbv à 1774 ppbv en 2005 (IPCC, 2007), dépassant de loin la marge naturelle des derniers 650 ka (Spahni et al., 2005). Pourtant, même si les variations actuelles n'ont plus grand-chose à voir avec ce qui s'est passé au cours du Quaternaire, la compréhension des processus mis en jeu, des rétroactions avec le climat et la chimie de l'atmosphère est nécessaire pour bien comprendre les variations du méthane et prévoir ses tendances d'évolution. C'est pourquoi nous allons définir ici quelle est l'évolution industrielle et agricole du cycle du méthane sur les derniers 200 ans. Ensuite, nous discuterons plus précisément de l'évolution naturelle du méthane au cours du Quaternaire, notre période d'étude.

I.1.1 Brève introduction sur les sources anthropiques et le bilan actuel

Nous avons vu que les variations de concentrations en méthane enregistrées sur les deux derniers siècles (de l'ordre de 1000 ppbv) sont importantes et rapides. Cette augmentation a été définie grâce aux mesures faites dans la glace et dans l'atmosphère. Le site côtier antarctique DEO8 (Etheridge et al., 1998 ; Etheridge et al., 1992) à très forte accumulation permet une résolution suffisante pour discuter des variations de méthane depuis le début de la révolution industrielle, complétées par des mesures atmosphériques dans l'Hémisphère Sud (Figure 1).

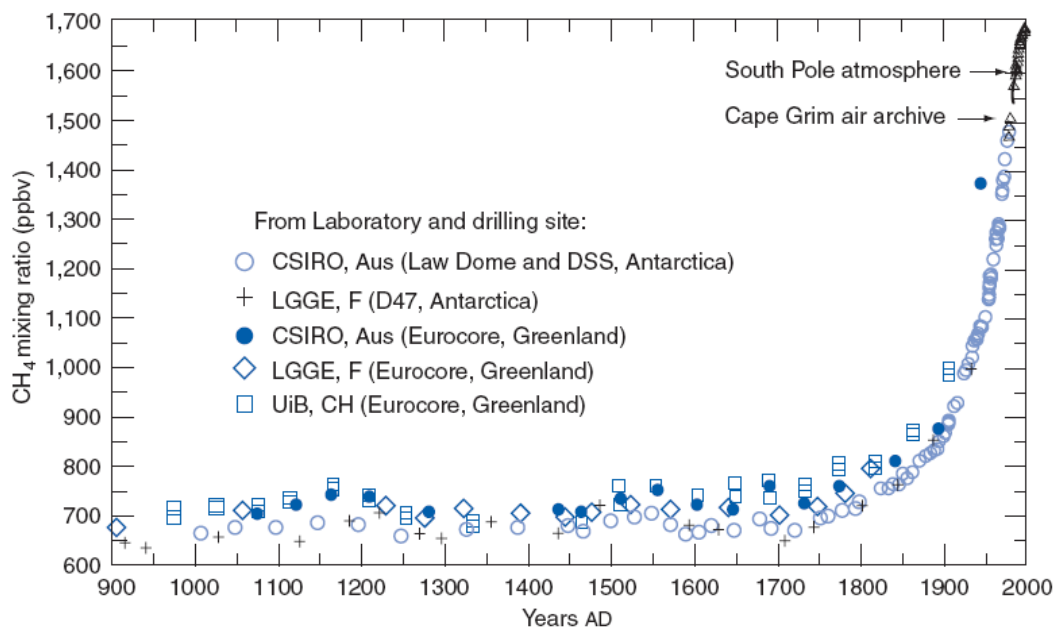


Figure 1 : Données méthane enregistrées depuis le dernier millénaire provenant de carottes de glace du Groenland et de l'Antarctique (Etheridge et al., 1998). Il est à noter que les valeurs enregistrées dans l'Hémisphère Nord sont plus hautes que les valeurs de l'Hémisphère Sud, dues à une distribution hétérogène des émissions (Source : Chappellaz et al., 2006).

Les premières mesures directes mais discontinues du méthane ont été réalisées dans les années 1960-1970 (Conrad et al., 1989). Au cours des années 1980, un réseau global de stations de surveillance a été mis en place par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (Dlugokencky et al., 1994), permettant ainsi de mesurer de façon précise et continue les variations de méthane dans différentes régions. Enfin le développement des capteurs satellitaires permet maintenant de mesurer avec précision une colonne totale de méthane avec une résolution spatiale de quelques dizaines de kilomètres, et d'en déduire des valeurs moyennes de surface (Bergamashi et al., 2007 ; Frankenberg et al., 2005).

L'augmentation actuelle de ces concentrations est due aux activités anthropiques essentiellement (Figure 2 : IPCC, 2007 ; Ferretti et al., 2005 ; Sowers et al., 2005) telles que :

- l'agriculture (élevage de ruminants et rizières) qui représente 40% des émissions totales ;
- la combustion de la biomasse (déforestation pour étendre les zones cultivables dans les écosystèmes tropicaux -savanes, forêts- ou tempérées) ;
- la décomposition des déchets en décharges ;
- les émissions fossiles, liées par exemple aux fuites des gisements de charbon exploitées ou des conduites de gaz naturel.

Les émissions anthropiques sont localisées essentiellement dans l'Hémisphère Nord comme le démontre le gradient interhémisphérique (Figure 1) (différence entre les rapports de mélange moyen de l'hémisphère nord et de l'hémisphère sud), valant aujourd'hui environ 140 ppbv (Dlugokencky et al., 1994).

Quant aux puits de méthane, essentiellement liés à l'oxydation atmosphérique par les radicaux OH, ils ne permettent pas d'absorber entièrement toutes les émissions actuelles. Le taux de croissance du méthane étant déterminé par la balance entre les émissions de surface et la destruction photochimique par le radical OH, les augmentations observées depuis 200 ans sont bien la preuve d'un déséquilibre dans ce bilan. La concentration des radicaux OH dans l'atmosphère est un point essentiel dans la connaissance du puits méthane. Pour la période industrielle, il peut être mesuré en temps réel par une technique laser ou estimé indirectement par la mesure de composés chimiques tel que le méthyl chloroforme. Ce composé produit par l'industrie a comme seul oxydant connu, le radical OH. Si l'on connaît les sources du méthyl chloroforme, ainsi que sa vitesse de réaction et sa distribution dans l'espace et le temps, on peut alors en déduire une évolution des radicaux OH (Bousquet et al., 2005 ; Prinn et al., 2001).

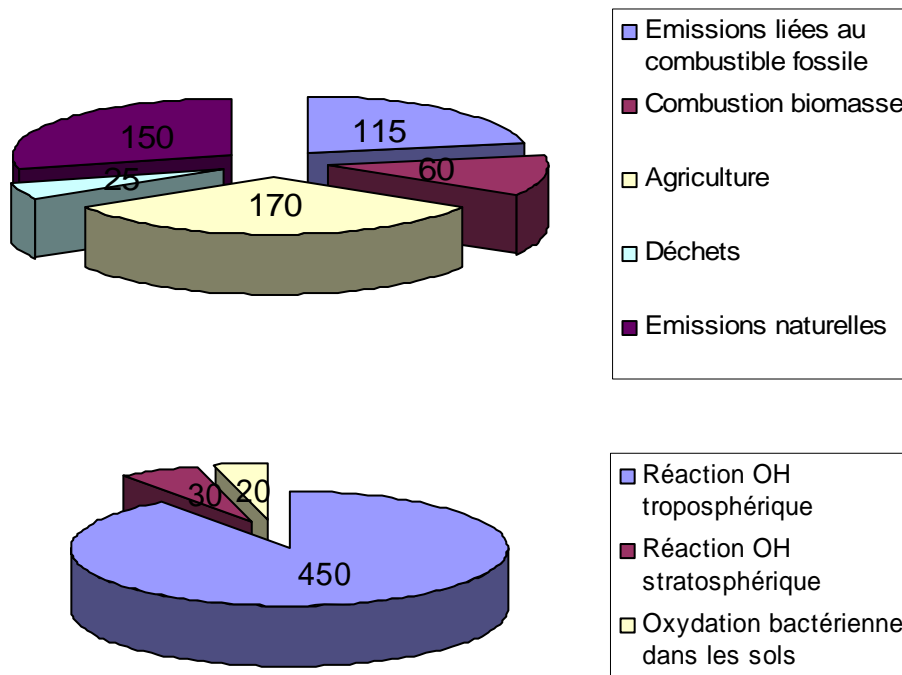


Figure 2 : Estimation moyenne des sources et des puits anthropiques du méthane (selon IPCC, 2007 ; Khalil et al., 2000a ; Lelieveld et al., 1998). Les valeurs données représentent les flux de méthane en Tg/an et les chiffres donnés pour les puits intègrent aussi l'oxydation des émissions naturelles.

Depuis 30 ans, les mesures ont montré des variations importantes interannuelles dans le taux de croissance du méthane. En effet, à la fin des années 1970 et le début des années 1980, les taux de croissance du méthane ont montré leur maximum avec une croissance supérieure à 1% par an. Curieusement, depuis le début des années 1990, le taux de croissance a diminué drastiquement et est proche de zéro pour la période 1999-2005 (IPCC, 2007). Plusieurs hypothèses conflictuelles sont proposées pour expliquer les variations interannuelles et à long terme :

- les variations d'émissions des zones humides aux hautes et basses latitudes (Walter et al., 2001) ;
- les variations d'émissions anthropiques (Dlugockencky et al., 1994) ;
- les feux de forêts (Langenfelds et al., 2002) ;
- les variations de l'effet puits due aux variations des radicaux OH (Wang et al., 2004 ; Prinn et al., 2001).

Un modèle inverse, contraint par les concentrations en OH, CH₄ et les variations isotopiques du méthane, a été utilisé (Bousquet et al., 2006) pour montrer que les variations observées sur les 20 dernières années sont essentiellement dues à des anomalies dans les émissions des zones humides et en partie dues aux feux de forêts. Souvent, les variations du taux de

croissance du méthane sont une combinaison de multiples facteurs faisant intervenir les émissions et les puits. Un exemple marquant est la diminution drastique du taux de croissance du méthane au début des années 1990. Suite à l'éruption du volcan Pinatubo qui a émis de grandes quantités de monoxyde de carbone (CO) (Dlugockencky et al., 1998) ainsi que des aérosols sulfurés dans la stratosphère, une nette diminution du puits par oxydation avec OH dans la troposphère s'est produite, renforcée notamment par l'oxydation préférentielle du CO par rapport au méthane. Durant l'année suivante, les concentrations accrues d'aérosols soufrés dans la stratosphère ont réduit les températures de l'Hémisphère Nord, diminuant ainsi les émissions des zones humides boréales en 1992. Finalement, la chute du bloc Soviétique et de son économie a contraint les exploitants de gaz à diminuer les fuites sur les conduites de gaz naturel, diminuant également les émissions. Tout ceci a donc conduit à une diminution globale du taux de croissance du méthane.

Finalement, ce phénomène de taux de croissance nul en méthane semble n'être qu'une pause (Lelieveld, 2006). En effet, depuis 1999, via le boom économique chinois, les émissions anthropiques de méthane ont bien augmenté. Pour l'instant, ces émissions sont compensées par une sécheresse dans les zones boréales diminuant ainsi les émissions aux hautes latitudes. Une connaissance plus précise du bilan anthropique et naturel aidera à réduire les incertitudes sur les projections futures. Il est à noter que ce que nous avons proposé ici est une estimation moyenne du bilan méthane avec des incertitudes sur les différentes sources atteignant parfois un facteur deux. Nous allons voir maintenant quels sont les facteurs naturels liés au bilan méthane et comment nous pouvons le définir.

I.1.2 Les sources naturelles

Le cycle du méthane naturel est constitué d'échanges entre différents réservoirs : la biosphère continentale, l'atmosphère et dans une moindre mesure le fond des océans (Marchal et Chappellaz, 2004 ; Figure 3). Nous allons définir les catégories de sources de méthane naturelles (Figure 3) et leur distribution géographique et saisonnière.

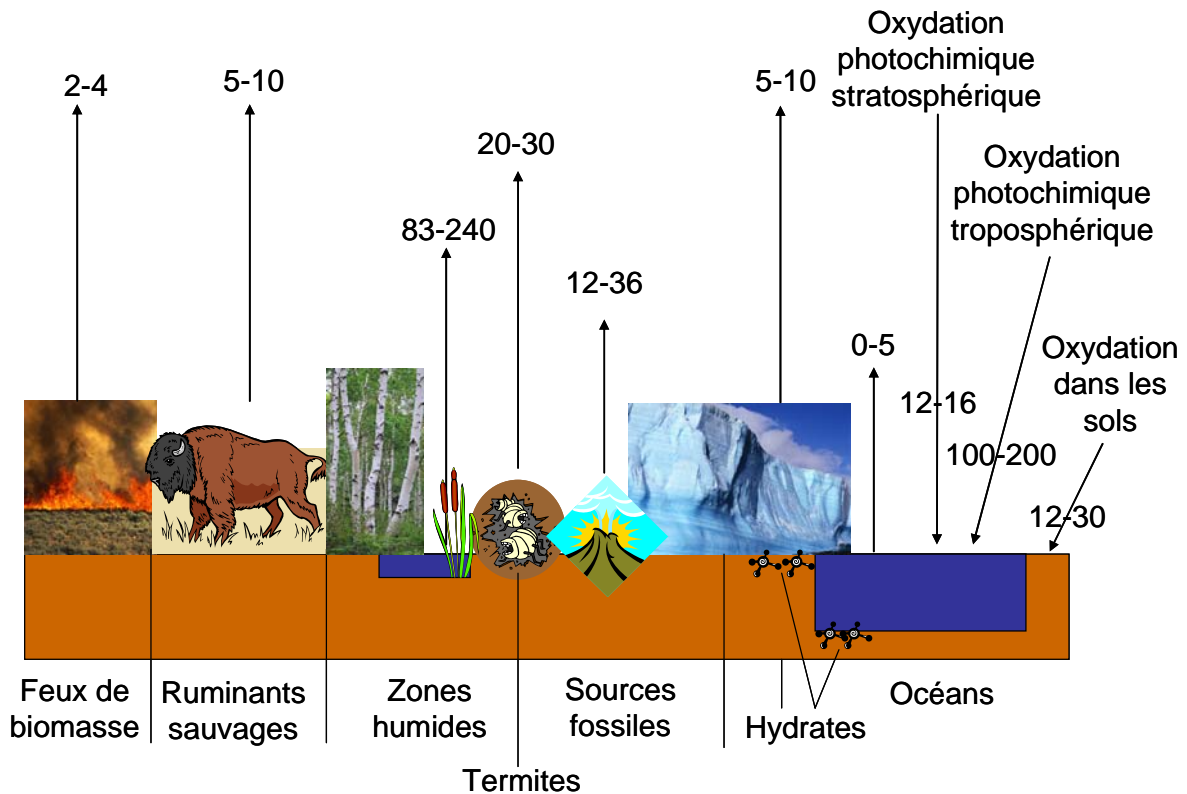


Figure 3 : Schéma simplifié des sources et des puits de méthane (les valeurs sont exprimées en Tg/a)

I.1.2.1 Définition

Les grandes classes de sources du méthane sont bien définies globalement mais il reste de grandes incertitudes sur le flux de ces différentes sources. Ceci est surtout lié à la rareté des mesures de terrain et à la quantification imprécise des facteurs influençant ces flux. Ainsi la difficulté à quantifier la répartition géographique de certaines sources et de leurs flux induit une incertitude pouvant atteindre 75% de l'estimation (Crutzen et al., 1995). Ceci aboutit à de grandes fourchettes d'estimation, comme nous le voyons dans les études répertoriées dans le tableau 1.

Sources naturelles	Emissions	Fourchette d'estimation (Tg/an)	Références
Zones humides	163	83-240	Christensen et al., 2003 Khalil et al., 2000 Houweling et al., 2000 Lelieveld et al., 1998 Fung et al., 1991 Matthews et Fung, 1987
Ruminants non domestiques	10	5-10	Lelieveld et al., 1998 Chappellaz et al., 1993
Sources fossiles	14	12-36	Judd et al., 2000 Lelieveld et al., 1998
Feux de biomasse	2	2-4	Levine et al., 2000 Lelieveld et al., 1998
Hydrates	5	5-10	Lelieveld et al., 1998
Termites	20	20-30	Lelieveld et al., 1998
Zooplancton	5	0-5	Bates et al., 1996
Total des sources naturelles	240	150-380	Marchal et al., 2004 Lelieveld et al., 1998

* cette estimation prend en compte l'importance de la population de bisons avant leur chasse en Eurasie et en Amérique

Tableau 1 : Compilation bibliographique des estimations des flux de méthane en fonction des différentes sources naturelles

Nous pouvons distinguer globalement 3 classes de sources de méthane :

- 1) Les sources biogéniques
- 2) Les sources liées à la combustion de la biomasse
- 3) Les sources fossiles

1) Les sources biogéniques

Pour l'essentiel, le méthane est d'origine biogénique (70-80%). Cela signifie qu'il résulte de la décomposition de la matière organique en milieu anaérobie, essentiellement en environnement saturé en eau (limite l'apport possible d'oxygène inhibiteur). La décomposition de la matière organique se fait graduellement par une succession d'agents oxydants (accepteurs d'électrons) avec l'aide d'organismes monocellulaires spécifiques.

Dans cette succession de réactions d'oxydoréductions, la production de méthane via des méthanogènes représente le dernier maillon de la chaîne (Figure 4). Le CO_2 , l'acétate ou l' H_2 peuvent être utilisés comme accepteur d'électron dans le métabolisme des méthanogènes.

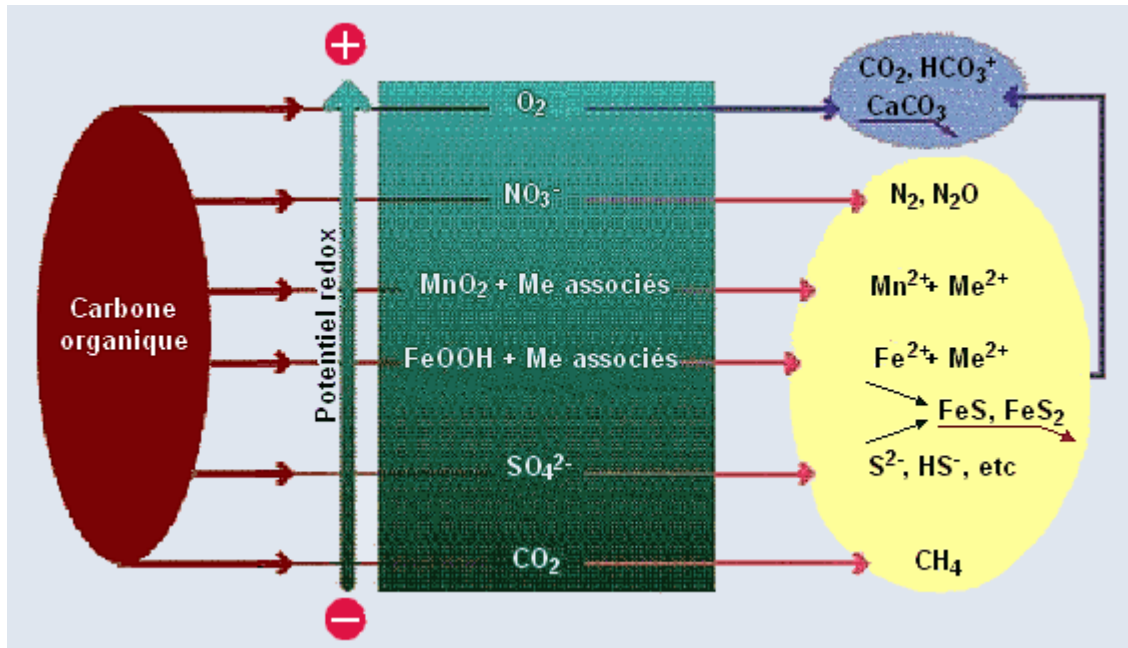


Figure 4 : Représentation schématique de la dégradation biogéochimique de la matière organique en fonction de la profondeur du sédiment (milieu de plus en plus anoxique). Les réactions se succèdent dans l'ordre suivant : consommation de l'oxygène, dénitrification, réduction des oxydes de manganèse, réduction des oxydes de fer, réduction des sulfates et enfin méthanogenèse. (Source : www.techniques-aquatiques.com)

Les principales zones de production du méthane doivent donc remplir des conditions de saturation en eau et de richesse en matière organique (Matthews et Fung, 1987), représentées par les marais, toundras, mangroves, formations alluviales, tourbières (Smith et al., 2004) et même dans les couches anoxiques de l'océan (par réduction de l'acétate). Ceci fait intervenir la plupart du temps des méthanogènes d'un groupe très primitif : les *Archae*. Leur croissance exige des conditions environnementales très particulières telles qu'un pH neutre (entre 6 et 8), une température optimale de préférence autour de 35°C et un certain potentiel d'oxydoréduction.

Il est à noter que les émissions produites dans le sédiment anaérobie des zones humides ne représentent pas de façon absolue les émissions atmosphériques. Des phénomènes de transport et d'oxydation (par des bactéries méthanotrophes) entre le lieu de production en profondeur et l'atmosphère vont diminuer la quantité de méthane produit. Le taux d'émission de méthane vers l'atmosphère est donc déterminé par la balance entre la production de

méthane et l'oxydation méthanotrophique. Ces phénomènes de transport sont le bullage, la diffusion via les sédiments et le transport via les plantes (Walter et al., 2001 ; Sebacher et al., 1985).

Si le méthane est formé dans le sédiment plus rapidement qu'il ne peut le quitter par diffusion, il y a alors accumulation. Lorsque la pression partielle dépasse la pression ambiante, de larges bulles peuvent se former et monter rapidement à travers le sédiment. La rapidité de la remontée et la faible solubilité du méthane permettent le relargage d'une grande proportion de méthane produit. Ce phénomène étant assez rare, ce sont donc surtout les processus de diffusion qui ont un impact sur la balance entre méthane produit et méthane émis (Mathews, 2000).

Lors du transport diffusif, une quantité non négligeable du méthane produit dans le sédiment anaérobie est oxydée vers le sédiment aérobie (Cao et al., 1996). L'oxydation se produit au-dessus de la ligne d'eau où l'oxygène est à disposition ; 55 à 85% du méthane diffusant vers la surface peut être oxydé (Happell et al., 1993). La présence de plantes peut induire une oxydation plus importante car elle permet, via son réseau racinaire, de faire diffuser de l'oxygène en profondeur (Gérard et Chanton, 1993). Le type de plantes et son âge (en lien avec son réseau racinaire) peuvent donc induire des effets non négligeables sur l'oxydation du méthane.

Le transport du méthane à travers les plantes aquatiques (Sebacher et al., 1985) propres aux zones humides permet de passer outre la zone de sédiments oxydante et donc de dégazer plus de méthane (Walter et Heimann, 2000).

En résumé, l'oxydation du méthane liée à son transport vers l'atmosphère est un processus complexe qui demandera de prendre en compte la disponibilité de l'oxygène dans le sol. Cette disponibilité est liée en partie à l'humidité du sol, à la diffusion libre de l'oxygène ou via les plantes. Les plantes peuvent donc jouer un rôle d'oxydant et à la fois un rôle de transporteur. Tous ces paramètres seront à prendre en compte dans la compréhension des émissions de méthane (Cao et al ; 1996)

Finalement, les facteurs environnementaux contrôlant ces flux de méthane dans les zones humides sont nombreux et mal contraints (température dans le sol, degré de saturation en eau, apport en nutriment, pH, échange avec l'atmosphère par diffusion ou bullage, épaisseur de la zone oxydante en surface du sédiment), ce qui explique les larges fourchettes d'estimation des

émissions (Tableau 1). De plus, le caractère saisonnier et à petite échelle spatiale des zones humides complique leur localisation et l'estimation des flux associés.

Des conditions de fermentation peuvent être rencontrées dans les organismes vivants et produire également du méthane telles que dans la panse des ruminants (Johnson et al., 2000), dans le caecum de certains insectes (termites essentiellement), de certains hommes et d'une espèce particulière de zooplancton dans le domaine marin (Bates et al., 1996).

Récemment il a été proposé que la végétation pouvait produire du méthane de façon aérobie, participant ainsi à une part potentiellement très importante du bilan méthane naturel (62-236 Tg/yr, Keppler et al., 2006 ; Houweling et al., 2006). Du fait que les feuilles sénescents et l'humus produisent des halogénures alcanes (ou méthyl halides, groupement méthyl associé à du Br, F, Cl, etc.) pouvant donner après réaction chimique du méthane, la question s'est alors posée quant à la production aérobie de méthane à l'intérieur des plantes et des feuilles en croissance. La production anaérobie de méthane via les bactéries étant écartée par la stérilisation des échantillons analysés, les mesures de méthane produit ne pouvaient être liées qu'à la plante elle-même. De plus, les concentrations en méthane observées montrent un gradient des teneurs au cours de l'analyse avec une forte sensibilité à la lumière et à la température. Dans le même temps, les nouvelles données satellites mesurant les flux de méthane (Bergamashi et al., 2007 ; Frankenberg et al., 2005) montrent des émissions plus importantes qu'initialement prévues au dessus de la forêt tropicale du bassin amazonien, semblant confirmer une contribution directe de la végétation au bilan méthane. Finalement, de récentes études reprenant le protocole de Keppler et al. (2006) ont montré des résultats d'expériences aboutissant à des flux en méthane beaucoup plus faibles. La question s'est alors posée quant aux concentrations de méthane contenues dans les pores intercellulaires de la plante, du sol, dans les membranes lipidiques et dans l'eau de la plante. Durant l'analyse, une diffusion du méthane se fait petit à petit à partir de la plante avec une sensibilité à la température, expliquant les gradients de concentration enregistrés durant les mesures (Dueck et al., 2007). La théorie de la production végétale aérobie est donc remise en cause actuellement.

2) Les sources liées à la combustion de la biomasse

La combustion de la biomasse regroupe la combustion de matériaux morts ou vivants dans les forêts tropicales/tempérées et la savane. La combustion de la biomasse étant incomplète, il y a

production en plus du CO₂ d'autres espèces carbonées telles que le CO (monoxyde de carbone), le CH₄, des hydrocarbures non méthanique et des particules carbonées, ainsi que de l'hydrogène moléculaire. Ce sont des flux nets dans l'atmosphère qui ne peuvent être réincorporés dans la biosphère comme une partie du CO₂.

La nature du matériel brûlé et l'efficacité énergétique de la combustion induisent des productions un peu différentes. En effet, des feux secs, ardents, avec un bon apport en oxygène et donc une combustion presque complète vont produire moins de méthane qu'un feu couvant (Lobert et al., 1991). Pour tous les feux, la phase de feu couvant dure plus longtemps que la phase de feu ardent et ceci est d'autant plus vrai pour les forêts tropicales (Gupta et al., 2001).

En résumé, la nature du matériel brûlé, les conditions de terrain et la disponibilité en oxygène vont déterminer le type de feu et la production de méthane associée. Là aussi, de grandes incertitudes planent sur l'estimation du bilan de ces émissions.

3) Les sources fossiles

Les réservoirs fossiles peuvent induire des dégazages de méthane provenant de réservoirs enfouis dans les sédiments continentaux ou océaniques (gaz naturel, gaz interstitiel dans les réservoirs de charbon, volcans de boue, hydrates des fonds océaniques ou dans le pergélisol, «fumeurs noirs» du fond des océans). La matière organique accumulée au cours du temps a été dégradée formant ainsi des réservoirs d'hydrocarbures. Ces systèmes sont assez stables et le dégazage de méthane se fait de façon sporadique.

Les hydrates de méthane représentent un réservoir de méthane gigantesque de l'ordre de 10¹³ tonnes de carbone (Lambert et al., 2006), le double de l'ensemble actuel du réservoir pétrole, gaz naturel et charbon. Ce réservoir aurait pu contribuer sporadiquement de façon non négligeable aux variations climatiques à grande échelle.

Les clathrates sont des structures cristallines dans lesquelles le gaz est piégé sous des conditions de basses températures et de haute pression. Dans ces zones à forte productivité organique, le méthane est constamment produit et se fait piéger sous une forme gelée à l'intérieur du sédiment, c'est ce qu'on appelle les hydrates de méthane (ou assemblage de clathrates). Leur présence dans la couche sédimentaire marine ou terrestre est donc limitée par un ensemble de conditions (quantité de matière organique et eau à disposition, conditions de pressions et de températures ; Figure 5). Le domaine de stabilité des hydrates de méthane est défini à partir d'une température de 0°C et une pression de 30 bars pour sa partie supérieure

(Lambert et al., 2006). Pour sa partie inférieure, la température augmentant avec le gradient géothermique, la profondeur maximale est définie par le point de croisement du diagramme de phase de l'hydrate et du géotherme au site d'étude (Figure 5). Au-delà de cette profondeur, la température au sein du sédiment est trop élevée pour que le méthane soit stable sous la forme d'hydrates solides. On peut donc distinguer deux types d'hydrates :

- les hydrates océaniques se forment à une profondeur de l'ordre de 300 m dans les régions polaires et tempérées et de 600 m dans les zones tropicales, le plus souvent sur la pente et au pied de la marge continentale ;
- les hydrates arctiques se forment dans le pergélisol à plusieurs centaines de mètres de profondeur.

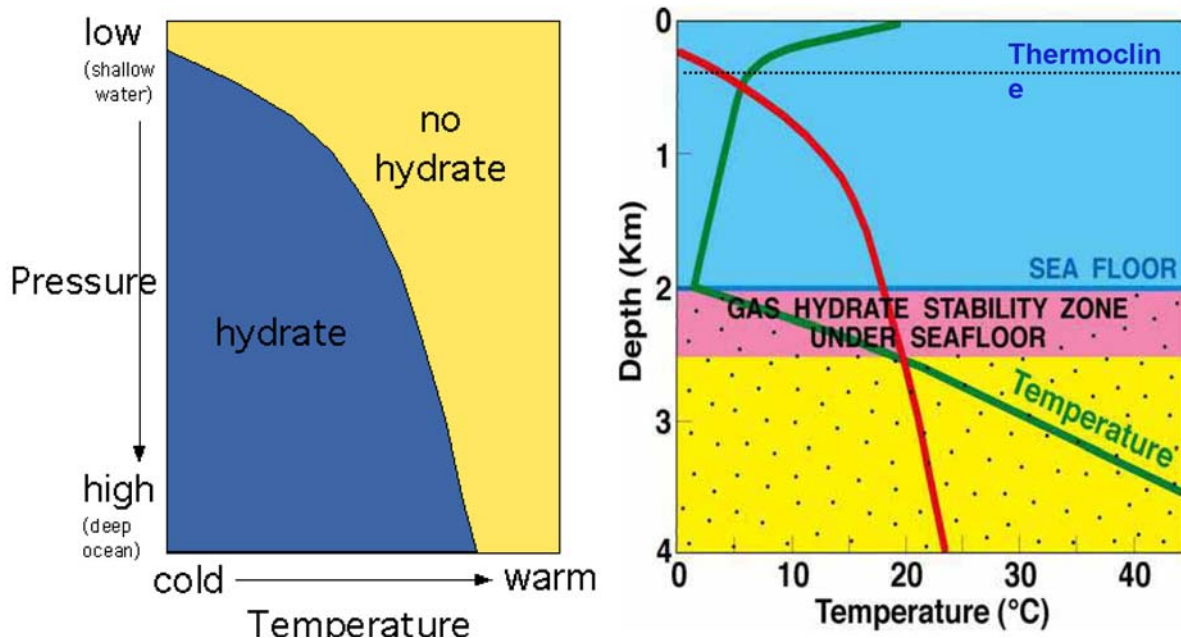


Figure 5 : Stabilité des hydrates océaniques en fonction de la température et de la pression au fond des océans (Bill Dillon, source : www.usgs.org). La courbe verte représente un transect de la température. La courbe rouge représente le diagramme de phase des hydrates qui pourraient se former en zone pélagique mais seraient alors directement oxydés. Le point de croisement entre le diagramme de phase des hydrates et la courbe de température détermine la profondeur maximale de la zone de stabilité des hydrates.

Seules des variations importantes de température sur une échelle de temps suffisamment longue, des mouvements tectoniques ou des glissements de terrain peuvent induire des remontées de ces hydrates sous forme de grandes bulles de méthane. Dans le cadre d'un réchauffement, il faut qu'il soit assez long pour atteindre le fond des océans et de grandes profondeurs dans le permafrost. En effet, une variation du gradient de température dans la zone de stabilité des hydrates pourrait réduire cette zone de stabilité et provoquer ainsi des dégazages. L'impact de ces dégazages sur la composition de l'atmosphère dépend de la taille et donc du devenir des bulles : soit les bulles ont le temps de se dissoudre dans l'eau et/ou de

se faire oxyder, soit elles atteignent la surface avant leur oxydation et participent au bilan méthane.

I.1.2.2 Distribution géographique et saisonnière des sources du méthane

Les sources les plus importantes de méthane sont représentées par les zones humides aux hautes et basses latitudes. Leur distribution géographique a été estimée à partir de cartes incluant les caractéristiques des sols, le type de végétation et les occurrences d'inondations, mais aussi à partir des données satellitaires. Elles se situent principalement dans l'Hémisphère Nord entre 50°N-70°N, 20°N-0°N et en partie dans l'Hémisphère Sud 0°S-30°S (Matthews and Fung, 1987 ; Prigent et al., 2001).

Dernièrement, des données satellitaires (Frankenberg et al., 2005) ont permis de cartographier à l'échelle globale les teneurs troposphériques en méthane, permettant d'en déduire la localisation des principales sources. Bergamaschi et al. (2007) ont analysé ces données en les comparant avec les simulations d'un modèle inverse intégrant les estimations actuelles de la distribution des sources et les mesures du méthane en surface provenant du réseau de la NOAA. Leurs résultats conduisent à des émissions plus importantes qu'estimées initialement sur l'Inde, l'Asie du Sud Est et les régions tropicales de l'Amérique du Sud (notamment le bassin amazonien) et de l'Afrique, liées principalement aux zones humides (rizières en Asie et marécages en Amérique du Sud). Il reste toutefois des incertitudes sur les reconstructions satellitaires utilisées dans ces inversions, notamment concernant les méthodes employées pour imposer un profil vertical au gaz étudié (Bousquet, comm. personnelle).

Les variations saisonnières d'émission de méthane sont contrôlées au premier ordre par les variations de températures pour les hautes latitudes (Christensen et al., 2003 ; Walter et al., 2001). Walter et al. (2001) suggèrent qu'une augmentation globale de la température de 1°C peut faire augmenter les émissions de 20%. Christensen et al. (2003) estiment que l'augmentation de 2°C des températures d'été au-dessus des zones boréales peut faire augmenter les émissions de l'ordre de 45%. Les deux études avec différentes approches sont d'accord pour déterminer la sensibilité des émissions avec 20% d'augmentation d'émissions par degré supplémentaire.

Aux basses latitudes, les variations des émissions de méthane par les zones humides sont contrôlées au premier ordre par le bilan hydrique du sol (Walter et al., 2001), suggérant un contrôle via l'intensité des moussons régionales, par exemple la mousson indienne pour les

zones humides est-asiatique, et via les déplacements de la Zone de Convergence Inter-Tropicale (ZCIT) plus généralement.

Les marais des zones semi-arides ont aussi un impact non négligeable sur la production de méthane lors de fortes moussons, comme en Mongolie interne par exemple (Wang et al., 2005). Ils pourraient émettre plus que les 1,76 Tg/an estimé par Ding et al. (2004).

C'est à la fin du printemps et durant la saison d'été que la production de méthane est la plus importante dans l'Hémisphère Nord aux hautes latitudes, quand le permafrost dégèle en surface, permettant le développement de l'activité anaérobie. Au niveau des Tropiques, la mousson d'été est prédominante dans la production de méthane car elle contribue à inonder les sols sur le continent indien et asiatique, représentant environ 80% des précipitations annuelles de l'Asie du Sud-Est (Wang et al., 2001) (Figure 6.). Le forçage principal de la mousson d'été tient au gradient de pression de part et d'autre de l'équateur. Ce gradient est forcé par les différences de température entre la chaîne himalayenne et l'océan indien. Ainsi la couverture de neige sur l'Himalaya et le plateau tibétain et la température de surface de l'océan indien sont des facteurs importants sur l'intensité de la mousson. Il y a donc une forte production de méthane aux hautes latitudes typiquement de Juin à Septembre, à laquelle se superposent les émissions liées à la mousson à basses latitudes de Juin à Octobre.

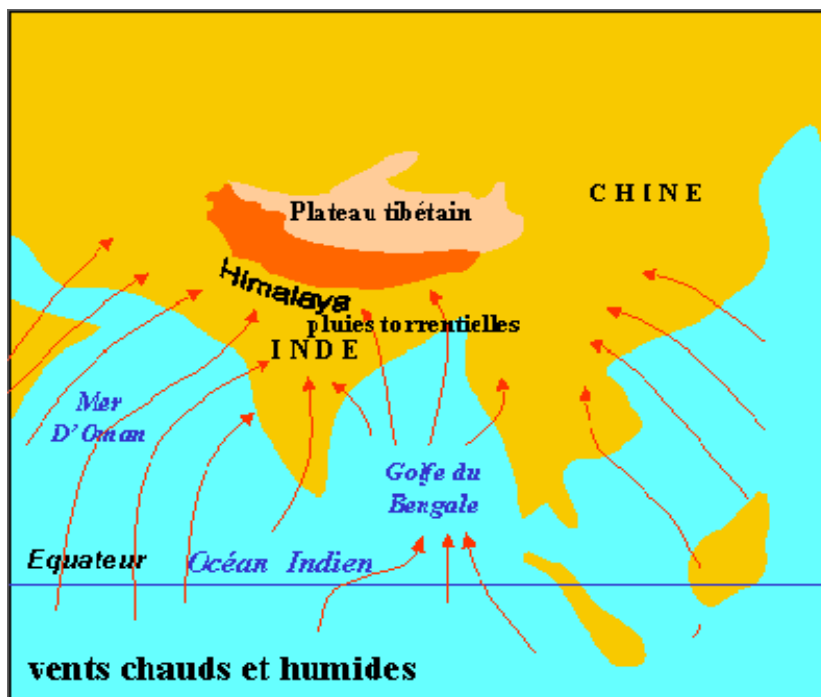


Figure 6 : Schéma de la mousson indienne avec les hautes pressions sur l'océan Indien et les basses pressions sur le continent indien amenant de grandes quantités d'eau sur le continent asiatique (Source : www.wikipedia.fr/moussons)

En conclusion, les principales sources de méthane naturelles se situent au niveau des zones humides dont 1/3 des surfaces se situent aux hautes latitudes et 2/3 se situent aux hautes latitudes. Ces émissions sont contrôlées essentiellement par des facteurs climatiques (température, précipitation), supposant une saisonnalité importante des émissions. Des incertitudes subsistent sur les flux d'émissions de ces différentes zones, dues à la complexité de ces systèmes et au phénomène d'oxydation post-production.

I.1.3. Les puits

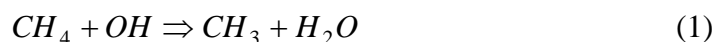
I.1.3.1 Définition

La destruction du méthane se fait essentiellement par le biais de l'oxydation (Tableau 2) dans le sol, dans la basse atmosphère ou la haute atmosphère telle que :

- 1) L'oxydation troposphérique via les radicaux OH ou Cl
- 2) L'oxydation bactérienne dans les sols
- 3) L'oxydation stratosphérique

1) L'oxydation troposphérique via les radicaux OH ou Cl

Le principal puits (90%) provient de la destruction de la molécule de méthane par les radicaux OH dans la troposphère (Pinto and Khalil, 1991) selon la réaction initiale majoritaire :



La chaîne complète d'oxydation du méthane fait intervenir 5 espèces chimiques intermédiaires (CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O , CH_2O et HCO) et d'autres espèces telles que $O^1(D)$, Cl, NO, NO_2 , HO_2 , et O_2 (Ravishankara, 1988). De plus, l'effet de l'oxydation du méthane entraîne dans ses diverses réactions chimiques la formation d'autres composés tels que l'ozone troposphérique, la vapeur d'eau stratosphérique et au final le CO_2 , ceci a donc des impacts non négligeables sur le forçage radiatif global.

Durant l'été, la forte insolation dans l'Hémisphère Nord induit une production accrue de radicaux OH qui augmente le puits méthane. Les mesures de méthane aux basses latitudes (ex : station de Mauna Loa), pour cette époque, montrent une diminution des concentrations

atmosphériques de l'ordre de 10-20 ppbv (Dlugockencky et al., 1994). Ceci suppose un puits dominant à cette latitude durant l'été boréal.

Pourtant des effets connexes peuvent induire des variations dans ce puits. La production de COV (Composés Organiques Volatiles) par la végétation ou de CO (monoxyde de carbone) par la combustion de la biomasse sont des concurrents directs de l'oxydation du méthane par les radicaux OH. En effet, le CO et les COV sont préférentiellement oxydés par les radicaux OH car ils sont associés à des cinétiques réactionnels plus rapides, et le puits pour le méthane est ainsi diminué si les teneurs en CO et/ou en COV venaient à augmenter, contribuant à des concentrations atmosphériques plus élevées en méthane et un temps de vie plus long. Nous verrons que cela a pu avoir des impacts sur les variations de méthane au cours du temps.

Une autre oxydation troposphérique du méthane qui a été découverte récemment est l'oxydation via les radicaux chlorés dans la couche limite marine (proche de la surface). A partir de mesures isotopiques ($\delta^{13}\text{CH}_4$) sur les variations saisonnières de méthane, il a été déterminé que le puits OH seul ne pouvaient induire des variations isotopiques aussi fortes, il fallait l'implication d'un autre puits (Allan et al., 2005). Il semblerait donc que les variations saisonnières de chlore radicalaire qui est un oxydant important pour le méthane, ont des effets puits plus marqués en été. Ceci est en accord avec les minima de concentrations méthane et les variations du rapport isotopique enregistrés. L'estimation de ce puits est de 25 ± 13 Tg/an (Allan et al., 2007), ce qui est loin d'être négligeable et devra être pris en compte dans le bilan méthane.

Ces espèces et leurs réactions chimiques jouent un rôle important dans la capacité oxydante de l'atmosphère (Thompson et al., 1992) que nous allons voir en détail dans le paragraphe suivant.

2) L'oxydation bactérienne du méthane dans les sols est paramétrée par l'activité microbienne et la diffusivité du sol (Houweling et al., 2000).

3) L'oxydation stratosphérique d'une molécule de méthane avec les radicaux chlorés permet de produire deux molécules d'eau, augmentant ainsi l'humidité stratosphérique (Houweling et al., 2000).

Puits	Fourchette d'estimation (Tg/a)	Références
Oxydation troposphérique avec OH	100-200	Houweling et al., 2000
Oxydation bactérienne dans les sols	12-30	Houweling et al., 2000
Oxydation stratosphérique avec Cl	12-16	Houweling et al., 2000
Total	120-250	Houweling et al., 2000

Tableau 2 : Fourchette d'estimation des puits de méthane pour la période pré-industrielle

I.1.3.2 Point sur la capacité oxydante de l'atmosphère

La capacité oxydante de l'atmosphère semble être globalement non négligeable pour les variations du méthane (et vice versa). La compréhension de la chimie atmosphérique dans le passé sera un apport non négligeable dans l'estimation des variations du méthane dans le futur. Globalement, 20% des variations naturelles du méthane dans le passé peuvent s'expliquer pour l'instant par l'oxydation par les radicaux OH (Thompson et al., 1993 ; Pinto et Khalil, 1991). Inversement, environ 25% des pertes d'OH (dans les zones polaires ou d'océan ouvert pauvre en hydrocarbures non méthaniques) peuvent s'expliquer par l'oxydation du méthane (et 75% par l'oxydation du CO).

Nous allons faire un point ici sur la capacité oxydante de l'atmosphère et les principes qui la régissent. Les principaux oxydants dans la basse atmosphère sont l'ozone et deux sous-produits de la photodissociation, le radical hydroxyle OH et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Leur quantité dans l'atmosphère définit sa capacité oxydante. Les réactions liées à cette oxydation sont multiples et complexes (Figure 7).

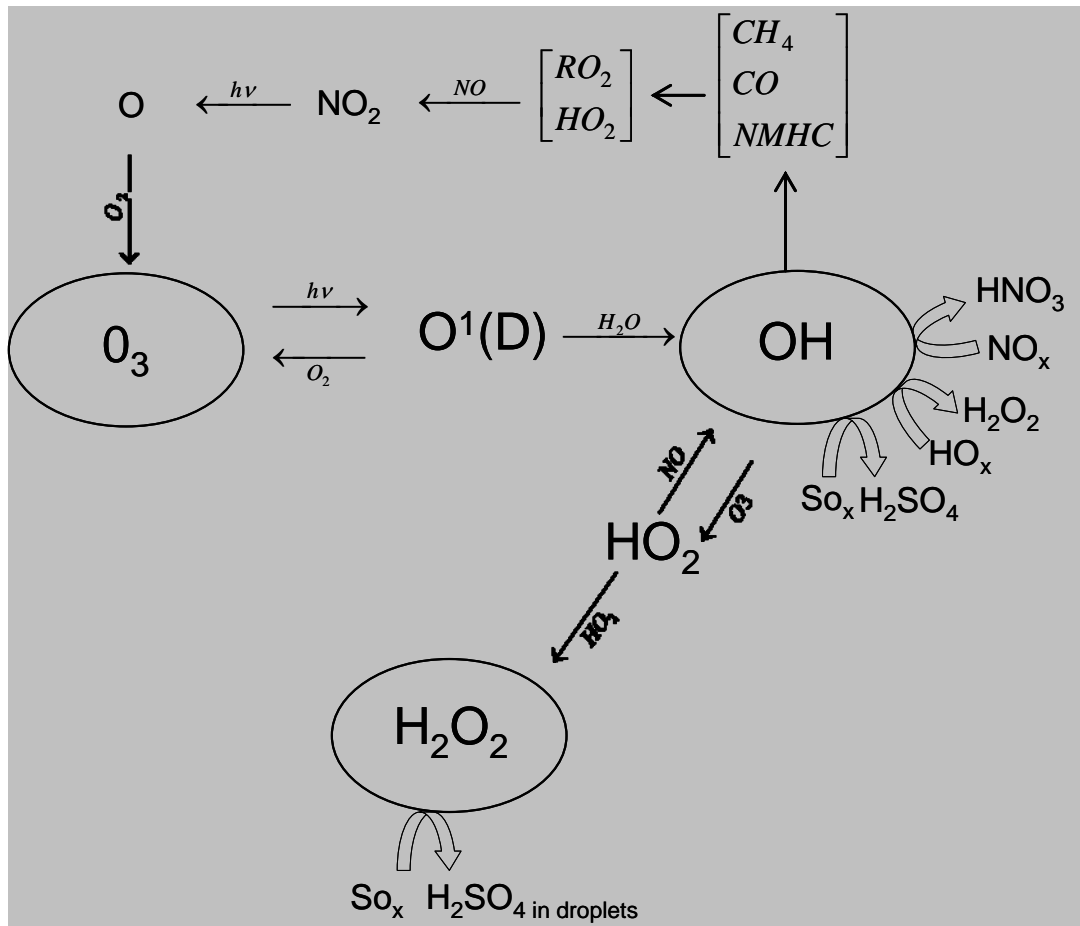


Figure 7 : Rôle des oxydants OH, O₃ et H₂O₂ dans les réactions photochimiques de l'atmosphère (Thompson et al., 1992).

Les principaux facteurs qui régulent la capacité oxydante de l'atmosphère sont :

- 1) les espèces chimiques comme le méthane, le monoxyde de carbone ou les oxydes d'azote qui via leurs réactions chimiques produisent ou détruisent d'importantes espèces oxydantes ;
- 2) l'ozone stratosphérique qui contrôle la pénétration des ultraviolets déterminant l'activité photochimique dans la troposphère ;
- 3) les caractéristiques climatiques comme la température de l'atmosphère, la couverture nuageuse, la charge en aérosols et l'humidité qui peuvent induire des variations de l'activité photochimique dans la troposphère.

L'ozone troposphérique résulte de deux sources principales : le transfert depuis la stratosphère ou réside 90% de l'ozone atmosphérique et la production photochimique in situ (80%), plus importante que la source stratosphérique (20%). L'ozone troposphérique est produit en présence de NO, d'hydrocarbures (comme le méthane par exemple) et de monoxyde de carbone (Crutzen et al., 1995a).

Le radical OH et le peroxyde d'hydrogène ont besoin de la présence d'ozone pour se former ou d'autres composés chimiques tels que les NO_x, SO_x ou HO_x (Figure 7). Les radicaux OH sont formés par photodissociation de l'ozone troposphérique, générant de l'oxygène excité O¹(D) avec un rendement de 18%. Ce dernier réagit avec la vapeur d'eau pour conduire à deux radicaux OH qui se forment ainsi essentiellement dans la haute troposphère (10 km altitude) entre 30°S et 30°N avec comme seul facteur limitant la quantité d'eau et d'UV.

Les radicaux OH étant le puits principal du méthane et l'oxydant le plus réactif dans l'atmosphère, une meilleure compréhension de la chimie du passé, via une estimation de leur concentration dans des conditions naturelles sera primordiale pour mieux prévoir l'avenir. Nous avons vu qu'actuellement, l'utilisation de composés industriels (ex : méthyl chloroforme) permettait de remonter à l'information de l'évolution des radicaux OH (Prinn et al., 2001). Pour le passé, des informations indirectes peuvent être obtenues :

- Le formaldéhyde (HCHO), produit des premières réactions d'oxydation du méthane a été utilisé initialement pour reconstituer les teneurs en OH dans le passé (Staffelbach et al., 1991). Il a été proposé que l'évolution du rapport [HCHO]/[CH₄] depuis la dernière période glaciaire pouvait être interprété comme des changements dans les concentrations OH de l'atmosphère arctique, en supposant donc que l'oxydation du méthane était la source principale de HCHO. Ceci ne semble pas être le cas, car d'autres sources potentielles pour le formaldéhyde ont été proposées telles que l'oxydation des sulfures de diméthyle (DMS) produit par des bactéries marines et des hydrocarbures non méthaniques (NMHC : Non Methane Hydrocarbons) (Legrand, comm. personnelle) ainsi qu'une réémission par le manteau neigeux liée à des réactions photochimiques dans le névé (Hutterli et al., 2003, 2004).

- La concentration en CO dont l'oxydation par les radicaux OH représente 90% des puits. Si les émissions sont bien contraintes (surtout liées à la combustion de la biomasse), alors il sera possible à partir des mesures de CO dans la glace de remonter à l'information sur les radicaux OH. Quelques mesures ont déjà été effectuées sur le site de Berkner (Bernard, 2004) et de Law Dome sur les périodes récentes (Ferretti et al., 2005).

- D'autres espèces chimiques dont l'oxydation par les radicaux OH représentent le puits principal pourront être utilisés comme témoin des variations de la capacité oxydante une fois que leur source, les processus de dépôt et de conservation dans les carottes de glace seront bien contraintes (ex : SO_x, NO_x, etc.)

En résumé, l'estimation de la capacité oxydante de l'atmosphère dans le passé est face à de multiples interrogations actuellement. Les variations du puits méthane ne sont donc pas plus précises que les variations des sources. Face à la difficulté d'établir de façon fiable un bilan évolutif sur le méthane, la nécessité d'utiliser des outils complémentaires dans le but de mieux le contraindre est apparue primordiale.

I.2 Contraintes sur le bilan méthane

Les incertitudes sur le bilan méthane peuvent être diminuées par l'utilisation de différentes techniques. L'attribution d'un flux annuel à une source ou à un puits de méthane s'élabore à partir de différents jeux de contraintes et de modèles. L'évolution du rapport de mélange, de l'échelle saisonnière aux milliers d'années, constitue de toute évidence la contrainte principale. Mais d'autres contraintes ont émergé récemment dont :

- le gradient interpolaire ;
- les isotopes du carbone et de l'hydrogène du méthane.

Les modèles exploitent ces données, avec un degré de complexité allant du simple modèle en boîte de l'atmosphère jusqu'au modèle tridimensionnel traceur.

1) Le gradient interpolaire

Le gradient interpolaire correspond à la différence de rapport de mélange entre les deux pôles, représenté au premier ordre par les analyses en Antarctique et au Groenland. Son existence est liée à la distribution latitudinale hétérogène des sources de méthane et au fait que le temps de résidence atmosphérique (10 ans) du méthane est seulement un ordre de grandeur plus long que le temps moyen de mélange interhémisphérique (1 an). Sa mise en évidence à partir des carottes de glace doit reposer sur des analyses avec le même système analytique, conduites dans un même laps de temps, compte-tenu de la faible valeur du gradient et de sa variabilité (Chappellaz et al., 1997).

Des études sur le gradient interhémisphérique ont été effectuées sur des périodes récentes (actuel ; Dlugockenky et al., 1994, Holocène ; Chappellaz et al., 1997, dernière période glaciaire ; Dällenbach et al., 2000) et ont surtout confirmé la prédominance des émissions de l'Hémisphère Nord au-dessus des continents (Figure 8). Nous les détaillerons dans le chapitre IV lors de la discussion des variations temporelles du méthane.

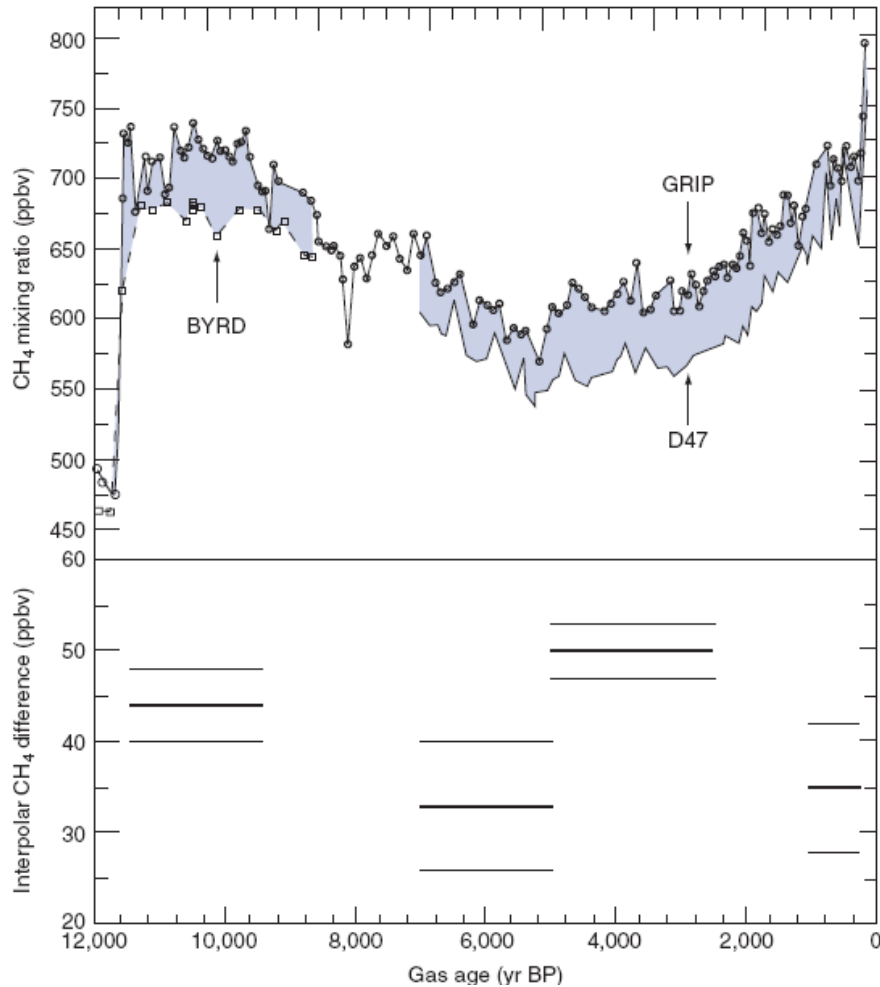


Figure 8 : Valeurs méthane sur la période Holocène, mesurées au Groenland (GRIP) et en Antarctique (D47 et Byrd) dans les carottes de glaces Chappellaz et al., 1997). Les aires grisées définissent le gradient interpolaire (défini dans le diagramme du bas avec ses barres d'erreurs).

2) Les isotopes du carbone et de l'hydrogène du méthane

Grâce à l'amélioration de la sensibilité des mesures en spectrométrie de masse isotopique, ces traceurs des sources de méthane ont pu être utilisés dès les années 1980 (Schoell et al., 1980). Le rapport isotopique du carbone et de l'hydrogène de la molécule de méthane, ($\delta^{13}\text{CH}_4$; $\delta\text{CH}_3\text{D}$) dépend des fractionnements isotopiques prenant place lors de sa production. Il y a donc une signature isotopique différente (Figure 9) en fonction des grands types de sources. Par exemple les sources d'origine biogénique, essentiellement bactériennes sont caractérisées par un rapport isotopique faible alors que celles d'origine non bactérienne ont un rapport isotopique plutôt élevé en carbone lourd. Dans le cadre de cette thèse nous n'irons pas plus loin dans son interprétation mais c'est un outil important pour mieux contraindre les différents apports des sources dans le passé (Sowers, 2006 ; Schaefer et al., 2006) et cela permet aussi

de départager grossièrement les sources naturelles des sources anthropiques (Ferretti et al., 2005).

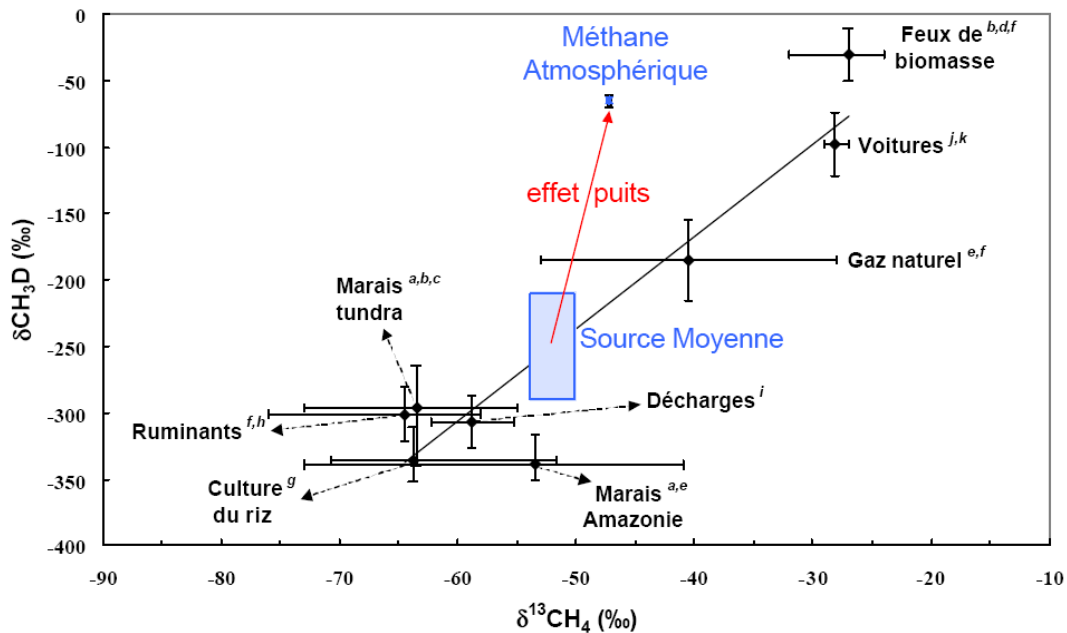


Figure 9 : Valeurs moyennes de la composition isotopique de diverses sources de méthane (Aballain, 2000)

La combinaison des informations disponibles telles que l'évolution des concentrations en méthane, du gradient interpolaire et de sa signature isotopique, permet la modélisation des flux de méthane (puits et sources). Les modèles existant sont :

- Le modèle inverse (Bousquet et al., 2006 ; Hein et al., 1997). Ce modèle tridimensionnel traceur recherche la meilleure concordance entre un jeu de données d'observations (réseau de mesures au sol, rapports isotopiques, gradient interpolaire, données satellites) et des scénarios d'émissions des différentes sources avec leur distribution spatiale et saisonnière (Frankenberg et al., 2006, 2005 ; Bergamashi et al., 2007). En partant de scénarios aux larges fourchettes d'estimation, le modèle aboutit à des fourchettes réduites pour les sources pouvant être contraintes par les données.
- Le modèle « bottom-up ». On combine une estimation des émissions basées sur les mesures à petites échelles de différentes sources et sur l'utilisation de méthodes statistiques pour extrapoler à des émissions globales (Houweling et al., 1999 ; Dlugockenky et al., 1994) ainsi qu'un modèle de transport atmosphérique et de chimie (Houweling et al., 2000 ; Fung et al., 1991). Le résultat est confronté en mode direct avec les observations atmosphériques.
- Le modèle photochimique simple. Il permet d'estimer l'oxydation du méthane par les radicaux OH (c'est-à-dire le temps de vie du méthane) en fonction de la latitude et de la

saison, et donc de définir les émissions requises pour reproduire les concentrations atmosphériques de méthane (Pinto et Khalil, 1991).

- Un modèle 3 boîtes prenant en compte les 3 sources d'émissions de méthane (Sud, Nord, Tropiques) a été utilisé pour remonter aux variations des sources en fonction des données du gradient interhémisphérique. Il prend en compte la vitesse du transport des gaz entre les deux hémisphères, la distribution des sources et des puits. Cet outil combiné avec des mesures du rapport isotopique du méthane pourra être un allié précieux pour de plus amples investigations sur les sources du méthane dans le passé.

Après ce bref aperçu sur les contraintes disponibles sur le bilan méthane, nous allons voir comment le méthane par le biais de son forçage radiatif peut agir sur le climat.

I.3 Forçage radiatif du méthane

Le méthane peut faire varier la température globale de la surface de la terre de plusieurs façons. Il peut agir directement sur le climat par forçage radiatif qui est estimé actuellement à 0.48W/m^2 (IPCC, 2007), soit un forçage environ trois fois plus faible que celui du CO_2 (1.66W/m^2). L'IPCC a proposé une nouvelle méthode d'évaluation du potentiel des gaz à effet de serre en prenant en compte le forçage radiatif direct et indirect par le biais des rétroactions chimiques (ozone, vapeur d'eau) connues à ce jour pour une même quantité de gaz injecté dans l'atmosphère. En tenant compte de ces forçages supplémentaires, on a déterminé que le potentiel de réchauffement (GWP= Global Warming Potential) du méthane ($3.7 \cdot 10^{-4}\text{W/m}^2/\text{ppbv}$) était finalement plus important que celui du CO_2 ($1.4 \cdot 10^{-5}\text{W/m}^2/\text{ppbv}$) sur des échelles de temps courtes (1 à 2 décennies). Sur un siècle, la décroissance du CH_4 due à l'oxydation réduit considérablement son GWP, alors que les échanges lents du CO_2 avec certains réservoirs (océan intermédiaire et profond) vont augmenter le pouvoir de réchauffement du CO_2 sur le long terme, relativement aux autres gaz.

Les rétroactions chimiques prises en compte pour le calcul du GWP du méthane sont les suivantes :

- variation de son temps de vie par le changement de la concentration des radicaux OH;
- production d'ozone troposphérique ;
- production de vapeur d'eau stratosphérique ;
- production de CO_2 (par le biais d'une production de CO qui est *in fine* oxydé en CO_2) ;

Le méthane, lorsqu'il augmente, utilise plus de radicaux OH pour son oxydation. S'il y a plus de production que de destruction, le méthane allonge son temps de vie et peut même induire un renforcement de son augmentation liée à la diminution des OH disponibles. Cette rétroaction positive ajoute 25 à 35% d'intensité au forçage radiatif direct induit par une augmentation des émissions de méthane dans l'atmosphère (Lelieveld et al., 1998).

Le méthane produit de l'ozone troposphérique et de la vapeur d'eau stratosphérique qui sont tous les deux des gaz à effet de serre (Shindell et al., 2005). Ces deux paramètres augmenteraient actuellement le forçage radiatif du méthane de 35-40% (Lelieveld et al., 1998).

La contribution de l'oxydation du méthane au bilan CO₂ est très faible comparé au réservoir atmosphérique, c'est donc un élément minoritaire dans le contrôle de la concentration de CO₂ dans le passé.

CONCLUSION

Le bilan du méthane actuel est surtout contraint par des sources anthropiques majeures définies par l'agriculture, la combustion de la biomasse, les décharges et les fuites liées à l'exploitation des gisements fossiles. Son taux de croissance a été très important depuis 200 ans, passant de valeurs préindustrielles de 715 ppbv à 1774 ppbv en 2005 (IPCC, 2007). Le récent ralentissement de ce taux de croissance semble être lié surtout à un assèchement des zones humides aux hautes latitudes (Bousquet et al., 2006), masquant un accroissement des sources anthropogéniques et ceci risque de n'être qu'une pause dans le taux d'accroissement du méthane (Lelieveld et al., 2006).

La principale source naturelle de méthane est définie par les zones humides (Matthews et Fung, 1987) aux hautes et basses latitudes, ponctuée d'apports aperiodiques tels que la combustion de la biomasse ou le dégazage d'hydrates.

Les facteurs environnementaux contrôlant les flux de méthane depuis les zones humides sont complexes et mal contraints. Ces derniers font intervenir des paramètres biologiques (types de plantes, présence de bactéries méthanotrophes, apports en nutriments...) et physiques

(température dans le sol, apport en eau, etc.) complexes rendant difficile l'obtention d'estimations précises de ces flux.

Au niveau des puits, l'oxydation troposphérique via les radicaux OH est la réaction principale de destruction du méthane. Des effets connexes peuvent induire des variations de ce puits car le radical OH est l'oxydant principal impliqué dans la plupart des réactions chimiques dans l'atmosphère. Ceci implique qu'il y a concurrence entre l'oxydation du méthane et d'autres oxydations pouvant conduire à une réduction du puits de méthane. La compréhension de ces processus et l'évaluation des variations du radical OH dans le passé sont des aspects importants de la capacité oxydante de l'atmosphère à travers le temps.

Finalement, le bilan du méthane présente actuellement au niveau de ses sources régionales, une incertitude variant entre 25 et 100% selon les sources (Crutzen et al., 1995). Les projections pour le futur supposent au préalable une meilleure compréhension du cycle biogéochimique du méthane, via une meilleure estimation de la production de méthane dans les zones humides et des effets connexes du paramètre puits. C'est un point essentiel dans les prévisions de réchauffement futur car comme nous l'avons vu, le méthane montre une pause dans son augmentation anthropique et possède un pouvoir de réchauffement à l'horizon décennal, lié à ses multiples rétroactions, plus important que celui du CO₂. C'est pourquoi l'étude des variations du méthane dans le passé pour mieux cerner son cycle biogéochimique complexe est essentielle.

Pour pouvoir remonter dans le temps, les carottes de glace sont des outils très efficaces qui permettent d'enregistrer l'atmosphère du passé contenue dans les bulles d'air. Nous allons voir comment ces bulles d'air sont piégées dans la glace, comment on peut analyser leur contenu et quels sont les artefacts possibles liés à ce piégeage.

Chapitre II : L'archive glaciaire et les enregistrements du méthane

INTRODUCTION

Depuis les années 1960, les forages dans les calottes polaires donnent accès à des archives climatiques accumulées depuis des millénaires. La composition isotopique de la glace permet de reconstruire quantitativement les variations passées de température et les bulles d'air emprisonnées dans la glace préservent des échantillons de l'atmosphère. Les poussières et aérosols témoignent de l'activité des sources (déserts, volcans, océans) et de l'intensité de la circulation atmosphérique. Les sites continentaux, isolés des sources d'humidité atmosphériques, présentent des faibles taux d'accumulation et une importante couche de glace, donc des enregistrements sur de grandes échelles de temps, couvrant plusieurs cycles climatiques. Les sites côtiers, de plus faible altitude et voisins de l'océan, offrent un plus fort taux d'accumulation et généralement une moindre épaisseur de glace, donc des enregistrements de durée moindre mais à plus haute résolution. Un autre intérêt de ces sites côtiers a trait au Δ âge (différence entre l'âge de la glace et l'âge du gaz) : il est beaucoup plus faible que pour les sites d'altitude des calottes, permettant ainsi de réduire les incertitudes sur son estimation.

Les archives glaciaires constituent également un continuum dans le temps des mesures troposphériques directes, commencées il y a environ 50 ans pour le CO₂, et 25 ans pour le CH₄ (Etheridge et al., 1992). L'analyse de l'air contenu dans la glace et dans la porosité du névé offre donc l'opportunité de reconstruire de façon continue la composition atmosphérique du passé jusqu'à nos jours.

Dans ce chapitre, nous passerons en revue les différents sites de forage étudiés lors de cette thèse, ainsi que les processus de densification du névé et du piégeage du gaz. Nous discuterons de la validité de l'enregistrement ainsi obtenu et détaillerons le principe des mesures des teneurs en méthane dans les glaces polaires, en mettant l'accent sur la méthodologie utilisée durant la thèse.

II.1. Présentation des sites étudiés

II.1.1 Les forages antarctiques

Dans le cadre de cette thèse, des mesures à haute résolution de méthane sur les forages antarctiques d'EDC, EDML, Berkner et DSS ont été effectuées (Figure 1). Ces données ont permis d'une part de décrire les variations temporelles à long terme sur les derniers 800 ka à partir du site d'EDC et de discuter le lien chronologique avec Vostok sur les derniers 250 ka (cf Annexe 1). D'autre part, la comparaison d'un site à faible accumulation (EDC) et d'un site à plus forte accumulation (EDML) a permis de proposer une chronologie cohérente entre les deux forages, grâce aux enregistrements de méthane et à d'autres traceurs dans la phase glaciaire. Des travaux préliminaires comparables pour la datation de Berkner ont été effectués en combinant les données de méthane et de dioxyde de carbone (cf Annexe 2). Enfin, le forage de DSS est localisé sur le site côtier de Law Dome ; sa très haute résolution temporelle nous permet de discuter des variations d'accumulation lors de l'événement à 8.2 ka.



Figure 1: Localisation des sites antarctiques EPICA (Dome C et Dronning Maud Land), Berkner, DSS et Vostok

II.1.1.1. Les sites EPICA

Dans le cadre du projet Européen EPICA, deux carottes ont été forées, sur un site relativement proche de la côte, dans le secteur atlantique de l’Antarctique, et sur un site continental (Figure 1 et Tableau 1). Ces deux carottes ont permis d’obtenir une documentation très complète de l’évolution atmosphérique et climatique en Antarctique et ont pu être comparées à leurs homologues groenlandais.

a) EPICA Dôme C ou EDC

Le site d’EDC a été choisi dans l’espoir d’obtenir l’enregistrement le plus long des changements environnementaux antarctiques, sur plusieurs cycles glaciaire-interglaciaires, et d’étudier les forçages potentiels et leur relation avec d’autres événements climatiques dans d’autres régions du globe. D’après la dernière chronologie en date (EDC3, Parrenin et al., 2007), le forage EDC couvre un enregistrement climatique remontant jusqu’à 800 ka (Jouzel et al., 2007).

b) EPICA Dronning Maud Land ou EDML

Le choix de ce site était conditionné par l’accès aux changements climatiques passés dans le secteur atlantique de l’Antarctique. EDML présentant un taux d’accumulation plus de deux fois supérieur à EDC, son enregistrement permet de mieux appréhender les changements climatiques rapides pendant la dernière période glaciaire.

EPICA	EDC	EDML
Nom géographique	Dôme C	Dronning Maud Land
Nom de la station	Concordia Station	Kohnen Station
Coordonnées	75°06’S, 123°21’E	75°00’S, 00°04’E
Altitude	3233 m	2892m
Température moyenne annuelle	-54.5°C	-44.6°C
Taux d’accumulation	2.85 cm eq glace a ⁻¹	6.4 cm eq glace a ⁻¹
Epaisseur de la glace	3309±3 m	2750±5 m
Profondeur du forage	3270.2 m	2774.2 m
Période climatique enregistrée	800 ka	140 ka sans perturbation stratigraphique

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des conditions climatiques des sites EPICA (Sources : Parrenin et al., 2007 ; EPICA c.m. 2006 ; EPICA c.m., 2004)

II.1.1.2 Vostok

Le site de Vostok (78°28'S ; 106°48'S) est l'un des plus anciens sites de forage antarctiques. Ses multiples carottes ont été obtenues dans le cadre d'une collaboration entre la Russie, la France et les Etats-Unis. Situé à 3500 m d'altitude et avec une température moyenne annuelle de -57.3°C, Vostok présente un taux d'accumulation encore plus faible qu'EDC (2.2 cm eq glace an⁻¹). Après plusieurs épisodes successifs de forages, la profondeur de 3623 m était atteinte en janvier 1998. La carotte couvre 4 cycles climatiques (Petit et al., 1999) jusqu'à 420 ka à la profondeur de 3300 m. Au-delà, des mélanges de couches dues à l'écoulement du glacier limitent l'interprétation possible des signaux dans la glace. A la profondeur de 3623 m, le forage s'arrête 120 m au dessus du lac Vostok, le plus grand lac sous-glaciaire en Antarctique, atteignant une profondeur de 600 m.

Le site de Vostok n'est pas localisé sur un dôme contrairement à Dôme C ; il est donc soumis à un régime d'écoulement dont il faut tenir compte dans la datation de la glace et du gaz.

II.1.1.3 Berkner

L'île de Berkner (Mulvaney et al., 2002) est située dans la mer de Weddell (79°32'S, 45°31'W) et est entièrement couverte par un glacier. L'intérêt de ce site porte sur l'évolution de l'étendue de la calotte de glace antarctique au cours de la glaciation et durant la déglaciation. Les modèles de calotte de glace suggèrent que le principal inlandsis antarctique recouvrait l'île de Berkner durant le dernier maximum glaciaire. La température moyenne actuelle est de -26°C et le taux d'accumulation de 26 cm eq glace an⁻¹.

II.1.1.4 DSS

Law Dôme, ou a été foré la carotte de DSS (pour Dome Summit South) est le site côtier le plus septentrional de l'Antarctique (Morgan et al., 1991). Largement sous l'influence de passages dépressionnaires, il présente un taux d'accumulation très important de l'ordre de 63 cm eq glace an⁻¹ (Van Ommen et al., 2004). Pendant la dernière période glaciaire, l'accumulation était très réduite : environ 10% du taux d'accumulations actuel, reflétant probablement l'éloignement des trajectoires de ces passages dépressionnaires durant la glaciation (Van Ommen et al., 2004).

II.1.2 Les forages groenlandais

Dans le cadre de la thèse, nous avons également utilisé des résultats provenant des carottes groenlandaises, afin d'étudier les relations de phase entre les deux pôles. Un signal composite en méthane (Blunier et al., 2007), combinant les sites de GRIP (Dansgaard et al., 1993), NGRIP et GISP2 (Figure 2 et Tableau 2), est utilisé à cette fin.

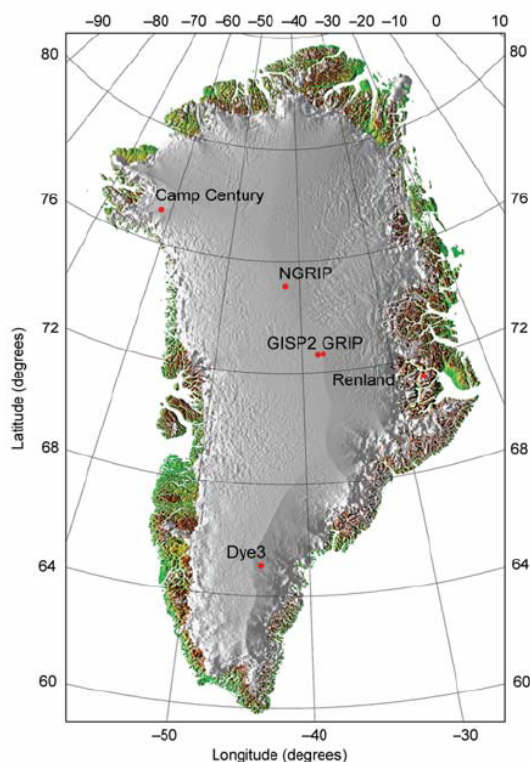


Figure 2 : Localisation des différents sites groenlandais

De 1989 à 1993, deux carottes distantes de 28 km ont été forées par des équipes américaines (GISP2 : Greenland Ice Sheet Project 2) et européennes (GRIP : Greenland Ice Core Project) sur le dôme central du Groenland. Au-delà de 110 ka, les deux carottes montrent des enregistrements très différents, reflétant un mélange stratigraphique (Chappellaz et al., 1997 ; Landais et al., 2003 ; Suwa et al., 2006). Pour tenter d'atteindre des périodes plus reculées, un troisième forage a été décidé sur la base de données radar, sur un site plus au nord avec un socle rocheux plat et une accumulation légèrement plus faible qu'à GRIP. Le site de North GRIP ($75,10^{\circ}\text{N}$, $42,32^{\circ}\text{W}$; 2921m) a permis de remonter jusqu'à la fin du dernier interglaciaire (125 ka) avec un enregistrement non perturbé (NG c.m., 2004).

Groenland	GISP2	GRIP	North GRIP
Nom géographique	Summit	Summit	North GRIP
Nom de la station	GISP2	GRIP	NGRIP
Coordonnées	72.6° N, 38°05'W	72°34'N, 37°37'W	75.10°N, 42°32'W
Altitude	3210 m	3232 m	2921 m
Température moyenne annuelle	-31.8°C	-31.8°C	-32°C
Taux d'accumulation	24 cm eq glace an ⁻¹	23 cm eq glace an ⁻¹	19 cm eq glace an ⁻¹
Epaisseur de la glace	3051.94 m	3028.8 m	3085 m
Profondeur du forage	3053.44 m (avec 1.5 m de fond rocheux)	3028.8 m	3085 m
Signal climatique	Jusqu'à 105 ka	Jusqu'à 105 ka	Jusqu'à 125 ka

Tableau 2 : Caractéristiques des sites groenlandais (Source : Suwa et al., 2006 ; North Greenland c.m., 2004 ; Hvidberg et al., 2002 ; Dansgaard et al., 1993)

II.2 Processus de densification

La neige qui se dépose à la surface des calottes polaires se transforme progressivement en névé puis en glace, c'est le processus de densification. Les grains de neige s'arrondissent, glissent les uns par rapport aux autres, et développent des joints de grains (Alley, 1987). Entre les grains, des pores se forment. A une densité relative voisine de 0.6, le réarrangement par glissement n'étant plus possible, les grains de neige, soumis à la charge croissante de la colonne de neige au fur et à mesure de leur enfoncement, subissent une déformation plastique au niveau de leurs points de contact (Arz et al., 1983). Autour d'une densité de 0.84 g/cm³, les pores entre les grains s'isolent les uns des autres pour former des bulles individuelles. C'est la transition névé-glace appelée aussi zone de fermeture des pores ou « close-off depth » (COD). Tous ces processus se font de manière graduelle et les profondeurs de transition entre les différents régimes de densification sont variables suivant les sites. La profondeur du close-off va déterminer la différence entre l'âge du gaz et de la matrice glace environnante. Cette profondeur varie entre 60 et 120 m en Antarctique, suivant les caractéristiques du site (densité en surface, température moyenne, taux d'accumulation). Le temps nécessaire à cette transformation de la neige de surface en glace en profondeur peut varier entre 100 et 6000 ans. Pour comparer les évolutions passées des températures de surface, des taux d'accumulation et des concentrations en gaz atmosphériques, une connaissance précise des profondeurs de fermeture des pores et donc de la différence d'âge glace-gaz est obligatoire.

II.2.1 Transport des gaz dans le névé

Les gaz atmosphériques circulent dans la porosité du névé jusqu'à être piégés dans les bulles. Ce transport n'est pas instantané. Il s'effectue par deux processus principaux à l'intérieur du névé (Schwander et al., 1993)

- la convection ;
- la diffusion moléculaire.

La zone diffusive étant la plus épaisse dans la plupart des névés polaires, c'est le régime diffusif qui prédomine, différenciant les espèces gazeuses par rapport à la composition de l'atmosphère en faisant intervenir trois phénomènes :

- le fractionnement gravitationnel ;
- le fractionnement thermique ;
- le fractionnement lié au gradient de concentration.

II.2.1.1 Le fractionnement gravitationnel

En présence d'un régime diffusif très lent comme dans le névé polaire, la gravitation terrestre peut produire un fractionnement. La différence de poids moléculaire d'un gaz à l'autre entraîne alors à l'équilibre un enrichissement en molécules les plus lourdes au fond du névé (Craig et al., 1988, Schwander, 1993). Ce phénomène s'applique aussi aux isotopes d'un même gaz (ex : le ^{15}N par rapport au ^{14}N de l'azote moléculaire ($\delta^{15}\text{N}$), ou le ^{40}Ar par rapport au ^{36}Ar ($\delta^{40}\text{Ar}$)), favorisant alors l'enrichissement des couches profondes du névé en isotopes lourds. Le fractionnement gravitationnel se calcule selon l'équation suivante, appliquée au cas des isotopes de l'azote (Sowers et al., 1992) :

$$\delta^{15}\text{N}_{grav} = 1000 \frac{\Delta m g z}{RT} \quad (1)$$

où Δm est la différence de masse entre les isotopes d'un même atome (kg mol^{-1}), g est l'accélération de la gravité (9.82 m s^{-2}), z est l'épaisseur de la zone diffusive (m) (Diffusive Column Height = DCH), R est la constante des gaz parfaits et T est la température moyenne intégrée sur tout le névé ($^{\circ}\text{K}$). Pour les teneurs en méthane, qui nous intéressent ici, le fractionnement gravitationnel conduit à une réduction du rapport de mélange au maximum de 1% (cas de EDC ; Spahni et al., 2005) à la base du névé par rapport au sommet de la calotte. Ce fractionnement joue donc un rôle négligeable dans les variations du méthane. Il ne sera pas pris en compte dans nos calculs de concentrations.

II.2.1.2 Le fractionnement thermique

En présence d'une différence de température le long de la colonne diffusive (entre la surface et la zone non diffusive), les isotopes des gaz présentent un comportement différent ; en règle générale les isotopes les plus lourds migrent vers le pôle froid de la colonne (Severinghaus et al., 2001). Lors par exemple d'un réchauffement rapide en surface de la calotte de glace, les isotopes lourds des gaz permanents (^{15}N et ^{40}Ar) vont migrer vers le bas du névé, plus froid. Le phénomène sera mesurable dans les bulles d'air piégées dans la glace, si et seulement si la diffusion des gaz dans le névé est plus rapide que la diffusion de la chaleur, et si le gradient de température est significatif. Dans ce cas, l'augmentation rapide de température en surface s'accompagne d'une anomalie positive en ^{15}N et ^{40}Ar dans l'air piégé. Ce signal peut être utilisé directement pour quantifier l'amplitude des variations de température en surface, indépendamment des isotopes de l'eau utilisés conventionnellement (Landais et al., 2004 ; Caillon et al., 2003, 2001 ; Severinghaus et al., 2001, 1999). La variation de température en surface étant alors enregistrée de façon synchrone par les isotopes de l'eau en surface et par les isotopes de l'air à la base du névé, ce phénomène permet d'estimer indépendamment la profondeur du close-off lors des variations importantes ou rapides de températures (Caillon et al., 2003)

Le fractionnement thermique est estimé selon l'équation suivante pour les isotopes de l'azote :

$$\delta^{15}\text{N}_{therm} = \Omega_{\delta^{15}\text{N}} \Delta T \quad (2)$$

où ΔT est le gradient transitoire de température dans le névé et $\Omega_{\delta^{15}\text{N}}$ est la sensibilité à la diffusion thermique pour $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

Les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{40}\text{Ar}$ étant principalement affectés par le fractionnement gravitationnel dans le névé, en présence de diffusion thermique le fractionnement combiné gravitationnel plus thermique correspond alors à (Caillon et al., 2001) :

$$\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{grav} + \delta^{15}\text{N}_{therm} \text{ (la même formule s'applique à } \delta^{40}\text{Ar)} \quad (3)$$

Le fractionnement gravitationnel étant proportionnel à la différence de masse entre les deux isotopes, l'effet gravitationnel $\delta^{40}\text{Ar}_{grav}$ est donc égal à 4 fois le $\delta^{15}\text{N}_{grav}$. La combinaison des mesures de $\delta^{15}\text{N}$ et de $\delta^{40}\text{Ar}$ permet alors d'isoler le signal purement thermique, appelé $\delta^{15}\text{N}_{excess}$:

$$\delta^{15}N_{excess} = \delta^{40}Ar_{therm} - 4 * \delta^{15}N_{therm} = \delta^{40}Ar - 4 * \delta^{15}N \quad (4)$$

L'obtention du gradient de température dans le névé via les coefficients de fractionnement thermique α_N et α_{Ar} connus (Landais, 2004) est alors directe :

$$\Delta T = \delta^{15}N_{excess} / (\alpha_{Ar} - 4 * \alpha_N) \quad (5)$$

où ΔT est le gradient transitoire de température dans le névé (°K), différent de la variation de température en surface à cause de la perte de signal due à la diffusion de la chaleur. Pour remonter à la variation de température en surface, il faut inverser le gradient de température, ΔT , en tenant compte de la structure du névé (épaisseur, conductivité thermique). L'utilisation d'un modèle de névé est nécessaire et permet alors d'utiliser le $\delta^{15}N_{excess}$ comme un paléothermomètre (Severinghaus et Brook, 1999).

Les rapports isotopiques de l'azote et de l'argon étant constants dans l'atmosphère à l'échelle des millions d'années (Sowers et al., 1989 ; Staudacher et Allegre, 1982), leurs variations dans l'air piégé dans la glace résultent donc uniquement du fractionnement gravitationnel prenant place dans la zone diffusivité du névé (proportionnel à son épaisseur) et du gradient de température entre la surface et le fond du névé. Ces rapports isotopiques sont donc utilisés comme outils :

- de mesure d'épaisseur de la zone diffusivité du névé ;
- de paléothermométrie pour les variations rapides de température (Huber et al., 2006 ; Landais et al., 2004).

Les rapports de mélange Ar/Kr et Ar/Xe constituent un autre outil pour distinguer les deux effets car ils sont affectés essentiellement par la diffusion thermique (Leuenberger et al., 2002). Mais ils sont pour l'instant difficiles à mesurer dans l'air piégé, avec une bonne précision.

Les calculs de sensibilité au fractionnement thermique conduits pour différentes espèces gazeuses montrent qu'en faisant brutalement varier la température de 10°K (correspondant typiquement à un événement climatique rapide au Groenland), on obtient une déviation des concentrations en méthane de seulement 0.2 ‰ (Leuenberger et al., 2002). Le fractionnement thermique peut donc être considéré comme tout à fait négligeable pour les teneurs en méthane.

II.2.1.3 Le fractionnement lié au gradient de concentration

La modification de la teneur en gaz-traces de l'atmosphère crée dans le névé un gradient de concentration entre les couches superficielles et les couches profondes (Schwander, 1996). Ce gradient constitue le moteur de la diffusion moléculaire, entraînant ces gaz-traces entre l'atmosphère et la zone de fermeture des pores. C'est un processus lent, qui tend à lisser les variations atmosphériques. En calculant la vitesse de diffusion des gaz-traces dans le névé sous l'effet de leur changement de concentration (par exemple on prenant le cas de l'augmentation anthropique récente des gaz à effet de serre), calculs vérifiés par l'analyse de l'air interstitiel prélevés à différentes profondeurs du névé, on montre qu'il faut environ 50 ans en moyenne pour un transfert des gaz-traces de la surface à la zone de fermeture des pores. La distribution d'âge des gaz au close-off couvre également plusieurs décennies. Ainsi les variations saisonnières dans l'atmosphère disparaissent par exemple par diffusion dans les premiers 10 ou 15 m du névé polaire (Trudinger et al., 1997). Cet effet diffusionnel produit un fractionnement important entre les isotopes d'un même gaz-trace ; le coefficient de diffusion dans l'air des isotopes lourds est plus faible que celui des isotopes légers, favorisant alors l'enrichissement des couches profondes en isotopes légers.

II.2.2 Structure du névé défini par les isotopes des gaz permanents

La structure du névé est généralement divisée en trois zones définies par le mouvement de l'air et le fractionnement isotopique affectant les gaz permanents (Figure 3) :

- la zone convective ;
- la zone diffusive ;
- la zone non-diffusive correspondant à la fermeture des pores.

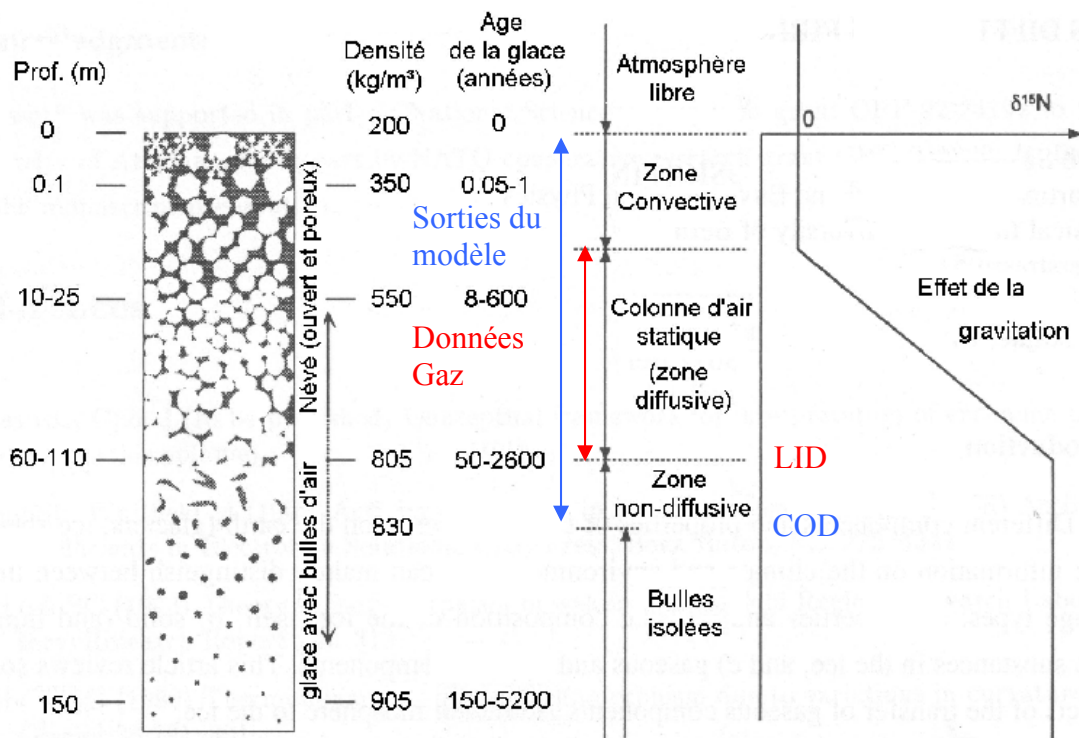


Figure 3 : Schéma indiquant les différentes zones de mouvement d'air à l'intérieur du névé. De gauche à droite ; coupe d'un névé avec la transformation des cristaux de neige en névé poreux puis en glace lors de la densification. Profil de densité, âge de la glace en fonction des sites, définition des différentes zones de transport des gaz, $\delta^{15}\text{N}$ du N_2 augmentant dans la zone diffusive grâce à l'enrichissement gravitationnel (Sowers et al., 1992 et réadapté par Barnola)

a) Zone convective

La première zone (1-20m) depuis la surface est la zone convective où les fluctuations des pressions atmosphériques et de température produisent du mélange turbulent et de la convection de l'air au sein de la porosité du névé. Les variations de pression à l'intérieur de la zone convective peuvent avoir plusieurs origines : variation de la pression atmosphérique liée à des phénomènes météorologiques, turbulences dues aux vents de surface et aux effets de relief (rugosité de surface) (Colbeck et al., 1989).

L'ensemble de ces perturbations entraîne une homogénéisation entre l'air atmosphérique en surface et l'air présent dans les pores ouverts. Elle est vérifiée par les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans cette zone convective sur différents sites antarctiques (Vostok : Bender et al., 1994 ; EDC, Berkner et EDML : Landais, 2004) : elles sont identiques aux valeurs atmosphériques.

Le facteur prépondérant contrôlant l'épaisseur de la zone convective est l'intensité du vent. Ce sont sur les sites les plus ventés que l'on observe la zone convective la plus épaisse (notamment les régions de méga-dunes).

b) Zone diffusive

La seconde zone est la zone diffusive qui représente la plus grande partie du névé (40-100m) ; la diffusion moléculaire contrôle le mouvement du gaz et les fractionnements gravitationnels et thermiques modifient également la composition de l'air interstitiel. Elle s'étend jusqu'à la profondeur où le réseau connectant les pores devient trop fin pour permettre encore la diffusion gazeuse, qui devient nulle.

Des modèles de diffusion des gaz ont été développés pour calculer l'évolution des rapports de mélange et des rapports isotopiques des gaz à différentes profondeurs de cette zone diffusive (Arnaud, 1997).

c) Zone de fermeture des pores (et de formation des bulles)

En terme de transport des gaz, cette zone de fermeture des pores n'a pas de signification particulière. Elle recouvre simplement la région de coexistence de pores ouverts, au sein desquels il n'y a plus de diffusion gazeuse, et de bulles fermées. Cette zone non diffusive (épaisseur de 2 à 12 m) comprend des couches horizontales à plus haute densité que les voisines, devenant alors de la glace imperméable. Les échanges entre ces couches de glace deviennent négligeables. Le haut de cette zone correspond à la partie la plus profonde où l'air peut encore diffuser, on l'appelle « lock-in depth » (LID). Le bas de cette zone correspond à la profondeur où tout l'air interstitiel est complètement piégé dans des bulles (Landais et al., 2006), c'est la profondeur de fermeture des pores ou close off depth (COD). A cette profondeur, plus aucun pore n'est ouvert, la porosité fermée est maximale.

II.2.3 Structure du névé défini par la densité, la porosité fermée et la teneur en gaz

Une autre approche permet de décrire les différentes zones du névé de façon empirique, c'est celle qui est utilisée dans les modèles de densification. Ces modèles permettent de définir la profondeur de fermeture des pores à partir d'une densité critique qui dépend de la température

(Martinerie et al., 1992). Trois zones de névé ou étapes de densification sont distinguées par une densité critique telles que :

- la densité de surface ;
- la densité à la transition neige-névé ;
- la densité au close-off.

La densité de surface est estimée autour de 0.35 g cm^{-3} (Arnaud, 1997) mais peut varier en fonction de la taille des grains, elle-même dépendante des variations de l'insolation (Raynaud et al., 2007 ; Bender et al., 2002), du vent en surface et de la température.

La densité à la transition neige-névé correspond à une densité relative ($D_0 = \rho / \rho_{\text{ice}}$) inférieure à 0.6 délimitant deux zones : une avec un réarrangement des grains par glissement, l'autre par déformation plastique (Arnaud et al., 2000). Dans le modèle de densification, le réarrangement des grains par glissement s'arrête à une densité critique de 0.55 g/cm^3 , correspondant à une densité relative de 0.6. En réalité, la transition n'est pas aussi nette. Dans le modèle, la zone de fermeture des bulles correspond à un intervalle de densité entre 0.815 g cm^{-3} et 0.845 g cm^{-3} (Arnaud, 1997). A Vostok et Dôme C, la densité à la profondeur de fermeture des pores a été fixée à 0.84 g cm^{-3} (Arnaud et al., 2000) sur la base des mesures de porosité fermée et de teneur en gaz. La densité au close-off est plus élevée dans les sites froids (Pimienta, 1987) pour des raisons structurelles. Les sites froids reçoivent moins de précipitations, le tassement de la neige se fait de façon plus lente et sur une plus longue période impliquant une fermeture du close-off à une plus grande profondeur et donc une densité plus importante.

Pour les névés actuels, les mesures expérimentales de porosité fermée (Barnola, comm. personnelle) et de teneur en gaz (Martinerie et al., 1992 et 1994) permettent de connaître la densité moyenne à la fermeture des pores.

La mesure de la porosité fermée caractérise l'augmentation progressive du volume des pores isolé. Elle permet une description réaliste du caractère progressif de la fermeture en définissant une zone de fermeture des pores. Ces mesures sont nécessaires pour une validation rigoureuse du modèle.

La mesure de teneur en gaz consiste à mesurer la quantité de gaz contenue dans une masse donnée de glace. La teneur en gaz peut s'exprimer en fonction de la pression atmosphérique

(P_f (mbar)), de la température (T_f (°K)) et du volume des pores de la glace (V_f (cm³/g)) au moment où l'air est piégé:

$$V_f = V \frac{P_o}{T_o} \frac{T_f}{P_f} \quad (6)$$

avec $P_o = 1013$ mbar et $T_o = 273$ °K.

V_f est relié directement à la densité à la fermeture des pores par la relation :

$$V_f = \frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_{gp}} \quad (7)$$

où ρ_{gp} : densité de la glace pure (g cm⁻³).

Les nombreuses mesures de teneur en gaz pour les sites actuels ont permis de trouver une relation empirique entre V_f (correspondant à V_c en anglais pour la Figure 4) et la température moyenne annuelle du site (intégrée sur la profondeur de fermeture des pores et sur la profondeur à 10 m)(Martinerie et al., 1994), telle que :

$$V_f = 6.95 * 10^{-4} T_s (\text{°K}) - 0.043 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (8)$$

Les nouvelles données d'EDC (Raynaud et al., 2007), de Vostok (Lipenkov et al., 1997), de GRIP et de Law Dôme (Raynaud et al., 1997 ; Delmotte et al., 1999) ne montrent pas de changements significatifs par rapport à cette relation empirique. Pour Dôme C, la valeur actuelle de la teneur en gaz mesurée est en bon accord avec celle obtenue par la relation empirique avec une valeur de 0.108 cm³ g⁻¹ (Raynaud et al., 2007).

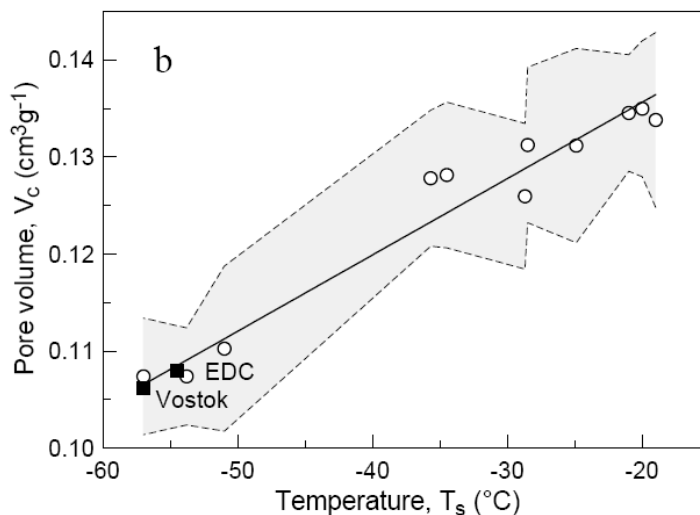


Figure 4 : Relation empirique linéaire entre le volume des pores à la profondeur du close-off (V_c) et la température (intégrée à 10 m et à la profondeur du COD) pour les sites de Dôme C et de Vostok. (Source : Raynaud et al., 2007)

En résumé, ces mesures de densité critiques, de porosité et de teneur en air pour les névés actuels constituent les contraintes de base des modèles de diffusion. Le fractionnement isotopique affectant les gaz permanents contraint l'épaisseur de la zone diffusive et donne accès à la Lock-In Depth (LID) si l'on estime par ailleurs l'épaisseur de la zone convective. Les deux outils peuvent être utilisés en parallèle pour définir les différentes parties du névé en prenant en compte leur spécificité.

II.2.4 Atténuation et distribution de l'âge gaz

L'air isolé dans les bulles est plus jeune que la matrice environnante et n'a pas un âge absolu mais plutôt une distribution d'âge. En effet, la diffusion se faisant lentement, l'air commence à accuser un certain âge simplement dû au temps nécessaire aux molécules pour effectuer le trajet surface-COD (Schwander et al., 1989). De plus, la fermeture progressive des pores au fond du névé induit une atténuation du signal atmosphérique s'ajoutant à celle due à la diffusion moléculaire. Elle est même largement majoritaire. Toutes les molécules d'un même gaz n'effectuent pas le même parcours dans le névé et comme tous les pores définis dans une couche de glace ne se ferment pas en même temps, cela conduit à une atténuation du signal et à une distribution probabiliste de l'âge à une profondeur donnée. A chaque profondeur, correspond donc une distribution probabiliste d'âge donné.

La concentration mesurée intègre la composition de l'atmosphère sur un intervalle de temps de quelques années à quelques centaines d'années. Par exemple, si l'on compare deux cas

extrêmes comme Law Dôme DE08, un site côtier avec un taux d'accumulation très important de l'ordre de 140 cm eq glace/an, à Vostok (site continental avec un taux d'accumulation de 2.5 cm eq glace/an) (Tableau 3), nous constatons que pour les sites à forte accumulation, la neige se densifie très vite en glace, réduisant donc le delta âge. Les sites à faible accumulation (sites froids : Dôme C, Vostok, Dôme F) présentent une densification très lente qui, combiné à la faible accumulation, conduit à un delta âge très élevé. D'autre part pour ces sites, l'âge du gaz dans les bulles a une distribution probabiliste de l'ordre de 300 ans (moyenne pour une période interglaciaire, plus élevée pour les périodes glaciaires). De plus, les variations rapides de concentration de n'importe quel gaz trace pénétrant dans le névé sont donc largement lissées dans les sites froids et à faible taux d'accumulation.

Par contre, dans notre étude, on néglige le temps de diffusion entre la surface et le close-off, compte-tenu qu'il est deux ordres de grandeur inférieur au delta âge.

Sites de forages	Law Dôme DE08	Vostok
Différence d'âge entre le dépôt de la neige et la fermeture des pores	35 ans	2500 ans
Intervalle de temps intégré par l'air extrait depuis les échantillons de glace	14 ans	300 ans
Âge du gaz à la profondeur de fermeture des pores	1 an	20 ans

Tableau 3 : Données sur les sites de Law Dôme DE08 et Vostok en terme de temps de piégeage de l'information (Raynaud et Chappellaz, 1993)

II.3 La formation des hydrates de gaz

Après la fermeture des pores, la matrice glace continue à se densifier par compression des bulles sous le poids des couches supérieures de neige, névé et glace. Autour de 400-500m de profondeur pour des sites comme EDC ou Vostok, la pression hydrostatique excède la pression de dissociation dans la glace (Ikeda et al., 1999), le gaz présent sous forme de bulles d'air est alors converti progressivement en hydrates. Les clathrates se forment d'abord à la frontière entre la glace et la bulle et se propagent ensuite lentement dans la bulle par diffusion des molécules d'eau et de gaz (Uchida et al., 1994). A partir d'une certaine profondeur, ne subsistent plus que des clathrates, les bulles disparaissent complètement. A Vostok, cette transition prend place entre 500 m (Figure 5) et 1250 m (Lipenkov, 1989), et prend donc près de 60 ka (Ikeda et al., 1999). Dans la plupart des sites, cette zone de transition où coexistent

les bulles d'air et les hydrates de gaz s'étend sur plusieurs centaines de mètres (Salamatin et al., 2003).

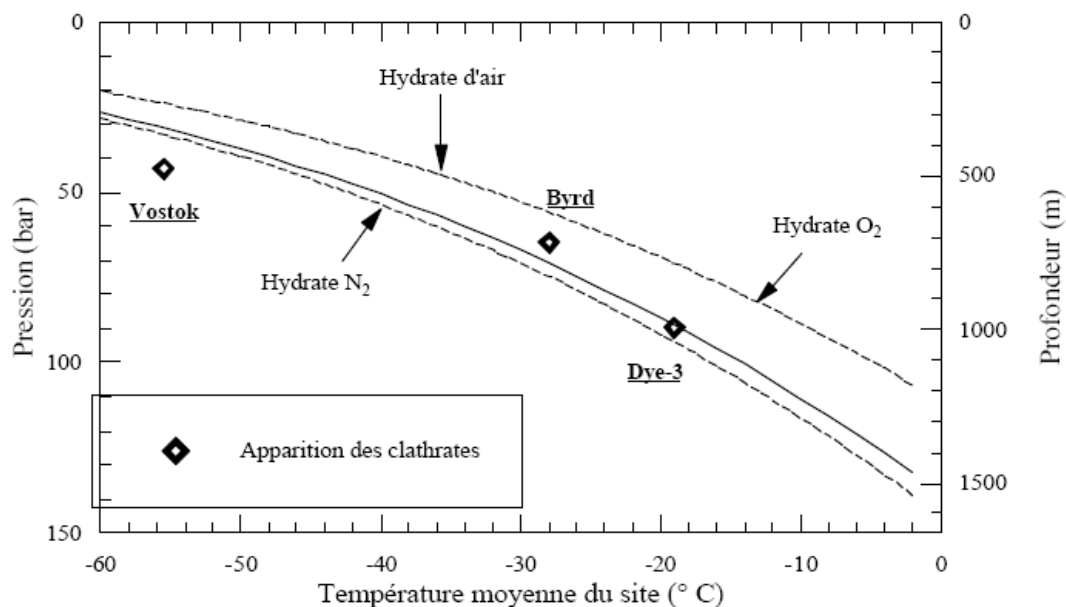


Figure 5 : Diagramme des pressions de dissociation en fonction de la température, défini pour deux sites à forte accumulation (Dye-3 et Byrd) et à faible accumulation (Vostok) (Pépin, 2000).

Cette transformation des bulles en hydrates n'affecte pas les enregistrements à condition que la méthode utilisée pour extraire les gaz ne privilégie pas une structure par rapport à l'autre. Concernant le CH₄, notre méthode d'extraction par fusion-regel (explicitée ci-dessous) extrait l'ensemble des gaz contenu dans la glace, fournissant ainsi des données fiables même sur la zone de transition entre bulles et clathrates.

II.4 Les névés actuels

Nombre d'études et mesures ont portées sur des névés de sites antarctiques côtiers (Berkner, Law Dôme; Landais et al., 2006 ; Byrd ; Arnaud, 1997), continentaux (Vostok ; Bender et al., 1994 ; Arnaud, 1997 ; Dôme F ; Kawamura et al., 2000 ; EDC et EDML ; Landais, 2004) et sur des sites groenlandais (North Grip ; Landais, 2004 ; GRIP ; Goujon et al., 2003). Ceci a permis la création d'une base de données intéressante pour la compréhension de la structure du névé en fonction des caractéristiques de surface. Nous allons voir un exemple type de névé actuel que nous discuterons ensuite en fonction des paramètres du site.

Nous allons voir ici un exemple de mesures sur le névé actuel de Dôme C (Figure 6). Pour les névés actuels, le gradient vertical de la température annuelle moyenne à l'échelle de quelques décennies est petit donc le fractionnement thermique est négligeable sur l'épaisseur totale du névé en comparaison avec le fractionnement gravitationnel. Le fractionnement thermique n'est visible que sur les premiers 20 mètres (Figure 6) en raison du gradient saisonnier été-hiver de la température de surface. La structure du névé est basée sur les différentes mesures de terrain et permet ainsi de valider le modèle de densification. De haut en bas, nous rencontrons la zone convective, épaisse de moins de 5 m puisque les valeurs 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). Cette profondeur a été évaluée à 2 m par l'utilisation d'un modèle de diffusion de la chaleur et des gaz, corrigeant du fractionnement thermique saisonnier (Landais, 2004).

La zone diffusive s'observe par l'enrichissement gravitationnel du rapport isotopique de l'azote. Le haut de la zone non-diffusive correspond à la profondeur où ce rapport isotopique devient stable (ou légèrement décroissant). La profondeur de fermeture des pores est celle où le pompage de l'air directement dans le névé n'est plus possible (Landais, 2004). Elle se situe à 100 ± 1 m de profondeur, valeur en bon accord avec les données de porosité fermée montrant un maximum à cette profondeur. La densité critique de fermeture des pores, estimée à 0.84 g cm^{-3} à Vostok (Arnaud et al., 2000), est la même à Dôme C qui présente des conditions climatiques très similaires.

Après la fermeture des pores, la porosité fermée diminue compte-tenu de la réduction du volume des vides.

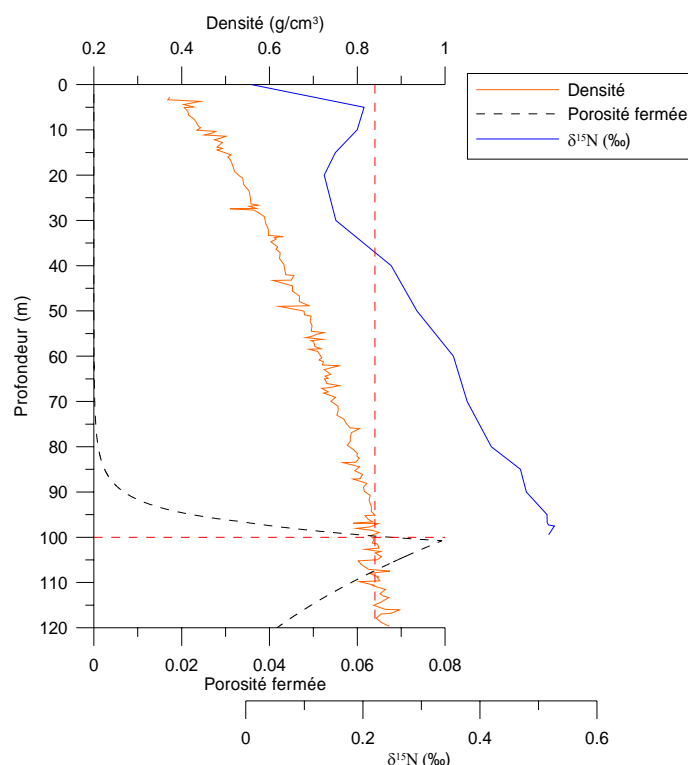


Figure 6 : Données de terrain disponibles sur le névé de Dôme C. Porosité fermée (ligne noire discontinue), densité (ligne rouge, Barnola, comm. personnelle) et valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ (Landais et al., 2001 ; Caillon et al., 2001). La ligne rouge discontinue définit la profondeur de fermeture des pores à 100m pour une densité de 0.84 g/cm³.

Les paramètres déterminant la structure du névé à chaque site polaire sont la température, le taux d'accumulation, la vitesse du vent, l'altitude, l'amplitude des variations saisonnières (Kawamura et al., 2006) et même l'insolation (Raynaud et al., 2007).

II.4.1 Effet de la température

Les basses températures inhibent la première phase rapide de densification du névé (par glissement des grains), impliquant une densité donnée de fermeture des pores atteinte plus profondément (Arnaud et al., 1997). Le site côtier de Berkner par exemple, plus chaud que Dôme C montre une profondeur de fermeture des pores beaucoup moins profonde (Tableau 4).

II.4.2 Effet de l'accumulation

Une forte accumulation diminue la vitesse relative de densification du névé en accélérant l'advection des couches vers le bas. La densification s'étire donc plus profondément dans le névé, ce qui induit une zone de close-off plus éloignée de la surface (Barnola, comm. personnelle). L'effet est donc inverse de celui de la température. Les plus grandes profondeurs de fermeture des pores seront donc rencontrées sur des sites à faible température et forte accumulation. C'est le cas de Komsomolskaya, entre Vostok et Mirny, où la température est

comparable à celle de Vostok mais le taux d'accumulation y est trois fois plus fort. La transition névé-glace est rencontrée à 130 m de profondeur au lieu de 100 m à Vostok.

II.4.3 Effet du vent

Le vent modifie la profondeur de la zone convective par le biais de différents processus. De forts vents catabatiques peuvent induire une convection profonde (Kawamura et al., 2006). Pour les névés froids (sauf pour Dôme C) tels que Dôme F (Kawamura, 2000), Vostok, la zone convective semblerait être liée à l'existence de :

- petites dunes en surface et à l'action du vent importante induisant des ondes de pression et donc une convection profonde (autour de 10m ; Colbeck et al., 1989)
- de méga-dunes avec une structure de neige à grain très larges et la présence de fissures profondes (Severinghaus et al., 2004)

Pour Dôme C, site avec des caractéristiques actuelles proches de Vostok et Dôme F, la présence d'une très petite zone convective peut s'expliquer par l'absence de mégadunes sur le site. Une cartographie du terrain plus précise permettra de confirmer cette hypothèse, mais il est intéressant de constater que sur ce site là, la convection est peu profonde.

II.4.4 Effet de l'insolation

L'insolation, et donc l'énergie radiative pénétrant les premiers centimètres de neige, peut jouer sur la structure de la neige et donc sur la porosité (Raynaud et al., 2007). En effet, la porosité à la profondeur de fermeture des pores peut être affectée par la taille des grains jouant un rôle direct dans les processus de densification. La croissance rapide des grains de neige dans les premiers mètres pourrait être favorisée par une insolation forte, par le biais des gradients de températures d'été entre la surface et les premières dizaines de cm. On observe ce phénomène à Pôle Sud pour les conditions actuelles, avec une croissance accélérée des grains pendant l'été (Dalrymple et al., 1966). L'augmentation de la taille de grains induit un réarrangement plus difficile et au final modifie la vitesse de densification et le nombre moyen de bulles par grains de glace. A la profondeur de fermeture des pores, les pores peinent à se pincer dus à leur arrangement modifié et donc la densité au close-off est plus élevée.

Site	Taux d'accumulation (cm eq glace/an)	Température moyenne annuelle (°C)	Profondeur zone convective (m)	Profondeur fermeture des pores (mesures) (m)	Epaisseur zone non-diffusive (m)
EDC	2.85	-54.5	<5 2	100	3
EDML	6.4	-44.2	<5	74	7
Vostok	2.2	-57.3	12 (Bender et al., 1994)	102	2
Megadunes près de Vostok			20 (Severinghaus et al., 2004)		
DômeF	2.7	-58	8-10 (Kawamura, 2000)	104	<4
Berkner Island	26	-26	2 (Landais et al., 2006)	72	5-11
Law Dôme(DSS)	15	-22	4 (Trudinger et al., 2002)	52	11
North Grip	19	-32	1 (Bender et al., 2006)	72	5-10

Tableau 4 : Caractéristiques de différents névés (Bender et al., 2006 ; Landais et al., 2006 ; Landais, 2004 ; Severinghaus et al., 2004 ; Trudinger et al., 2002 ; Kawamura, 2000 ; Bender et al., 1994) avec de nouvelles données de températures et accumulation pour EDC (Parrenin et al., 2007) et EDML (Epica c.m., 2006).

Sur les sites à forte accumulation, les couches d'été ont une densité plus faible que les couches d'hiver. Les couches de forte densité deviennent imperméables alors que les couches les plus profondes n'ont pas encore atteint la densité critique de 0.84. Il y a donc formation d'une zone non diffusive au sein même de la colonne de névé. Cela s'observe par exemple par l'impossibilité de pomper l'air interstitiel dans certaines zones du névé alors que la profondeur de fermeture des pores n'est pas encore atteinte (Landais, 2004).

En résumé, les sites dits « froids » (plateau antarctique) présentent de grandes différences d'épaisseur de zone convective, en lien possible avec le facteur vent. Ils sont aussi caractérisés par une profondeur de close-off importante et par l'absence de zone non diffusive. Un intérêt de ces sites actuels est qu'ils constituent un analogue du névé en conditions

glaciaires au Groenland par exemple, ou pour certains sites côtiers antarctiques. Une bonne compréhension des conditions actuelles de densification sur ces sites permet donc de mieux caractériser ce processus pour le passé.

II.5 Et pour le passé ?

Pour le passé, il n'est pour le moment pas possible d'avoir accès à la structure du névé, sa densité ou sa porosité fermée par l'utilisation d'un ou plusieurs proxies dans la glace. Seuls les modèles de densification du névé et les mesures des rapports isotopiques des gaz permanents peuvent être utilisés pour estimer les paramètres pertinents que sont :

- la densité à la fermeture des pores ;
- la profondeur de fermeture des pores ;
- l'âge du gaz (et la différence d'âge gaz-glace) à la profondeur de fermeture des pores.

Quand on connaît la sensibilité de la profondeur de fermeture des pores à la température par exemple (une différence de 1°C induit une différence de 5 m à Vostok ; Landais, 2004), les erreurs d'estimation des profondeurs pour la dernière période glaciaire, pour des sites où nous n'avons pas d'analogie actuel, peuvent être considérables. D'autre part, pour la dernière période glaciaire, l'utilisation conjointe du modèle de densification du névé et des rapports isotopiques de l'azote montre des tendances opposées pour la profondeur de fermeture des pores sur beaucoup de sites antarctiques (Landais et al., 2006). Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III, avec la description du modèle permettant de calculer l'âge du gaz.

II.6 La mesure du méthane dans la glace

Il existe deux grandes méthodes pour extraire le gaz inclus dans la glace : l'extraction sèche et l'extraction humide.

L'extraction sèche est adaptée à la mesure du CO₂, elle implique un broyage de la glace à une température inférieure à 0°C pour éviter la phase liquide. En effet, celle-ci induirait une perte substantielle de gaz vu la forte solubilité du CO₂ dans l'eau et peut conduire à une production ou destruction chimique du CO₂ en fonction du pH de la glace et la présence de carbonates ou de composés organiques. Pour le méthane, des tests ont été effectués avec cette méthode dans le cadre de la thèse de J. Chappellaz (1990) et ont montré qu'un fort dégazage de méthane se

produit, lié aux chocs des billes en inox sur les parois du récipient. Cette méthode a donc été abandonnée au profit de l'extraction humide.

La technique de l'extraction humide consiste en une extraction de l'air inclus dans la glace par fusion-regel de l'échantillon préalablement mis sous vide. Le gaz extrait est ensuite détendu dans une ligne d'extraction et injecté dans un chromatographe en phase gazeuse. Avec le montage expérimental que nous avons utilisé au cours de la thèse, l'ensemble est piloté semi-automatiquement par le programme LabView et a été mis en place par J. Chappellaz et C. Bordes en 1999 (Bordes, 1999).

II.6.1 Description de l'appareillage

L'extraction du gaz par fusion-regel s'effectue dans un récipient en verre fermé par un couvercle et un joint en viton, le tout enserré par un serre-joint (Figure 7).

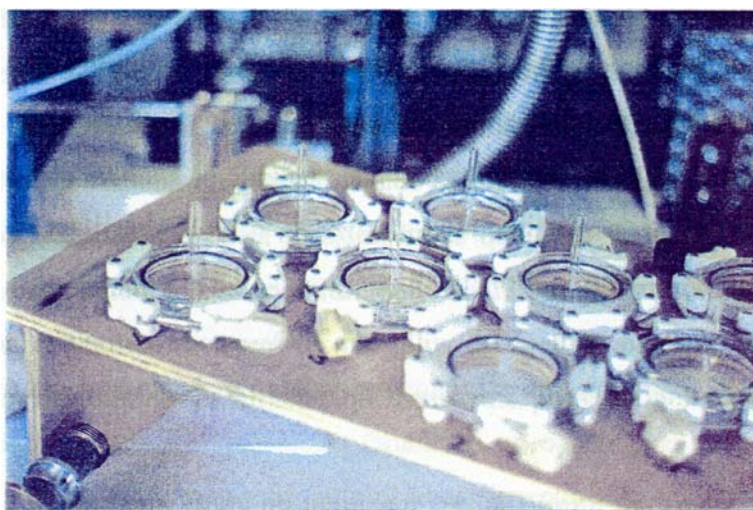


Figure 7 : Récipient en verre fermé par un couvercle, un joint en viton et le tout enserré par un serre-joint

Ce récipient est connecté à une ligne à vide qui permet de transférer les gaz extraits dans un chromatographe en phase gazeuse (Figure 8). 11 échantillons peuvent être analysés successivement à chaque extraction. Dans le cadre de cette thèse, nous avons mesuré le méthane ainsi que le N₂O extraits de la glace. Seules les résultats en méthane seront discutés, en raison de la dispersion importante des mesures de N₂O rendant leur interprétation hasardeuse.

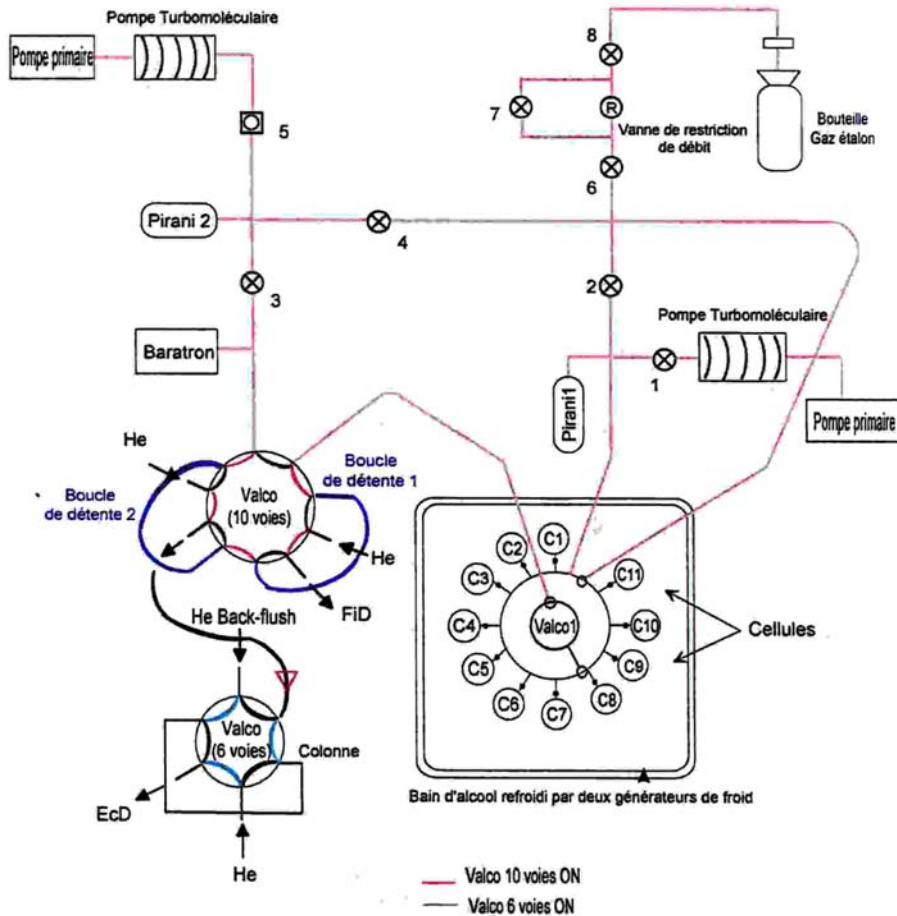


Figure 8 : Schéma de la ligne d'analyse du méthane

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse par séparation des composés gazeux. L'analyse s'effectue en deux étapes. Premièrement les constituants gazeux à analyser sont séparés à l'aide d'une colonne chromatographique. C'est un tube renfermant une substance active appelée phase stationnaire. La colonne est balayée en permanence par du gaz vecteur (hélium pur à 99.9995%). Lorsqu'un composé gazeux est introduit dans la colonne chromatographique à l'aide du gaz vecteur, il s'établit un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire et celle qui reste dans la phase mobile. Cette répartition est définie par le coefficient de partage K , coefficient dont va dépendre le temps de rétention du soluté considéré. Ainsi les solutés constituant un mélange gazeux dont les coefficients de partage K sont différents, sortent de la colonne à des temps différents donc séparés les uns des autres. Cette séparation va dépendre de la nature des molécules gazeuses et de la phase stationnaire, de la température de la colonne et du débit du gaz vecteur. Dans le cadre de cette étude, il faut séparer le CH_4 , du CO_2 , du N_2O , de l'air (N_2 , O_2) et obtenir des pics chromatographiques fins. Dans nos conditions analytiques, le temps de rétention de l'air est de 0.63 mn, de 0.88 mn pour le méthane, 1.8 mn pour le N_2O et 1.82 mn pour le CO_2 .

La deuxième étape chromatographique passe par des détecteurs permettant de quantifier chacun des constituants gazeux à la sortie de la colonne de séparation. Notre chromatographe en phase gazeuse (Varian 3300) est équipé d'une colonne séparatrice Porapak N et de 2 détecteurs montés en série : un détecteur à conductivité thermique (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un deuxième chromatographe est utilisé pour mesurer les concentrations en N₂O grâce à un détecteur à capture d'électrons (ECD). Les signaux issus des détecteurs sont transmis à un intégrateur Spectra-Physics 4270 qui les traduit en surface ou en hauteurs de pics.

Le TCD ou détecteur à conductivité thermique.

Son principe est de comparer la conductivité thermique du gaz vecteur pur à celle des mélanges solutés-gaz vecteur qui sortent de la colonne à un instant donné. Un courant d'intensité constante circule dans deux fils métalliques sensibles à la température. L'un de ces deux fils baigne dans le gaz vecteur pur. Le deuxième fil baigne dans le flux gazeux en sortie de colonne séparatrice. Le mélange solutés-gaz est détecté par sa conductivité thermique différente du gaz vecteur, qui engendre une variation de température du fil métallique mesurable et quantifiable. C'est un détecteur universel, peu sensible, utilisé pour mesurer la quantité d'air (O₂, N₂, Ar) et le CO₂. Pour le méthane le TCD n'étant pas assez sensible, on utilise un autre type de détecteur, le FID.

Le FID ou détecteur à ionisation de flamme.

Le principe repose sur la modification de la production d'ions d'une flamme d'hydrogène brûlant à l'air à partir d'un éluant gazeux. C'est une mesure destructive avec le maintien d'une flamme alimentée par un flux d'hydrogène constant. Les solutés organiques comme les hydrocarbures dont le méthane, arrivant dans cette flamme, produisent des ions méthyles CH₃⁺ qui vont faire varier l'intensité du courant captée à une électrode. Ce détecteur est utilisé pour l'analyse du méthane mais aussi du dioxyde de carbone, ce dernier après méthanisation préalable.

L'ECD ou détecteur à capture d'électrons

C'est une technique d'une très grande sensibilité pour les composés électronégatifs tels que les dérivés halogénés, nitrés ou cyanés. On l'utilise ici pour détecter le N₂O. Le principe consiste à mesurer l'électronégativité du gaz étudié. Le gaz passe entre une source radioactive et une électrode chargée positivement. En l'absence de gaz, les rayonnements bêta émis par la

source radioactive sont attirés par la cathode. Il se crée alors un courant continu détectable. Quand le gaz entre dans cette chambre, son électronégativité va plus ou moins perturber ce courant de polarisation et le composé sera ainsi détecté. Généralement on utilise un gaz vecteur contenant du méthane à 5% et de l'argon à 95%. Dans notre cas, nous utilisons de l'hélium pour éviter de polluer la ligne à vide avec le gaz vecteur riche en méthane. Le mélange argon-méthane est utilisé en « make-up » entre la colonne et le détecteur.

II.6.2. Protocole expérimental

Les carottes des différents forages sont déjà prédécoupées sous forme de tronçons de 55 ou 70 cm de glace représentant des sections d'un quart de carottes. En chambre froide à -20°C, 11 morceaux de glace sont coupés en sections de 4.5 cm de long et rafraîchis à l'aide d'une scie à ruban dans le but d'obtenir une masse de glace comprise entre 50 et 60g. Une fois les 11 échantillons préparés et les cellules fermées à l'aide des serre-joints et d'un joint viton, le plateau avec les 11 cellules est sorti de la chambre froide et placé sur l'automate.

Les cellules en verres sont immergées dans un bain d'éthanol à -60°C pour éviter un réchauffement de l'échantillon et ainsi une libération d'une partie de son gaz dans la pompe à vide. L'homogénéité thermique du bain est assurée par un agitateur pneumatique.

Les fuites sont vérifiées par un vide dynamique puis statique. La pression dans la ligne à vide doit être stable et autour de quelques millibars pour chaque cellule (correspondant à la pression de vapeur saturante à la température de l'échantillon).

L'automate est ensuite lancé. Le programme consiste en plusieurs phases dont la plupart sont automatisées :

Phase I : Pompage (30mn). Les échantillons sont mis sous vide jusqu'à une pression d'environ 10^{-1} mbar. Lorsque cette étape est terminée le bain d'éthanol est retiré et les cellules sont alors émergées.

Phase II : Fusion (30 min)

Chaque support de cellule, en cuivre, est équipé d'une résistance chauffante et d'un thermocouple. La mise sous-tension des résistances permet d'atteindre une température

d'environ 80°C, déclenchant la fusion de la glace et la libération de ses gaz. La détection de la fin de la fusion est déterminée visuellement par l'apparition de buée sur le couvercle interne ou l'observation directe de la fusion totale de la glace. Le chauffage est alors immédiatement stoppé. En effet, le réchauffement des cellules en verre au-delà de la température de fusion de la glace favorise un faible dégazage des parois des cellules et un risque de contamination en méthane. Après l'arrêt complet des résistances, la phase suivante de regel est lancée automatiquement.

Phase 3 : Regel progressif (120min)

Les cellules sont à nouveau plongées dans le bain d'éthanol jusqu'à la limite supérieure des plaques de cuivre ; le bain remonte ensuite progressivement de 0.5 mm toutes les 50 secondes et s'arrête lorsque les cellules sont immergées de 3 à 4 cm. Le regel s'effectue par la base des cellules, favorisant l'expulsion vers le haut des gaz dissous dans l'eau. A la fin du regel, on obtient une phase solide de glace dégazée et une phase gazeuse qui renferme les gaz à analyser. Une heure après le début de cette phase, le programme lance l'étalonnage du chromatographe.

Phase 4 : Etalonnage du chromatographe

17 points d'étalonnage du chromatographe sont réalisés en injectant un gaz étalon à des pressions variant entre 20 et 100 mbar. Ces pressions sont contrôlées par l'automate via une vanne de restriction de débit et une pression de consigne. Le gaz étalon est de composition connue. Une fois l'équilibre de pression atteint dans les boucles de détente 1 et 2 (pression lue avec un capteur à membrane Baratron), la vanne de commutation est basculée en position « inject » et transfère le gaz vers les chromatographes.

Phase 5 : Analyse et acquisition

Les gaz contenus dans chaque cellule sont analysés selon le même procédé que l'étalonnage, par trois détentes non successives du même échantillon (une heure entre chaque détente). Ce protocole permet de détecter une éventuelle dérive de concentration entre les trois détentes, indice d'une fuite de la cellule. L'ensemble de l'analyse dure 5h15, gérée semi-automatiquement.

II.6.3 Traitement des données

Un ordinateur enregistre toutes les informations utiles au cours de l'acquisition et le dépouillement des données s'effectue via un programme basic et un tableur Excel. Ce dépouillement comprend le calcul des concentrations, et la détection de problèmes possibles durant l'acquisition.

II.6.3.1 Calcul de la concentration

Un programme en basic, mis en place par Jérôme Chappellaz en 2000, puis modifiée par Blandine Bellier (Bellier, 2004) et Benedicte Lemieux en 2004 permet de calculer la concentration de l'échantillon et de corriger les valeurs mesurées de la contamination introduite par le protocole analytique.

Lors de l'étalonnage, la pression du gaz étalon lue sur le capteur Baratron est associée à une surface de pic de méthane et d'air, correspondant respectivement à la réponse du FID et du TCD. La courbe d'étalonnage (17 points d'analyse) est effectuée avant toutes les analyses des échantillons. Le gaz étalon fourni par Air Liquide présente la composition suivante (valeur « fabricant ») :

$$\begin{aligned} \text{O}_2 &= 19.8 \pm 0.4 \% \\ \text{CO}_2 &= 242 \pm 5 \text{ ppmv} \\ \text{N}_2\text{O} &= 248 \pm 30 \text{ ppbv} \\ \text{CH}_4 &= 499 \pm 100 \text{ ppbv} \\ \text{N}_2 &= \text{quantité restante} \end{aligned}$$

La courbe d'étalonnage est obtenue dans le domaine de pression choisi (entre 20 et 100 mbars) selon :

$$\text{Ln}(S_{\text{CH}_4}^{\text{et}}) = a * \text{Ln}(S_{\text{air}}^{\text{et}}) + b \quad (9)$$

où $S_{\text{CH}_4}^{\text{et}}$ = surface du pic CH₄ de l'étalon

$S_{\text{air}}^{\text{et}}$ = surface du pic d'air

a et b, les coefficients de l'équation

La concentration en méthane C, calculée à partir des 3 détentes s'écrit alors:

$$C = \frac{\sum P_{CH_4}}{\sum P_a} = \frac{C_{et} * \sum P_{CH_4}^{et}}{\sum P_a} \quad (10)$$

Où $\sum P_{CH_4}$ = somme sur les 3 détentes des pressions partielles de méthane déduites de la courbe d'étalonnage surface de pic $CH_4 = f$ (surface air) ; $\sum P_a$ = somme sur les 3 détentes des pressions totales déduites de l'étalonnage surface pic d'air = f (pression gaz étalon).

L'erreur sur cette concentration est décrite en détail dans le paragraphe suivant.

II.6.3.2 Précision expérimentale

Trois sources d'erreurs sont à considérer :

- 1° la précision de la mesure ;
- 2° l'erreur systématique ;
- 3° la dispersion statistique.

II.6.3.2.1 La précision de la mesure

La précision de la mesure ou erreur sur la concentration C s'exprime par :

$$\Delta C = C * \left[\frac{\Delta C_{et}}{C_{et}} + \frac{\Delta \sum P_a}{\sum P_a} + \frac{\Delta \sum P_{CH_4}^{et}}{\sum P_{CH_4}^{et}} \right] \quad (11)$$

où ΔC_{et} = incertitudes sur le gaz étalon

$\Delta \sum P_a$ = incertitudes sur la mesure de pression du gaz injecté

$\Delta \sum P_{CH_4}^{et}$ = incertitudes sur la dispersion de l'étalonnage et la droite de régression

L'incertitude sur la mesure de la pression du gaz injecté dans le chromatographe par le Baratron est estimée à 0.2% et donc considérée comme négligeable (Barnola et al., 1991).

L'incertitude sur le gaz étalon a été estimée grâce à une intercalibration de notre standard d'Air Liquide avec un standard CSIRO (csiro 1657), fabriqué et calibré par le Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), en Australie (Sowers et al., 1997).

La teneur en méthane sur l'échelle de notre gaz étalon Air Liquide est 1% plus élevée que celle sur l'échelle CSIRO. Nous n'avons pas effectué de correction de 1% sur nos valeurs mesurées, afin de conserver une homogénéité avec les très nombreuses mesures déjà produites par notre laboratoire, le LGGE.

L'incertitude sur l'étalonnage due à l'erreur sur la régression est estimée par la méthode de Student et prend en compte la variance résiduelle autour de la régression. La concentration corrigée est définie par la formule suivante :

$$\Delta C = C * \frac{\sqrt{\sum S_{CH4}^2}}{\sum P_{CH4}} \frac{t_{1-\alpha/2}^{N-2}}{1} \quad (12)$$

où $t_{1-\alpha/2}^{N-2}$: valeur de la variable de Student à (N-2) degrés de liberté et au niveau de confiance de 95% ($1-\alpha/2=0.975$).

II.6.3.2.2 L'erreur systématique

Elle comprend des possibles dérives du gaz étalon et les erreurs associées à la contamination introduite par le système analytique.

Le gaz étalon est réévalué régulièrement pour estimer les dérives possibles. La dernière estimation s'est faite début 2005 et n'a montré aucune dérive significative des valeurs de ce gaz étalon. Ceci nous permet de nous affranchir de cette dérive.

Durant la thèse, nous nous sommes assurés qu'aucune dérive de la composition du gaz étalon ne se produisait en cours de semaine. En effet, en début de semaine nous remplissons le volume du détendeur avec du gaz étalon extrait de la bouteille étalon. Ce volume est ensuite utilisé durant la semaine à suivre, sans remise en contact avec la bouteille étalon. Sur cinq jours, nous pouvons contrôler une éventuelle tendance dans la droite de régression (Figure 9). Aucune tendance significative n'apparaît, confirmant la validité de ce mode opératoire.

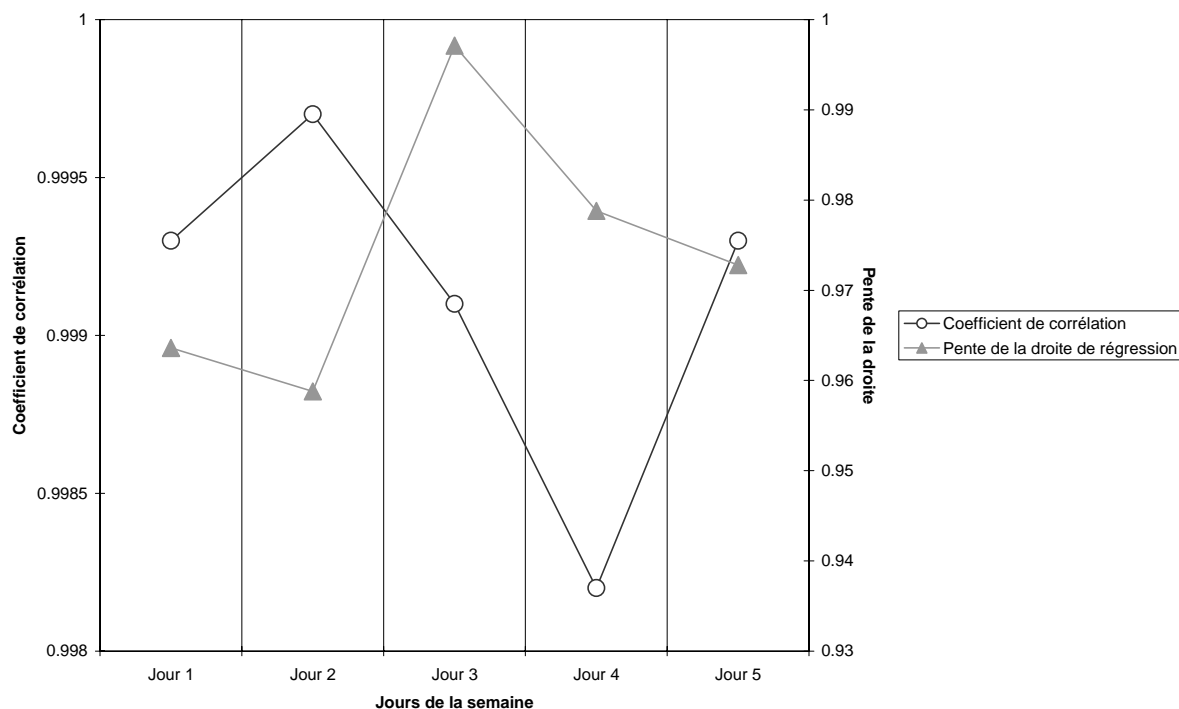


Figure 9 : Evolution de la courbe de régression sur une semaine

Le protocole expérimental de fusion-regel introduit une légère contamination, dont l'origine apparaît double, suite au travail de thèse de Jérôme Chappellaz (1990) :

- des micro-fuites au niveau des différentes connections de la ligne ou au niveau du porte échantillon,
- une probable désorption des parois des cellules en verre en présence d'échantillons en phase liquide.

Cette contamination peut être évaluée à partir de blancs expérimentaux permettant de corriger les résultats obtenus. Le principe consiste à appliquer le protocole expérimental sur de la glace sans bulle (fabriquée à partir d'eau ultrapure dégazée) à laquelle on ajoute du gaz étalon. Ces tests effectués dans le cadre de la thèse de Jérôme Chappellaz en 1990 et réappliqués au nouveau système d'analyse par Grégoire Floch en 2002 (Floch, 2002) et Blandine Bellier en 2003 donnent une estimation de la contamination de l'ordre de 11.6 ppbv (Bellier, 2004) actuellement. Cette valeur (corrigée sur les concentrations) a évolué à la baisse au cours du temps, au fur et à mesure du développement du système analytique qui réduit au maximum les problèmes de micro-fuites de la ligne et du porte échantillon.

II.6.3.2.3 La dispersion statistique

La dispersion statistique correspond à la répétabilité de nos mesures, lorsque plusieurs mesures du même échantillon sont conduites.

L'erreur statistique sur la valeur moyenne de chaque échantillon correspond à l'écart-type observé sur les 3 détentes pour chaque échantillon de gaz. L'erreur sur ces 3 détentes (Tableau 5) atteint $8.2 \text{ ppbv} \pm 6.2 \text{ ppbv}$ pour toutes les échantillons mesurés sur EDC, Berkner et EDML. Au cours des différentes mesures, nous avons fini par interrompre l'analyse du N_2O , utilisant du gaz-échantillon sans valeur ajoutée. Ceci a permis des mesures sur des volumes plus importants de gaz-échantillon pour le méthane et donc une dispersion moindre : $7.5 \pm 4.3 \text{ ppbv}$.

Sites	EDC	EDML	Berkner	EDML ss N_2O	Berkner ss N_2O	Talos Dôme ss N_2O	Moyenne avec N_2O	Moyenne ss N_2O
Moyenne des écart- types	8.8	9.1	6.7	9.2	5	8.3	8.2	7.5
Variance de la dispersion	5.7	6.4	6.4	5.1	2.6	5.1	6.2	4.3

Tableau 5 : Moyenne des écart-types et variance de la dispersion sur les 3 réplicats pour les différents sites étudiés

La dispersion statistique du méthane est satisfaisante sur tous les sites, au vu de celles obtenues avec l'ancienne ligne d'extraction manuelle qui étaient de $10 \pm 6 \text{ ppbv}$ (Chappellaz et al., 1997).

Une comparaison des mesures réalisées au LGGE et à Berne en 2005 par Renato Spahni dans le cadre des mesures croisées entre les deux laboratoires sur les derniers 650 kyr à EDC, a permis de déterminer une différence constante de l'ordre de 6 ppbv entre les deux laboratoires, les concentrations obtenues à Grenoble étant inférieures à celles de Berne (Spahni et al., 2005). Cette différence résulte très probablement de la difficulté d'estimer correctement les corrections de contamination dans chacun des laboratoires.

De manière conservatrice, nous considérons que la concentration moyenne en méthane obtenue sur un échantillon de glace est correcte dans une marge de ± 10 ppbv (1σ), soit en moyenne une incertitude de 1.92 % sur les concentrations que l'on mesure dans la glace. Elle autorise donc pleinement une exploitation des données dans le détail pour dégager les tendances temporelles du signal méthane.

II.6.4 Quelques réflexions sur la validité des enregistrements

La reconstruction de la paléoatmosphère via l'analyse des gaz piégés dans la glace polaire suppose que les concentrations mesurées sont représentatives de l'atmosphère régnant en surface lors du piégeage des gaz. Notre intérêt est de reconstituer au plus près de la réalité l'histoire des variations de méthane au cours du temps, en s'affranchissant au maximum des artefacts liés au piégeage des gaz et à l'analyse en laboratoire. Nous allons évaluer ici tous les paramètres susceptibles d'affecter nos analyses.

Dans la zone convective, aucun biais ne se produit du fait de l'homogénéisation rapide des concentrations entre l'atmosphère et la partie supérieure du névé, par convection. Dans la zone diffusive, le phénomène même de diffusion lisse le signal atmosphérique, détruisant par exemple le signal saisonnier atmosphérique. Le fractionnement gravitationnel conduit au maximum à réduire de 1% la concentration en méthane à la base du névé par rapport à la surface. Le fractionnement thermique ne peut affecter les teneurs en méthane de plus de 0.2%.

Au niveau de la zone non diffusive et de la fermeture du close off, des phénomènes de fractionnement liés à la taille des molécules sont susceptibles de prendre place. Des réactions chimiques ou des mécanismes biologiques (en présence de bactéries) pourraient aussi affecter la composition des gaz lors du piégeage ou même lors de l'analyse. La qualité de la glace joue également un rôle très important dans la précision des mesures. En effet, la présence de fractures/fissures, comprenant éventuellement du fluide de forage, et produites soit lors du forage soit lors du stockage à long terme pourraient aussi induire des variations de concentrations des gaz.

II.6.4.1 Transition névé-glace ; fractionnements lié à la taille des molécules

Raynaud et Delmas (1977) ont été les premiers à mesurer dans les bulles d'air un rapport O_2/N_2 1% plus faible que le rapport atmosphérique. L'enrichissement en N_2 a été confirmé

ultérieurement par différentes études (Craig et al., 1988; Sowers et al., 1989; Bender et al., 1995) sur de nombreuses carottes de glaces. L'origine de cet enrichissement en azote des bulles se situerait à la transition névé-glace, en-dessous de la LID, où le phénomène de diffusion des gaz s'interrompt. Dans cette zone, un fractionnement par un phénomène d'effusion (Bender et al., 1995, 2002 ; Severinghaus et al., 2006) affecte les molécules de gaz en fonction de leur diamètre moléculaire. L'effet a été observé pour les rapports O_2/N_2 et Ar/N_2 (mesures à GISP2 et Vostok). Ces anomalies s'expliquent par des pertes sélectives des petites molécules par diffusion lente au travers des très fines parois de glace séparant les bulles nouvellement formées, ou par diffusion lente au travers des très fins capillaires connectant des bulles en voie de fermeture. L'absence d'anomalies isotopiques sur ces gaz suggère que le phénomène ne dépend pas de la masse des molécules, mais bien de leur diamètre apparent. Les plus grosses molécules comme le N_2 , le CH_4 ou encore le CO_2 ne semblent pas affectées par ce processus.

II.6.4.2 Les réactions chimiques

L'absorption chimique et physique sur la surface de la neige et de la glace peut enrichir le milieu en certains gaz par rapport à l'atmosphère. Ce processus est négligeable pour le méthane (Rasmussen et al., 1982), qui montre une très faible affinité avec la neige et la glace. Il est d'ailleurs utilisé pour mesurer la surface spécifique de la neige, par adsorption de méthane pur à basse température.

Une réaction du méthane sur de grandes échelles de temps avec d'autres espèces chimiques dans la glace pourrait être envisagée. Mais pour détruire le méthane, seules deux voies sont envisageables : l'oxydation avec O_2 , mais elle est possible seulement à très haute température (combustion) ; l'oxydation par des radicaux libres comme OH ou Cl, mais ces composés fortement réactifs sont inexistantes dans la glace. D'autre part, le très bon accord obtenu entre les profils de méthane issus de différentes carottes de glace ayant des compositions chimiques très différentes confirme que cette hypothèse n'est pas soutenable.

La production de méthane par le métabolisme de méthanogènes dans la glace a été proposée pour expliquer certaines valeurs très élevées observées dans des glaciers de montagne (Campen et al., 2003). La présence de méthanogènes dans la glace est a priori associée à l'incorporation de fortes concentrations en poussières dans la précipitation. Les teneurs en poussières sont bien plus élevées dans les glaciers de montagne qu'en région polaire. D'autre

part le métabolisme des méthanogènes requiert des températures positives. Ces conditions sont rencontrées saisonnièrement sur des glaciers de montagne, mais pas dans les sites que nous avons étudiés. Nous pouvons donc exclure toute influence d'une activité microbienne sur nos signaux.

II.6.4.3 La qualité de la glace ; problèmes liés au forage et au stockage

Lors de l'extraction de la carotte de glace, les variations de pression et de températures entre la profondeur du glacier et l'atmosphère libre peuvent induire des fractures dans la glace, surtout dans la zone de coexistence des bulles et des hydrates (appelée « brittle zone ») entre 250 et 1400 m de profondeur. Le fluide de forage peut alors s'immiscer dans ces fractures apportant ainsi des contaminations de l'extérieur vers l'intérieur de la carotte. Les mesures de méthane sur de la glace de mauvaise qualité ont généralement révélé des concentrations en méthane plus élevées et une dispersion importante des résultats (Chappellaz et al., 1990 ; 1997). Ceci résulte probablement du fluide de forage, constitué d'hydrocarbures. Il est donc primordial de choisir aussi souvent que possible des échantillons exempts de fractures pour les analyses de méthane.

Le stockage de la glace sur le long terme peut induire des problèmes de perte progressive de gaz. En effet, des échantillons stockés à -25°C montrent progressivement une réduction du rapport O_2/N_2 (Ikeda et al., 2005). Ceci serait lié à une perte par diffusion depuis les couches superficielles de l'échantillon, suite aux changements de températures depuis le site de forage à -50°C aux zones de stockage à -25°C . Ce fractionnement atteint une valeur de 0.7% pour des échantillons de Dôme C stockés sur une période de trois ans (G. Dreyfus, comm. personnelle). L'effet de la diffusion moléculaire diminue avec la diminution de la température de stockage (Ikeda et al., 2005).

Pour le CO_2 , aucun effet dû au stockage, même sur une période de temps très longue, n'a pu être observé (T. Blunier, comm. personnelle). En effet, des échantillons du forage Byrd ont été mesurés à nouveau après 10 ans de stockage à Berne à une température de -20°C (Figure 10), et ne montrent aucune tendance significative. On peut donc légitimement supposer que pour le méthane, il n'y a pas non plus d'effet de diffusion sur le long terme lié au stockage. La taille de la molécule de méthane, plus importante que celle de O_2 , justifie ce raisonnement.

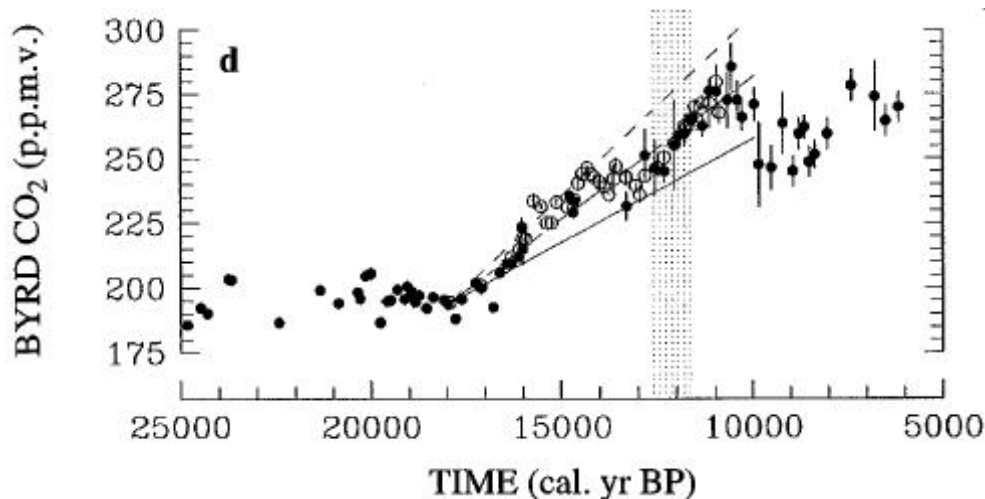


Figure 10 : CO₂ mesuré à Byrd avec les données de Neftel et al. (1988) (ronds pleins) et les données d'Indermühle et al. (1997) (cercles) qui ne montrent pas de variations notables des concentrations mesurées (Blunier, comm. personnelle).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons parcouru les principes régissant la physique du névé, et le transport et le piégeage des gaz. La profondeur de fermeture des pores peut être estimée par des mesures de terrain pour les névés actuels. La diffusion moléculaire des gaz dans le névé et la fermeture progressive des bulles d'air au fond du névé induit une atténuation du signal atmosphérique, qu'il faut prendre en compte dans les discussions sur l'amplitude du signal atmosphérique enregistré dans la glace.

Pour les névés actuels, les sites froids sont caractérisés par une profondeur de fermeture des pores importante, une zone convective généralement marquée, et l'absence de zone non diffusive. Le facteur vent semble jouer un rôle prépondérant actuellement dans l'épaisseur de la zone convective. Ces sites froids représentent des analogues actuels au névé glaciaire Groenlandais ou des sites côtiers antarctiques (EDML par exemple), permettant de contraindre les conditions de piégeage du passé pour ces sites et de valider les modèles de densification utilisés.

Pour le passé, la modélisation du processus de densification est incontournable pour pouvoir estimer le delta-profondeur et le delta-âge. Elle peut être confrontée aux données de $\delta^{15}\text{N}$, reliée au premier ordre à l'épaisseur de la zone diffusive au cours du temps.

Plus de 1500 mesures de méthane produites au cours de cette thèse ont été réalisées avec une méthode de fusion-regel couplée à la chromatographie en phase gazeuse, représentant environ 2 ans de travail à temps plein pour la production des mesures, le traitement des données et les mesures de contrôle *a posteriori* le cas échéant. Les incertitudes de mesure sont estimées en moyenne à 1.92 % des concentrations en méthane mesurées.

Chapitre III : La datation de la glace, du gaz et les corrélations entre les enregistrements

INTRODUCTION

Une chronologie précise, en absolu ou en relatif, des enregistrements paléoclimatiques est une base indispensable pour :

- discuter les déphasages entre les variations du climat et les variations des forçages externes comme l'insolation (datation absolue) ;
- discuter des relations de phases climatiques à l'échelle globale à partir des carottes de glace et les comparer à d'autres enregistrements marins ou terrestres (datation relative) ;
- déterminer les relations de phase entre les données obtenues à partir des bulles d'air (gaz à effet de serre) et de la glace (température) (datation relative).

La datation d'un forage polaire comprend deux étapes ; le calcul de l'âge de la glace puis celui du gaz. La chronologie glace requiert de déterminer l'évolution du taux d'accumulation et l'écoulement de la glace au sein du glacier. La chronologie gaz nécessite en plus l'évaluation de la température. Nous aborderons successivement ici les différentes techniques de datation de la glace, d'estimation de l'accumulation, de la température, puis la modélisation de la densification du névé nécessaire pour la chronologie gaz. Enfin nous montrerons comment il est possible à partir des signaux enregistrés dans la glace de corréler les enregistrements des carottes entre elles et avec d'autres informations paléoclimatologiques.

III.1 La datation de la glace

La glace peut être datée par cinq méthodes principales :

- par comptage des couches annuelles,

- par reconnaissance d'horizons repères datés par ailleurs,
- par corrélation à un autre enregistrement daté indépendamment,
- par calage sur les variations de l'insolation (calage orbital),
- par modélisation physique de l'écoulement du glacier et de l'accumulation.

L'application récente des méthodes inverses à cette problématique permet en outre de fournir une datation combinant toutes ou certaines de ces méthodes pour l'obtention d'une datation optimale.

III.1.1 Le comptage des couches annuelles

Le comptage des couches annuelles est une méthode utilisée sur les sites à forte accumulation, en focalisant plutôt sur la partie supérieure des carottes où l'amincissement est encore faible. Cette forte accumulation permet de discerner des cycles saisonniers dans la composition de la précipitation neigeuse et ainsi de repérer les couches annuelles et les compter. Au-delà d'une certaine profondeur, les couches annuelles deviennent trop fines (dû à l'amincissement) et ce comptage n'est plus possible. La subjectivité introduite par l'opérateur, ayant son propre critère visuel de détection d'un signal saisonnier, est prise en compte en confiant le travail à plusieurs opérateurs puis en combinant leurs résultats, ce qui permet d'obtenir un intervalle de confiance sur la chronologie.

Les variations saisonnières sont observables dans les concentrations de plusieurs substances et dans le signal des isotopes de l'eau. La meilleure précision pour le comptage des couches est obtenue par la combinaison de différents traceurs (Fuhrer et al., 1993 ; Rasmussen et al., 2006). Dans le meilleur des cas, l'incertitude est de l'ordre de 1%. Les sites de DYE 3 et de GRIP ont été datés par cette méthode avec les isotopes de l'eau, et les profils chimiques et de conductivité électrique (Hammer et al., 1986 ; Johnsen et al., 1992). Dans la portion du forage correspondant à la période glaciaire, le comptage discontinu des couches annuelles a été utilisé comme contrainte pour le modèle d'écoulement (Dansgaard et al., 1993). La datation de NGRIP a pu être étendue sur une portion importante de la dernière période glaciaire par comptage des couches annuelles (GICC05, Vinther et al., 2006 ; Rasmussen et al., 2006 ; Andersen et al., 2006 ; Svensson et al., 2006) : une approche multi paramètres était développée jusqu'à 42 ka, avec une erreur maximale de 4 à 7% à cet âge.

III.1.2 La reconnaissance d'horizons repères

Parmi les nombreux enregistrements préservés dans la glace, certains événements bien identifiés peuvent, s'ils sont datés par ailleurs, aider à établir la chronologie des carottages.

Les éruptions volcaniques repérables par certaines propriétés physiques (conductivité électrique) ou chimiques (sulfates, couches de cendres) constituent le meilleur exemple. Les éruptions récentes (typiquement le dernier millénaire) sont bien datées par les connaissances historiques. Pour les périodes plus anciennes, la datation de ces couches repose sur l'utilisation de méthodes radiochronologiques sur les laves et cendres du volcan. L'éruption la plus ancienne datée ainsi sur un forage date de 92 ± 0.9 ka (Mont Berlin), observée à Dôme C (Narcisi et al., 2005). Une autre éruption relativement bien datée par méthode Ar/Ar permettrait de contraindre la datation bien au-delà (Mont Moulton daté à 492 ± 9.6 ka ; McIntosh et Dunbar, 2004), mais elle n'a pas encore été identifiée dans la glace. Les erreurs sur ces datations sont souvent faibles en comparaison à d'autres méthodes.

Les variations du champ magnétique terrestre et de l'intensité du rayonnement cosmique pénétrant dans l'atmosphère produisent des anomalies dans la concentration du ^{10}Be dans la précipitation neigeuse. Cet isotope cosmogénique enregistré dans la glace montre notamment deux événements particuliers, utilisés comme marqueur d'âge absolu pour dater un forage. Le premier est l'événement de Laschamp (~ 41 ka, Yiou et al., 1997) qui montre une structure en double pic, le deuxième est l'inversion magnétique de Brunhes-Matuyama (~ 780 ka, Raisbeck et al., 2006) qui a validé la datation glaciologique du fond du forage de Dôme C.

III.1.3 Corrélation avec un autre enregistrement daté

Le calage « pic à pic » d'enregistrements climatiques supposés être concomitants constitue une méthode classique de datation dans le domaine océanique par exemple. Cette méthode peut être appliquée entre les enregistrements de température de surface de l'océan et ceux des isotopes de l'eau dans les calottes polaires. Elle est utilisée aussi entre les carottes de glace, si par exemple l'une d'elles est précisément datée par le biais du comptage des couches annuelles, servant alors de référence pour les autres carottes (ex. North GRIP avec sa datation GICC05).

Dans le domaine continental, les datations obtenues par dendrochronologie (cernes d'arbres, ^{14}C ou ^{10}Be) ou sur les spéléothèmes (U/Th) sont souvent utilisées comme calage car présentant une excellente précision. C'est le cas pour la dernière datation d'EDC (EDC3,

Parrenin et al., 2007). Les spéléothèmes ont l'avantage d'enregistrer la variabilité climatique rapide de la dernière période glaciaire, représentant alors un outil très précis de corrélation. La limite de cette méthode tient au postulat que les événements climatiques observés dans les spéléothèmes et dans les carottes de glace sont synchrones. Or le transfert d'un signal climatique de surface dans un dépôt calcitique n'est pas trivial. Et des décalages temporels entre régions continentales et régions polaires durant les événements rapides sont aussi plausibles. L'enregistrement continental de Devil's Hole par exemple a été utilisé pour dater indépendamment la carotte de Vostok (Landwehr et al., 2001), mais cette datation produit des incohérences sur certaines périodes. La raison tient probablement au fait que le signal de Devil's Hole répond plutôt à des effets climatiques locaux.

III.1.4 La datation par calage orbital

Les paramètres orbitaux contrôlant la quantité d'énergie reçue à la surface de la Terre sont marqués dans la plupart des données climatiques. On peut alors corréler directement ces enregistrements avec une courbe d'insolation calculée par mécanique céleste (Laskar et al., 2004). Si les fréquences orbitales sont bien présentes dans le signal, la datation peut se faire tout au long du forage avec une précision constante. Mais la méthode suppose alors une relation de phase constante entre les variations d'insolation et le changement climatique enregistré dans l'archive. Or cette relation de phase est susceptible de changer au cours du temps. Dans le domaine marin, les carottes marines sont souvent datées par calage orbital (« orbital tuning » en anglais). Le forage de Vostok a également été daté par calage sur la chronologie SPECMAP, elle-même obtenue par calage orbital (Martinson et al., 1987).

Dans la glace, les signaux reliés le plus directement aux variations de l'insolation sont :

- la teneur en air,
- le rapport O_2/N_2 ,
- le $\delta^{18}O_{atm.}$

- 1) La teneur en air apparaît être un proxy de l'insolation locale à la surface de la calotte de glace (Raynaud et al., 2007). A partir du forage EDC, sur les derniers 440 ka, une forte corrélation est observée entre les changements d'insolation intégrés sur la période estivale et la teneur en air. Une corrélation similaire semble se dessiner à partir des mesures de teneur en air de Vostok jusqu'à 200 ka

(Martinerie et al., 1994) et de Dôme F jusqu'à 340 ka (Kawamura, 2000). Même si les causes exactes du lien entre insolation et teneur en air restent à déterminer (rôle probable des gradients de température en surface, affectant la taille des grains et la porosité de la neige), cette méthode présente l'avantage d'un lien direct, sans déphasage, aux variations d'insolation, et donc d'un calage direct au forçage orbital.

- 2) Le rapport O_2/N_2 enregistré dans les bulles d'air de la glace représente un autre proxy de l'insolation locale d'été, d'après les observations conduites sur le forage de Vostok (Bender et al., 2002) et de Dôme F (Kawamura et al., 2007). Le phénomène serait lié là encore à l'influence de l'insolation locale sur le métamorphisme de la neige, influence transmise par un mécanisme encore inconnu à travers la colonne de névé et affectant le fractionnement du rapport O_2/N_2 pendant la fermeture des pores.
- 3) Le $\delta^{18}O_{atm}$ montre un fort lien avec l'insolation d'été de l'Hémisphère Nord. Son analyse spectrale dans les enregistrements de Vostok, EDC ou Dôme Fuji montre une très forte composante de précession. Les profils de $\delta^{18}O_{atm}$ ont donc été corrélés au signal orbital, en supposant un décalage constant produit par le cycle de l'oxygène via la biosphère terrestre et océanique, pour aboutir à une datation indépendante des modèles d'écoulement. L'application de cette méthode a notamment permis de ré-évaluer la fonction d'amincissement du forage EDC pour l'intervalle de MIS 11 à MIS 20 (Dreyfus et al., 2007). Bender et al. (2002) avaient utilisé cette méthode sur le site de GISP2 pour montrer qu'elle aboutissait à un très bon accord avec une datation par comptage des couches.

III.1.5 La datation par modélisation physique de l'écoulement du glacier et de l'accumulation

La glace présente l'énorme avantage, par rapport à d'autres archives, de pouvoir être datée par le biais de modèles physiques prenant en compte les variations du taux d'accumulation et l'écoulement de la glace. La modélisation de l'accumulation se fait via l'estimation des températures, elles-mêmes issues de la relation isotopes de l'eau / température. La modélisation de l'écoulement et de l'amincissement des couches de glace est conduite à partir des équations de la mécanique. Les principes physiques et mathématiques sont détaillés dans Parrenin et al. (2007a).

1) Le modèle d'écoulement de la glace.

La glace est un solide au comportement viscoplastique dont on peut déterminer expérimentalement et théoriquement la relation entre contrainte et déformation. On peut ainsi simuler la trajectoire suivie par une particule de glace au sein du glacier et au cours du temps, pour aboutir à une chronologie. La modélisation du comportement de la glace au sein d'un inlandsis requiert non seulement une bonne connaissance des propriétés viscoplastiques du matériau, mais aussi des conditions aux limites de la calotte. Malheureusement, ces conditions aux limites et ces propriétés sont encore entachées de larges incertitudes. La topographie du socle rocheux notamment n'est pas connue à très bonne résolution, et les conditions à la surface (température, précipitation) sont déduites indirectement pour le passé. Les incertitudes valent aussi pour les paramètres déterminant les propriétés du matériau, comme la conductivité thermique contrôlant la diffusion de la température dans la glace, l'orientation des cristaux, le taux d'impuretés, ou encore les lois de comportement pour le glissement basal (mauvaise connaissance de la texture et de la composition du socle, présence ou non d'un film liquide, etc.). Ces paramètres sont souvent approximés ou forcés dans les modèles.

Les modèles mécaniques utilisés pour ces études sont des modèles cinématiques simples avec une géométrie prescrite (altitude de surface et du fond rocheux, divergence latérale du flux) et des profils de vitesse imposés.

Des travaux récents sur la distribution des orientations cristallographiques (la fabrique) le long des carottes de glace ont mis en relief la nécessité que l'évolution de cette fabrique soit prise en compte dans la modélisation de l'écoulement des calottes. A Dôme C par exemple, on observe une augmentation de la fabrique pendant la terminaison II autour de 1750 m de profondeur (Durand et al., 2007), suggérant l'existence d'un cisaillement horizontal pouvant expliquer les différences de datation entre EDC et Dôme F sur cette période (Parrenin et al., 2007).

2) Le modèle d'accumulation

L'accumulation est déduite de sa relation avec la pression de vapeur saturante à la température de formation des précipitations, elle-même déduite des isotopes de l'eau (section III.3).

3) Lien entre accumulation et écoulement

L'épaisseur d'une couche annuelle $\lambda(z)$ au sein du glacier dépend de son épaisseur initiale à la surface ($\lambda_0(z)$, exprimé en équivalent glace) au site de dépôt et de l'amincissement de cette couche ($A_m(z)$) au cours de son parcours depuis la surface jusqu'à la profondeur où elle se trouve dans le forage, selon l'équation :

$$\lambda(z) = \lambda_0(z) A_m(z) \quad (1)$$

Les deux paramètres d'accumulation et d'amincissement sont indépendants au premier ordre. Mais au deuxième ordre l'accumulation influence l'écoulement de la glace et donc l'amincissement. Réciproquement, pour évaluer l'épaisseur initiale d'une couche de glace, il faut connaître son origine spatiale et donc l'écoulement subi par cette couche. C'est pourquoi il est plus facile de modéliser l'écoulement sur un dôme où la composante horizontale est nulle, que le long d'une ligne d'écoulement comme à Vostok ou à EDML.

III.1.6 Datation par méthode inverse

Les conditions aux limites étant souvent mal contraintes pour le modèle d'écoulement, celui-ci intègre des marqueurs d'âge indépendants qui permettent de restreindre le champ des possibles pour ces conditions aux limites, par le biais d'une méthode inverse.

Le principe est d'utiliser l'ensemble des informations chronologiques obtenues par des méthodes indépendantes afin d'optimiser la datation glaciologique. Cette méthode a été appliquée à Vostok (Parrenin et al., 2001), Dôme C et Dôme F (Parrenin et al., 2007 ; Parrenin et al., 2007a ; EPICA c.m., 2004). La méthode inverse fournit également un intervalle de confiance de la chronologie obtenue, fonction de l'intervalle de confiance des informations chronologiques utilisées. Pour EDC, l'intervalle de confiance est d'environ 1 ka à 41 ka et de 6 ka à 800 ka (Parrenin et al., 2007).

Conclusions

La datation par comptage des couches (Andersen et al., 2006) demeure la méthode de datation la plus précise quand elle est possible (taux d'accumulation important). La modélisation de l'écoulement est une méthode indépendante de marqueurs stratigraphiques ou des paramètres orbitaux, mais sa précision dépend fortement des conditions aux limites du modèle.

Les chronologies basées sur un calage orbital présentent des incertitudes à peu près constantes sur toute la durée d'un enregistrement, ne dépassent pas quelques milliers d'années. Mais

cette méthode n'offre pas de bonne précision pour la durée des événements ; par ailleurs elle dépend complètement des hypothèses faites sur la relation de phase entre le proxy d'insolation dans la glace et les variations d'insolation elles-même.

La méthode inverse appliquée au modèle d'écoulement permet de contraindre de manière plus réaliste la durée des événements et la chronologie absolue, car elle combine à la fois les lois de comportement de la glace via le modèle physique d'écoulement de la glace et les contraintes stratigraphiques obtenues par ailleurs. Sa précision dépend des estimations :

- des variations passées de température,
- des taux d'accumulation passés,
- de la fonte et du glissement à la base de la calotte.

Cette méthode de datation apparaît la meilleure à ce jour, pour établir une relation profondeur/âge fiable tout au long d'un forage. L'incertitude associée représente moins de 1% pour la datation absolue du fond du forage EDC, et de l'ordre de 20% pour la durée des événements.

En appliquant cette méthode inverse sur différents sites simultanément, on espère à l'avenir obtenir une échelle d'âge commune et optimale pour différentes carottes de glace, sur un modèle similaire au travail conduit dans le domaine marin (Lisiecki et Raymo, 2005).

D'autres progrès sont attendus via une meilleure précision des marqueurs d'âge, la prise en compte de la fabrique dans le modèle d'écoulement, une meilleure cartographie du socle rocheux en Antarctique, mais aussi par une meilleure compréhension des mécanismes liant l'insolation locale et les proxies tels que la teneur en air et le rapport O_2/N_2 .

III.2 Evaluation de l'accumulation passée

L'estimation du taux d'accumulation dans le passé est un des talons d'Achille de la paléoclimatologie à partir des carottes de glace. Ce taux dépend des changements de circulation atmosphérique, de la topographie locale, de la température, mais aussi de l'action du vent redistribuant les précipitations en surface. Son estimation est basée soit sur la relation empirique actuelle entre les températures locales et les précipitations, soit sur des données radar, soit par des traceurs.

III.2.1 Modélisation des précipitations en fonction de la température

Les précipitations en Antarctique sont principalement gouvernées par la température moyenne au sommet de la couche d'inversion, là où a lieu la condensation. En effet, le taux de précipitation (ou accumulation) est proportionnel à la quantité de vapeur d'eau que peut contenir une masse d'air (pression de vapeur saturante) au dessus de la couche d'inversion. L'accumulation peut être déduite de l'équation suivante (Ritz, 1992) :

$$A = A^0 \frac{f(T_I)}{f(T_I^0)} \left[1 + \beta(T_I - T_I^0) \right] \quad (2)$$

où A est l'accumulation déduite de la température d'inversion T_I considérée, A^0 est l'accumulation à la température de référence T_I^0 , β est une constante, et $f(T_I)$ est donnée par :

$$f(T_I) = \frac{d}{dT} \left(\frac{P_s(T)}{T} \right) \quad (3)$$

où $P_s(T)$ est la pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Pour le passé, la température au-dessus de la couche d'inversion est déduite des isotopes de l'eau (section III.3)

III.2.2 Accumulation par profil radar

Grâce aux progrès techniques, on peut tenter désormais de déduire le taux d'accumulation à partir des données radar (Eisen et al., 2005 ; Richardson et al., 1997) ou satellitaires. Le radar montre des zones de réflexion correspondant aux couches isochrones formées par des couches de densité différentes, des couches acides dues aux éruptions volcaniques ou des changements dans la fabrication du cristal de glace. Si ces horizons sont datés et si le profil de densité est connu, le taux d'accumulation peut alors être estimé. Cette dernière méthode ne permet pas toutefois de remonter loin dans le temps.

III.2.3 Utilisation de traceurs

Au Groenland et pour certains sites côtiers antarctiques, le taux d'accumulation peut être reconstruit par l'identification de couches annuelles, visuellement ou par un profil diélectrique (Alley et al., 1993 ; Hofstede et al., 2004). Plus spécifiquement on peut aussi s'appuyer sur une espèce chimique présentant un flux constant à la surface de la calotte de glace. Dans ce

cas, sa concentration est alors égale à l'inverse de l'accumulation multiplié par le flux du composé au sommet de la calotte.

III.2.3.1. Les isotopes cosmogéniques

Les isotopes cosmogéniques comprennent notamment le ^{10}Be et le ^{36}Cl . Leur flux au deuxième ordre dépend de l'intensité du rayonnement cosmique, lui-même fonction de l'intensité du champ magnétique terrestre et des vents solaires.

L'accumulation de ^{10}Be au sommet de la calotte se produit par dépôt sec et par dépôt humide. Le dépôt humide dépend du taux de précipitation locale alors que le dépôt sec dépend uniquement de la production de ^{10}Be au sommet de la haute atmosphère.

En supposant que le dépôt humide de ^{10}Be sur la calotte est minoritaire pour des sites à faible accumulation et que le flux lié au dépôt sec est constant, on peut utiliser l'inverse de la concentration du ^{10}Be comme indicateur des variations d'accumulation. Cette idée avait été développée à GRIP (Finkel and Nishiizumi, 1997 ; Wagner et al., 2001) et à Vostok (Raisbeck et al., 1987), montrant parfois des variations du taux d'accumulation différentes de celles déduites des isotopes de l'eau.

Malheureusement, les incertitudes entourant les variations du flux de ces isotopes cosmogéniques et les parts relatives du dépôt sec et du dépôt humide limite pour le moment l'utilisation de ce traceur pour reconstruire l'accumulation au cours du temps (G. Raisbeck, comm. personnelle).

III.2.3.2. Les composés chimiques

Plusieurs espèces chimiques enregistrées dans la glace sont susceptibles de présenter un flux constant au cours du temps. Certains de ces composés (comme le nitrate, le chlore ou l'acide méthane-sulfonique MSA) sont ré-émis depuis le manteau neigeux sur les sites à faible accumulation, les rendant inutilisables pour une telle application.

Le sulfate non marin semblerait être un proxy intéressant. Le sulfate atteignant le plateau antarctique est composé à la fois des embruns marins et de la contribution autre que le sel de mer, provenant soit des volcans, soit de la production biogénique (production de sulfures de diméthyle (DMS) par des bactéries marines). La contribution qui nous intéresse est celle qui provient de la production biogénique, c'est-à-dire le nssSO_4^{2-} . Il semblerait que ce composé présente un flux constant à EDC sur l'ensemble de l'enregistrement (Wolff et al., 2006) dans

une marge de $\pm 20\%$. Toutefois en Antarctique, seul EDC suggère un flux constant pour ce composé.

III.3 Evaluation de la température

Dans les modèles glaciologiques de datation, deux températures sont nécessaires :

- la température au-dessus de la couche d'inversion, zone où les précipitations se forment et qui sera utilisée pour estimer l'accumulation,
- la température de surface qui sera utilisée dans le modèle de densification du névé pour estimer la vitesse de densification.

III.3.1 Evaluation de la température au-dessus de la couche d'inversion

En Antarctique, il existe une couche d'inversion des températures d'une épaisseur de 500 m environ au-dessus de la surface de la calotte. Elle correspond à une croissance de la température avec l'altitude sur cette épaisseur. Par exemple à Vostok la température au niveau du sol est de -55°C et de -39°C au sommet de la couche d'inversion (Ritz, 1992).

Une relation empirique entre les moyennes annuelles de température d'inversion (T_i) et de température de surface de l'air (T_s) a été obtenue à partir de la compilation de mesures faites pour différentes stations du continent Antarctique (Connolley et al., 1996) :

$$T_i = 0.63T_s - 2.1 \quad (\text{si } T_i \text{ et } T_s \text{ en } ^{\circ}\text{C}) \quad (4)$$

$$T_i = 0.63T_s + 99 \quad (\text{si } T_i \text{ et } T_s \text{ en } ^{\circ}\text{K}) \quad (5)$$

III.3.2 Evaluation de la température à la surface de la calotte

La température de surface utilisée dans les modèles de densification du névé correspond à la moyenne annuelle de la température à quelques mètres en dessous de la surface (10-20 m de profondeur). Elle peut être déduite de trois outils :

- 1) la composition isotopique de la glace du forage (thermomètre isotopique) ;
- 2) la mesure de température dans le trou de forage ;
- 3) la composition isotopique des gaz permanents extraits des bulles de gaz.

III.3.2.1 Le thermomètre isotopique

Une corrélation forte entre la température du site (température de surface) et la composition isotopique des précipitations a pu être établie au cours de différentes traversées du Groenland et de l'Antarctique. C'est ce que l'on appelle le thermomètre isotopique.

Nous allons passer en revue ici les bases physiques de cette relation empirique, la définition du thermomètre isotopique pour les sites groenlandais et antarctiques, les modèles qui ont servi à étayer ces hypothèses et finalement la reconstruction des températures pour le passé.

1) Les isotopes stables de l'eau

La molécule d'eau est constituée de 2 atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, éléments qui possèdent à l'état naturel 5 isotopes stables. Quand on étudie les fractionnements liés aux changements de phase de l'eau, à ce jour on utilise les rapports isotopiques D/H (teneur en deutérium) et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (teneur en oxygène 18).

La composition isotopique des précipitations en région polaire s'acquiert dans les zones d'évaporation et lors du transport. 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. 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. La masse d'air est progressivement appauvrie en isotopes lourds lors des condensations successives (Figure 1). Par conséquent, les précipitations formées vers les hautes latitudes auront une composition isotopique de plus en plus négative (effet de distillation). 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)).

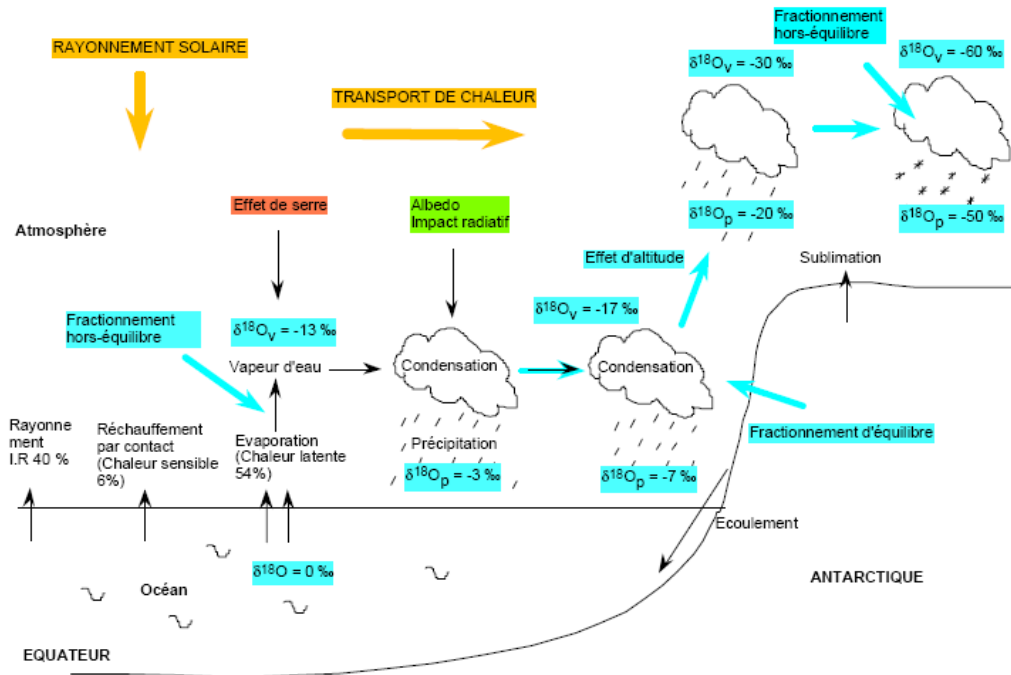


Figure 1 : Fractionnements isotopiques associés au cycle de l'eau (Vimeux et al., 1999)

L'effet cinétique, ou hors équilibre, se superpose à l'effet de fractionnement à l'équilibre décrit dans le paragraphe précédent. Il s'exprime comme le résidu dans la relation linéaire reliant les compositions isotopiques δD et $\delta^{18}O$ (droite des eaux météoriques). Il résulte en un excès en deutérium (Dansgaard et al., 1964) :

$$\delta = \delta D - 8 \delta^{18}O \quad (6)$$

C'est un paramètre intéressant pour définir la température et l'humidité de la source des précipitations enregistrées sur les sites et il a été utilisé dans de nombreuses études en Antarctique (Vimeux et al., 2001 ; Vimeux et al., 2002 ; Stenni et al., 2003). Au Groenland, l'utilisation de ce proxy a permis d'étudier les variations régionales des sources actuelles pour deux sites très proches : GRIP et North GRIP (Masson et al., 2005).

2) Principes du thermomètre isotopique, utilisation pour le passé et le présent

Lors de traversées sur l'axe Dumont d'Urville-Dôme C, Lorius et Merlivat (1977) ont montré que la composition isotopique de la neige fraîchement tombée en Antarctique était linéairement corrélée à la température au moment de la précipitation. Suivant les travaux pionniers de Willi Dansgaard, Jonhsen et al., (1989) ont produit des mesures similaires au Groenland et montré l'existence aussi d'une relation linéaire (Figure 2). De ces travaux résulte une relation empirique valable pour les périodes récentes et variant selon la zone

géographique considérée ; La pente de cette relation utilisée en Antarctique vaut $6.04\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ (pour le rapport D/H) ; celle du Groenland vaut $0.67\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ (pour le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

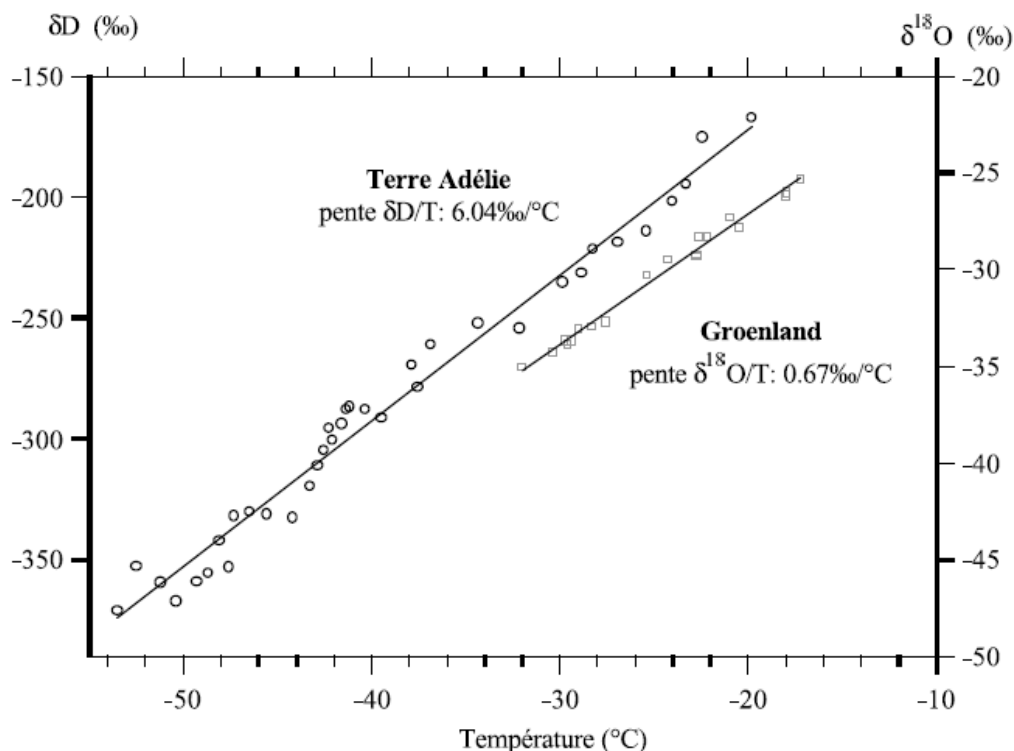


Figure 2 : Relation entre la composition moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ et δD de la précipitation, et la température moyenne du site au Groenland (Johnsen et al., 1989) et en Antarctique (Terre Adélie) (Lorius et Merlivat, 1977). (Tiré de Jouzel et al., 1994)

Cette méthode classique de déduction de la température à partir des profils isotopiques, dite méthode des analogues actuels, est couramment utilisée en paléoclimatologie en supposant que ces pentes demeurent constantes au cours du temps (relation spatiale équivalente à la relation temporelle).

Cette hypothèse est étayée par des modèles isotopiques simples dits modèles de Rayleigh (Dansgaard, 1964). Pour le passé, ces modèles suggèrent que le principe d'une pente constante isotope/température au cours du temps est valable pour l'Antarctique (Delaygue et al., 2000 ; Krinner, 1997). En revanche au Groenland, la relation temporelle est très différente de la relation spatiale. Ceci résulterait essentiellement d'un biais saisonnier. En effet, la composition isotopique de la glace enregistre une température au moment de la précipitation, qui diffère d'une température moyenne. Si les précipitations ont plutôt lieu en hiver comme c'est le cas dans l'Hémisphère Nord, elle reflètera davantage la température hivernale. Un changement dans la saisonnalité des précipitations entre périodes glaciaires et interglaciaires

peut donc modifier la relation temporelle isotope-température moyenne de la glace. L'évolution de la température de surface des océans, de l'extension de la glace de mer, ou encore de la circulation atmosphérique sont autant de mécanismes susceptibles d'affecter cette distribution saisonnière de la précipitation. Cette source d'erreur impliquerait environ 10 à 30% d'incertitude sur la pente spatiale pour l'Antarctique (Krinner, 1997). Par contre au Groenland, la pente serait ainsi sous-estimée d'un facteur deux (Cuffey et al., 1995 ; Dahl-Jensen et al., 1998).

La composition isotopique de la précipitation doit aussi être corrigée de l'évolution de celle de la source océanique. En effet, lors des périodes glaciaires, l'océan est enrichi en isotopes lourds de l'hydrogène et de l'oxygène par rapport aux périodes interglaciaires, liés à la formation des calottes de glace appauvries en isotopes lourds. Cette correction s'effectue à partir des mesures du rapport isotopique de l'oxygène dans les foraminifères benthiques, enregistré dans les sédiments marins (Bintanja et al., 2005).

III.3.2.2 Inversion du profil de température dans les puits de forage

Cuffey et al. (1994) et Johnsen et al. (1995) ont proposé une nouvelle méthode de reconstruction des paléotempératures à partir des profils de températures mesurés dans les trous de forage.

Les variations de température en surface se propagent et sont atténuées au sein de la calotte de glace, par diffusion thermique. Un modèle de diffusion de la chaleur permet de déduire des scénarios d'évolution de la température de surface, à partir du profil de température mesuré dans le puits de forage, et en émettant des hypothèses sur les conditions à la base de la calotte (fusion, flux géothermique) et sur le profil de vitesse.

Cette méthode appliquée au Groenland permet de déduire une amplitude de variation des températures entre le DMG et le début de l'Holocène beaucoup plus importante que ne l'indique l'interprétation classique isotopique. Ainsi la différence de température estimée entre le DMG et l'Holocène passe-t-elle de 10°C (méthode classique) à 20°C (inversion du profil de température dans le puits de forage) pour les forages de GRIP et GISP2 (Johnsen et al., 1995 ; Cuffey et al., 1995). Ceci reflète l'effet de saisonnalité des précipitations mentionné auparavant. Le lissage du signal de température de surface par la diffusion dans la

glace ne permet pas d'utiliser cette méthode pour des variations rapides telles que les événements de DO (Landais et al., 2004).

En Antarctique, peu de profils de températures dans les trous de forages sont disponibles actuellement. Sur des sites à faible accumulation comme Vostok, l'advection du froid en profondeur par l'accumulation de nouvelle neige est réduite par rapport au Groenland par exemple, le signal de changement de température en surface est donc largement atténué en profondeur (Rommelaere, 1997).

III.3.2.3 Composition isotopique de l'air

Les variations de la composition isotopique de l'azote et de l'argon des bulles de gaz peuvent renseigner sur les variations de température du passé par le biais du fractionnement thermique (section II.2.1.2). Ce principe a été utilisé principalement au Groenland pour évaluer l'amplitude du changement de température lors des variations rapides comme les événements de Dansgaard-Oeschger (DO) (Severinghaus et al., 1998 ; Huber et al., 2006) avec des amplitudes importantes pouvant atteindre 16°C (Landais et al., 2004). Cet outil a permis de confirmer que les variations de températures estimées grâce au thermomètre isotopique étaient sous-estimées d'un facteur 2 au Groenland (Severinghaus et Brook, 1999). En Antarctique, les changements de température en surface étant moins rapides et moins amples, le fractionnement thermique est difficile à détecter.

En résumé, l'estimation du taux d'accumulation et de la température, qui seront utilisés comme paramètres climatiques dans le modèle de densification et appliqués en Antarctique, peuvent être déduits du contenu en isotopes de la glace par le biais des équations suivantes :

$$T = T^0 + \alpha \Delta \delta D_{corr} \quad (7)$$

$$A = A^0 \exp(\beta \Delta \delta D_{smo}) \quad (8)$$

où A^0 et T^0 sont les taux d'accumulation et de température pour le présent. $\Delta \delta D_{corr}$ correspond à la valeur actuelle isotopique corrigée de l'effet source (-396.5‰ ; Parrenin et al., 2007a). Ce dernier est déterminé par une reconstruction isotopique des foraminifères benthiques (Bintanja et al., 2005). $\Delta \delta D_{smo}$ est une moyenne sur 50 ans de $\Delta \delta D_{corr}$ (pour enlever le bruit qui ne serait pas lié aux variations de l'accumulation ; Parrenin et al., 2007a). α représente la

pende spatiale du thermomètre isotopique actuelle et β est lié à l'amplitude du changement glaciaire-interglaciaire du taux d'accumulation.

III.4 La datation du gaz

La modélisation du névé polaire est essentielle pour estimer les variations de la profondeur de fermeture des pores en relation avec les paramètres climatiques du passé (température, taux d'accumulation). Pour comparer l'information contenue dans la glace à celle contenue dans l'air, il est nécessaire de contraindre les conditions de transformation de la neige en glace. Il est donc nécessaire de connaître :

1° l'âge du gaz dans le névé

L'estimation se fait via les mesures d'air dans le névé et le modèle de diffusion des gaz pour les névés actuels (Landais, 2004 ; Arnaud et al., 2000). Chaque espèce gazeuse à l'intérieur de la colonne d'air diffusive présente une distribution en âge caractéristique, dépendant du coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'air et de la porosité du névé (Schwander et al., 1989). L'âge de l'air au fond de la colonne diffusive sera quelques décennies plus grand qu'en surface (Schwander et al., 1993).

2° l'âge de la glace lors de la fermeture des pores, calculé selon les différentes méthodes explicitées en section III.1.

3° la densité à la fermeture des pores

La densité à la fermeture des pores peut se calculer à partir de la porosité fermée (Schwander et al., 1993) ou à partir de la teneur en air (Martinerie et al., 1992). La porosité fermée est mesurée sur le terrain pour les névés actuels mais très peu de mesures ont été faites jusqu'à aujourd'hui. Par comparaison avec les mesures de teneur en air (Goujon et al., 2003), la zone non diffusive est déterminée de façon empirique comme étant l'intervalle comprenant entre 21% et 37% de porosité fermée par rapport à la porosité totale. La teneur en air peut être estimée par sa relation empirique avec la température pour les sites antarctiques (Martinerie et al., 1992).

4° la profondeur de la fermeture des pores

Elle est déduite du modèle de densification ou des mesures des isotopes de l'azote (section II.2.2). Dans le deuxième cas, on accède à la profondeur du sommet de la zone non diffusive (LID ou Lock In Depth) et non à la profondeur de la fermeture totale des pores.

Nous allons aborder par la suite les différents modèles de densification utilisés, leur validation pour les conditions actuelles (température, densité, teneur en air, $\delta^{15}\text{N}$) et leur utilisation dans le passé.

III.4.1. Les modèles de densification

Les modèles actuels ont été développés de manière à reproduire les âges du gaz et les profils de densité des névés observés aujourd'hui sur les principaux sites de forages (Vostok, GRIP, GISP2, Law Dôme).

En 1980, le premier modèle développé par Herron et Langway (1980) relie de façon empirique la vitesse de densification à la densité de surface, à la température et à l'accumulation. C'est un modèle statique qui peut être appliqué à des périodes climatiques stables mais ne permet pas de simuler la densification lors des variations climatiques rapides.

En 1987, Pimienta développe un modèle (Pimienta, 1987) repris par Barnola et al. (1991) permettant des simulations transitoires intégrant ainsi la réponse aux variations climatiques. En plus d'une version dynamique du modèle, Pimienta et Barnola 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).

En 1997, Schwander et al. (1997) modifient le modèle de densification de Barnola et al. (1991), en incorporant la diffusion de la chaleur à travers le névé, fonction des variations de température en surface et du flux géothermique basal. Ils l'appliquent sur le site groenlandais de Summit pour simuler la densification durant les variations abruptes de température.

En 2000, Arnaud et al. (2000) font encore évoluer le modèle de Pimienta et Barnola en incluant des processus physiques de frittage déduits de l'étude de matériaux tels que les

céramiques ou les métaux. La densification est décrite comme un glissement aux joints de grain dans un premier temps et une déformation plastique de matériel poreux dans un deuxième temps. L'application de ce modèle se limite à des névés formés dans des conditions où la température de surface reste constante.

En 2003, Goujon et al. (2003) améliorent le modèle physique de densification de Arnaud et al. (2000) en incluant une version simplifiée de la diffusion de la chaleur proposée par Ritz et al. (1992). La principale différence entre les modèles de densification de Goujon et al. (2003) et Schwander et al. (1997) tient à la physique utilisée : lois empiriques dans le deuxième cas, lois de densification des céramiques dans le premier cas. Le modèle de Goujon et al. (2003) aboutit à des profondeurs de fermeture des pores moins importantes en période glaciaire que le modèle de Schwander et al. (1997). Il a été validé pour les conditions actuelles pour deux sites très différents : Vostok et GISP 2 (Goujon et al., 2003).

En 2007, Salamatin et al. (2007) ont utilisé les paramétrisations d'Arnaud et al. (2000) mais en calculant simultanément la densification par glissement des joints de grains et celle par déformation plastique.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé exclusivement le modèle couplé de Goujon et al. (2003). Ce modèle est validé pour des conditions de température allant de -55°C à -20°C et un taux d'accumulation entre 2.4 et 150 cm glace eq/an pour les sites antarctiques et groenlandais (Figure 3), avec une incertitude finale sur le delta âge et le delta profondeur de 10% (Landais et al., 2006). Cette incertitude est déduite de la comparaison des estimations de COD par les mesures de fractionnement isotopique et par la modélisation (Landais et al., 2006).

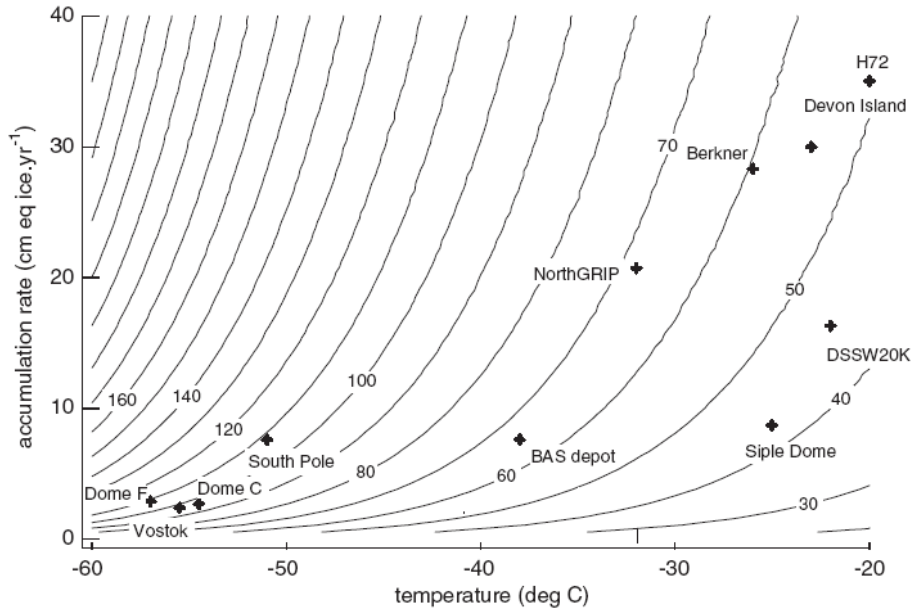


Figure 3 : COD en fonction du taux d'accumulation et de la température, calculée avec le modèle de densification d'Arnaud et al., 2000 pour différents sites polaires (Source : Landais et al., 2006)

Les équations de densification et de diffusion de la chaleur sont résolues en parallèle. La diffusion de la chaleur résulte à la fois de la diffusion et de l'advection. Le terme de diffusion dépend de la température et de la densité du névé alors que le terme d'advection dépend de l'accumulation, de la température et de la densité.

III.4.2 Validation du modèle pour le présent à Dôme C

Dans cette section, nous évaluons la capacité du modèle de densification de Goujon et al. (2003) à reproduire les mesures actuelles de terrain à Dôme C concernant la densité, le profil de température dans le névé, la teneur en air et le fractionnement des isotopes de l'azote.

III.4.2.1 Validation des températures

Le modèle permet de reconstruire le profil de température dans le trou de forage en prenant en entrée du modèle l'historique de température de surface déduit du thermomètre isotopique, la conductivité thermique du névé et de la glace, et le flux géothermique. Ce dernier est assez bien connu à Dôme C, avec une température basale de l'ordre de -2.7°C (Lefebvre, comm. personnelle), de même que la conductivité thermique du névé et de la glace. Les différences observées entre les températures modélisées et mesurées (pour le névé ; R. Mulvaney, comm. personnelle ; pour la glace ; E. Lefebvre, comm. personnelle) résultent essentiellement des

incertitudes sur l'évolution de la température de surface via le thermomètre isotopique et sa relation spatiale.

Dans la Figure 4, en utilisant le thermomètre isotopique à partir du scénario officiel EDC3 (Parrenin et al., 2007), nous constatons une différence significative entre profil mesuré et profil modélisé, de l'ordre de 1.5°C sur toute la profondeur du forage. Pour comparaison, Goujon et al. (2003) avaient observé pour les sites de Vostok et GISP2 des différences maximales de l'ordre de 0.6°C à 0.8°C.

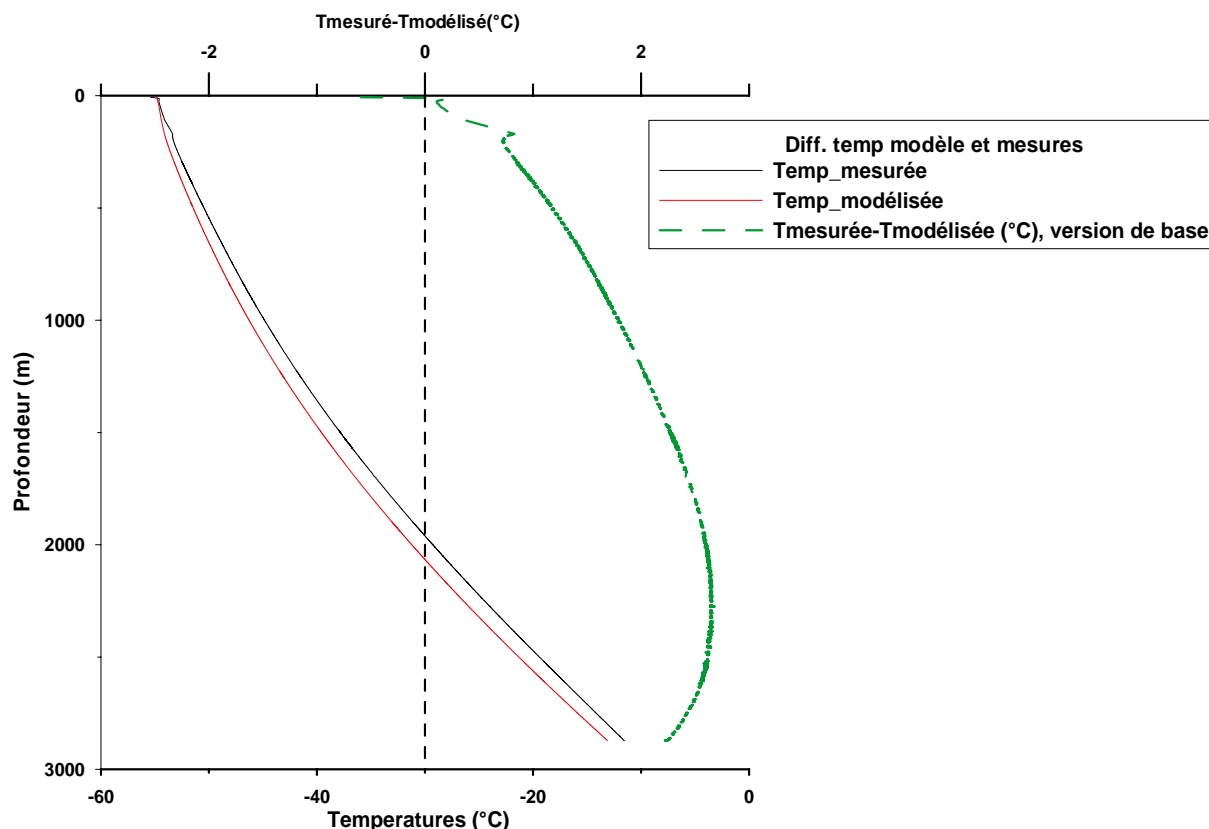


Figure 4 : Profil de températures modélisées (rouge) et mesurées (noire ; R. Mulvaney et E. Lefebvre, comm. personnelle) le long du forage de Dôme C. La différence entre les températures modélisées et mesurées est indiquée en vert, avec une valeur moyenne de 1.5°C

Nous avons conduit des tests de sensibilité pour tenter de réduire le désaccord entre les profils mesurés et modélisés :

- en modifiant la température moyenne de surface de $\pm 1^\circ\text{C}$ autour de la valeur officielle, considérée à -54.8°C (J.M. Barnola, comm. personnelle) ;
- en modifiant l'amplitude de variation des températures entre les périodes glaciaires et interglaciaires, définie par le paramètre β (cf III.3 équation 8).

La première modification a des implications non négligeables pour l'ensemble du profil de température tant au niveau du névé que dans la glace (Figure 5, 6 et Tableau 1). En

augmentant la température de 1°C, nous obtenons un meilleur accord. Réduire l'amplitude du changement de température entre les époques glaciaires et interglaciaires réconcilie aussi les deux profils. Avec une température de surface de -54.4°C et une diminution du gradient de température glaciaire-interglaciaire de 15% (valeurs optimisées après de multiples tests), nous obtenons le meilleur accord tout au long du profil mesuré, aboutissant en particulier à une différence entre modèle et mesures inférieures à 0.2°C pour le névé, gage d'une bonne validation du modèle pour EDC.

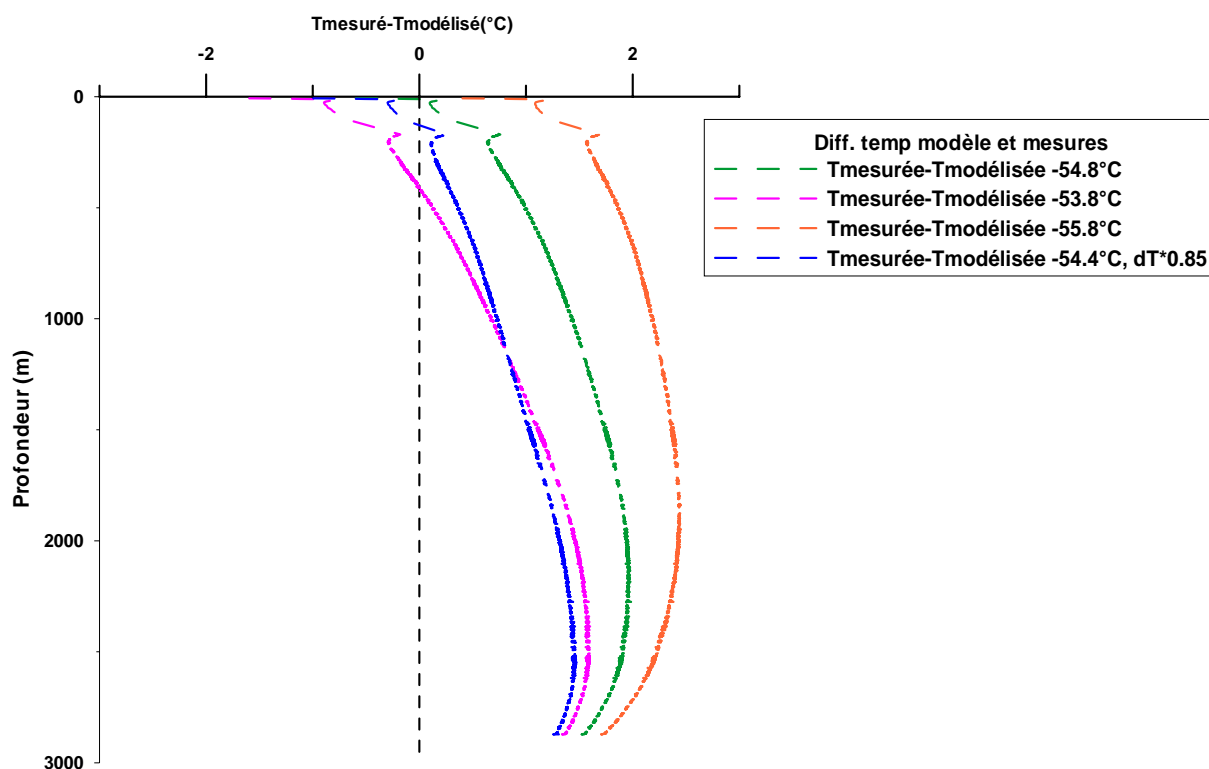


Figure 5 : Différences entre la température modélisée et mesurée, en fonction de différentes températures de surface.

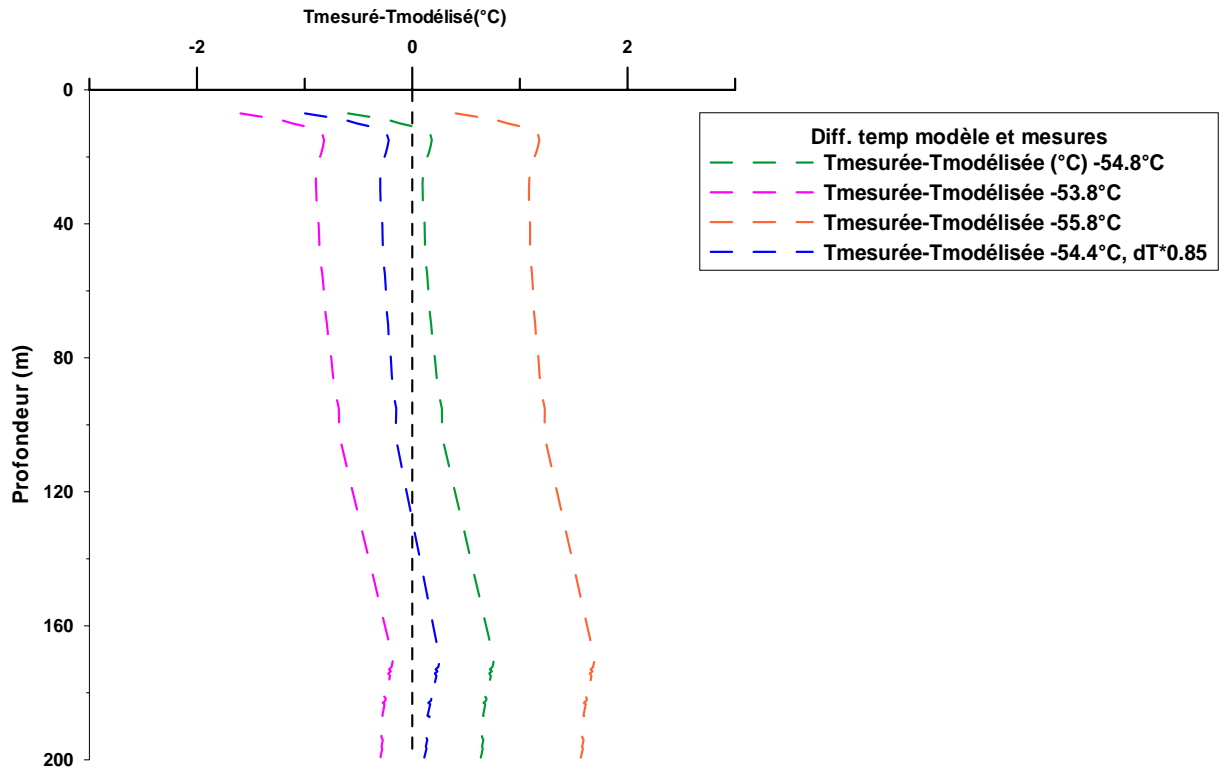


Figure 6 : Idem Figure 5, mais avec zoom sur le névé et la partie supérieure de la glace.

Une variation de 1°C de la température de surface modifie aussi le delta âge et la profondeur de fermeture des pores simulées pour l'actuel et le DMG. La profondeur du close off est modifiée de 2 à 3 m (dans les 10% de marges d'incertitude du modèle). Quant au delta âge, pour le DMG il est modifié de 2.8 %, considéré comme négligeable.

Températures de surface (°C)	-53.8	-54.8	-55.8	-54.4°C et $\Delta T * 0.85$
Différence moyenne (°C) entre les températures modélisées et mesurées sur 2870 m	0.88	1.5	2.13	0.9
Différence moyenne (°C) entre les températures modélisées et mesurées sur 200 m	0.48	0.46	1.41	0.008
Profondeur fermeture des pores (m)	99	101	104	100
Delta-âge à 20 ka (a)	4835.9	4975.9	5113.9	4769.9

Tableau 1 : Différences entre 1) les températures moyennes du névé et de l'ensemble du forage mesurées et modélisées, 2) la profondeur de la fermeture des pores et 3) le delta âge (au DMG), en fonction des différents scénarios de température de surface.

La température de surface a un impact important sur la diffusion de la chaleur dans le névé essentiellement. Le gradient glaciaire-interglaciaire du thermomètre isotopique joue quant à lui un rôle important sur le profil de températures le long du forage.

En changeant le paramètre β , nous remettons en cause la relation isotopes-températures, ce qui modifie par voie de conséquence l'estimation de l'accumulation. Toutefois nous demeurons au sein de la marge d'erreur de 15%, évaluée par Jouzel et al. (2003) pour le thermomètre isotopique à EDC.

III.4.2.2 Validation de la densité

Pour les sites froids antarctiques, la densité au close-off est fixée à 0.84 g/cm^3 (Arnaud., 1997). Or la température joue un rôle sur la profondeur modélisée de fermeture des pores. Le profil de densité mesuré sur le terrain a été comparé aux différents profils de densité modélisés en focalisant sur cette zone de fermeture des pores.

On observe que le profil de densité modélisé avec une température de surface de -54.4°C et un gradient de température glaciaire-interglaciaire réduit de 15% (paramètres offrant le meilleur accord entre profils mesurés et modélisés de température dans le névé) diverge significativement des densités mesurées. Avec la température officielle (-54.8°C), l'accord

mesures-modèles est meilleur (Figure 7) ; c'est le cas d'ailleurs pour l'ensemble des profondeurs supérieures à 30 m (Figure 8). Ceci contredit le scénario optimal obtenu pour être en cohérence avec les mesures de température dans le trou de forage. En l'état, nous ne sommes pas en mesure de trancher en faveur de l'un ou l'autre des scénarios. Cette observation pose toutefois la question des incertitudes sur les mesures de températures dans le trou de forage et de densité du névé, d'une part, et sur la modélisation des densités au fond du névé d'autre part. Des tests et mesures complémentaires sur la densité seront nécessaires pour combler cette lacune.

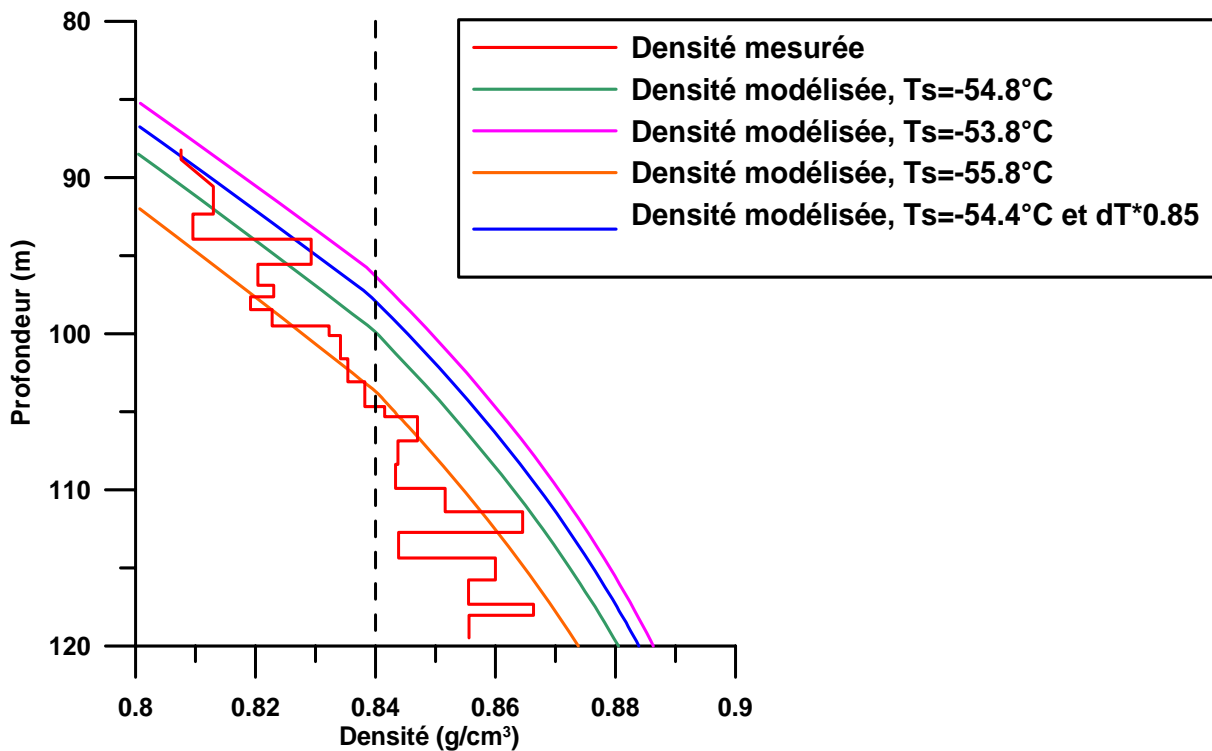


Figure 7 : Profils de densité modélisés en fonction de la température de surface. Pour une densité au close-off fixée à 0.84 g/cm^3 , nous constatons une différence de profondeur de fermeture des pores de l'ordre de 7 m pour une variation de température de 2°C .

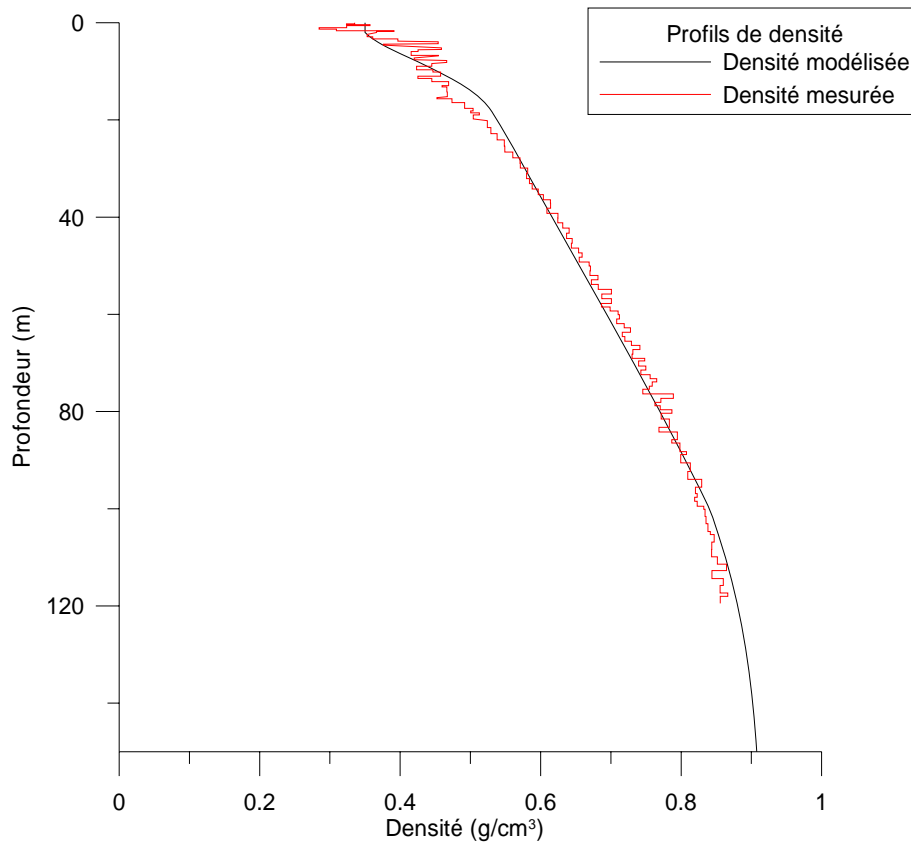


Figure 8 : Comparaison entre le profil de densité mesuré et modélisé (avec la température actuelle de -54.8°C) à EDC montrant un bon accord sur l'ensemble du névé.

Dans les premiers 30 m, les densités modélisées et observées sont aussi différentes. Cette différence pourrait être liée au fait que le modèle de Goujon et al. (2003) densifie la neige seulement par glissement des grains dans ce domaine de profondeur, alors que d'autres mécanismes de densification, comme la densification visco-plastique ou le transport de vapeur d'eau par diffusion de surface ou évaporation-condensation associée aux gradients saisonniers de température, sont susceptibles d'intervenir.

La densité de surface est prise égale à 0.35g/cm^3 pour la plupart des sites antarctiques. Mais cette densité peut varier en fonction de paramètres locaux comme les variations d'insolation, la vitesse du vent, etc. Par exemple dans les zones de mégadunes, elle peut atteindre des valeurs de 0.7 g/cm^3 . Nous avons conduit des tests de sensibilité en fonction de cette densité de surface (variations de $\pm 0.05\text{ g/cm}^3$) pour évaluer son impact sur la densité à la profondeur de close-off. Les différents tests effectués n'ont pas montré d'effet significatif sur cette dernière, en accord avec les tests conduits par Goujon et al. (2003) pour Vostok.

III.4.2.3 Comparaison entre COD modélisé et LID définie par les isotopes des gaz permanents

La LID peut être estimée avec le modèle de densification ou avec la composition isotopique de l'azote moléculaire ou de l'argon (section II.2.2). Les deux méthodes donnent des résultats cohérents pour le Groenland (GISP2, Goujon et al., 2003, NGRIP, Landais et al., 2006) et pour les sites côtiers antarctiques (Byrd, Berkner Island) mais nettement moins pour les sites très froids comme Dôme F (Tableau 2).

Site	Profondeur LID (m) Par mesures $\delta^{15}\text{N}$	Profondeur fermeture des pores (COD) (m) par modèle	Profondeur zone convective (m)	Epaisseur minimale zone non-diffusive (COD-LID)(m)	Taux d'accumulation (cm eq eau/an)
EDC ^a	98	101	2	3	2.85
EDML ^b	67	67	<5	7	6.4
Vostok ^c	100	100	12	2	2.2
Dôme F ^d	104	115	8-10	<4	2.7
Berkner Island ^b	67	60	2	5-11	26
Law Dôme (DSS) ^{b,e}	41	45	4	11	63
Gisp 2 ^f	63	69	2-6		24
North Grip ^g	67	66	1-2	5-11	19

Tableau 2 : Comparaisons entre COD modélisé et LID mesuré par le fractionnement isotopique a) Landais, 2004 ; Dreyfus, 2003 ; b) Landais et al., 2006 ; c) Bender et al., 1994 d) Kawamura, 2000 ; e) Trudinger et al., 2002 ; f) Sowers et al., 1992 ; g) Landais et al., 2006

Dans les névés actuels étudiés à ce jour, l'épaisseur de la zone non diffusive est très faible pour les sites à faible accumulation, impliquant que les profondeurs COD et LID soient presque confondues.

Pour les sites à forte accumulation, les différences entre COD et LID peuvent venir des différences de densité entre couches saisonnières, avec une densité maximale pour les couches d'hiver. Ceci pourrait créer des couches imperméables au sein du névé, stoppant le fractionnement gravitationnel des isotopes de l'azote bien avant la fermeture des pores. Un tel

phénomène n'est pas encore appréhendé par les modèles actuels de densification, ce qui peut poser problème dans la comparaison des données et des modèles.

En résumé le modèle de densification est capable de prédire la LID dans une marge d'incertitude de 10%, incertitude découlant essentiellement de l'existence d'une zone non diffusive pas toujours bien contrainte.

III.4.3 Utilisation du modèle pour le passé

La modélisation de la densification du névé et de la profondeur de fermeture des pores dans le passé pose un problème fondamental pour les sites froids. En effet, lors du DMG, le modèle de densification doit être extrapolé pour des conditions de température et d'accumulation sans analogue actuel. Par ailleurs, pour des sites comme EDML dans les conditions du DMG, ayant pourtant des analogues actuels, nous allons voir qu'il y a des incohérences entre l'estimation du LID via les mesures du $\delta^{15}\text{N}$ et la modélisation du COD.

Pour le site groenlandais de GISP2, l'accord entre les données $\delta^{15}\text{N}$ et le modèle est excellent y compris pour le DMG (Goujon et al., 2003). Pour les sites antarctiques, les profondeurs modélisées et mesurées montrent une évolution opposée durant la transition glaciaire-interglaciaire (Figure 9), en introduisant dans le modèle la température et le taux d'accumulation dérivés des isotopes de l'eau. Plusieurs explications peuvent être envisagées :

- une augmentation de l'épaisseur des zones convective et/ou non diffusive dans les conditions du DMG, impliquant que le $\delta^{15}\text{N}$ n'est pas linéairement lié au COD ;
- un processus affectant le fractionnement gravitationnel et donc l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ dans la zone diffusive des conditions du DMG ;
- les modèles de densification sous-estiment la vitesse de densification, et donc sur-estiment la COD dans les conditions extrêmes du DMG ;
- estimation erronée du taux d'accumulation et de la température du DMG.

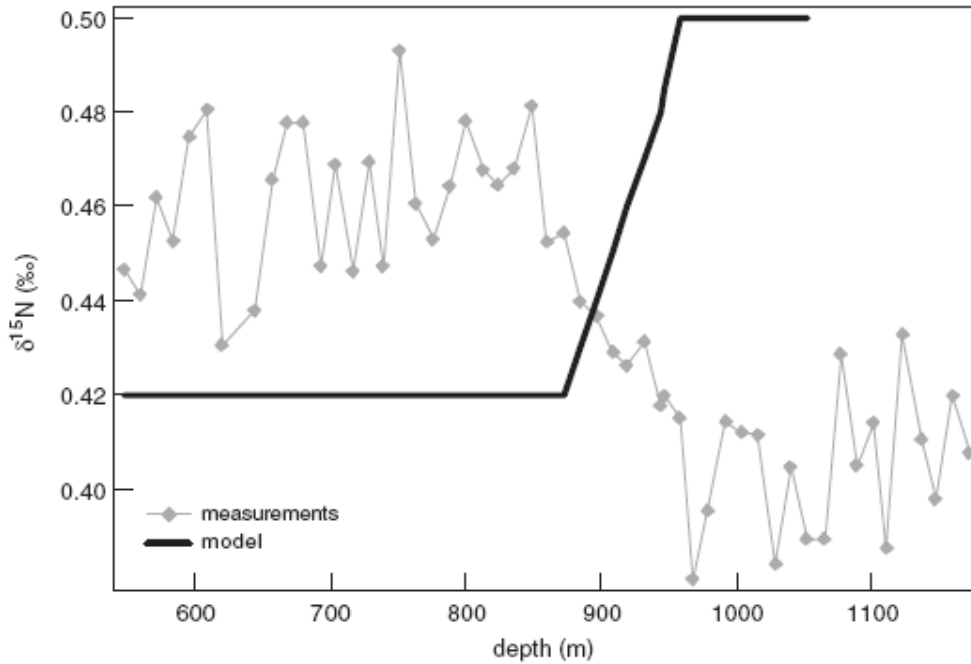


Figure 9 : Mesures de $\delta^{15}\text{N}$ sur le site d'EDML (points gris), comparées à l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ simulée par le modèle de densification et de diffusion, forcé par les conditions de surfaces déduites des isotopes de l'eau (ligne noire).

Pour les sites groenlandais (GISP2, GRIP et NGRIP) et certains sites antarctiques (DSS, EDML) à forte accumulation, il est possible d'obtenir un bon accord entre mesures et modèle moyennant une correction du taux d'accumulation et de la température par rapport à la relation spatiale (Landais et al., 2006 ; Goujon et al., 2003 ; Schwander et al., 1997). Par contre, les différences modèle-données pour les sites antarctiques froids sont trop grandes pour découler entièrement de l'incertitude entourant l'estimation des paléo-température et paléo-accumulation.

A ce jour, l'explication la plus plausible à ces grandes différences entre modèles et données tient à l'évolution de la zone convective. Récemment, K. Kawamura (comm. personnelle) a pu mesurer l'évolution des concentrations en krypton et en xénon durant la période glaciaire MIS 6 à Vostok (il y a environ 150 ka), suggérant l'existence d'une zone convective atteignant une épaisseur de l'ordre de 30 m, alors qu'elle atteint 12 m aujourd'hui. En revanche la même méthode appliquée à la carotte de Dome Fuji ne montre pas d'évolution de la zone convective entre glaciaire et interglaciaire. Une zone convective épaisse de 40 m est nécessaire pour réconcilier le $\delta^{15}\text{N}$ et le modèle à Vostok (Caillon et al., 2003 ; Blunier et al., 2004 ; Bender et al., 2006). Dans les zones de mégadunes, des valeurs faibles en $\delta^{15}\text{N}$ sont

observées en profondeur dans le névé, par l'existence de fractures profondes dans la neige de surface conduisant à une convection profonde (Kawamura et Severinghaus, 2005). Pour réconcilier modèles et données, il faudrait une zone convective importante en conservant la profondeur de la fermeture modélisée pour les conditions glaciaires. La question de la simulation correcte de la COD en conditions glaciaires est également posée.

Afin d'évaluer la qualité du modèle en conditions glaciaires, plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- 1) la comparaison de deux traceurs des variations de températures de surface, enregistrés dans les bulles d'air et dans la matrice glace. C'est l'approche suivie par Caillon et al. (2003), utilisant les variations de $\delta^{40}\text{Ar}$ dans les bulles et du rapport D/H de la glace,
- 2) l'utilisation d'un traceur avec une datation absolue dans la glace du Groenland que l'on peut comparer avec l'enregistrement méthane. C'est l'approche que nous avons suivie dans cette thèse, à partir de l'enregistrement du ^{10}Be et son pic durant l'événement de Laschamp (Loulergue et al., 2007 ; chapitre V),
- 3) la comparaison des chronologies gaz de deux carottes de glace synchronisées par leur chronologie glace. C'est une deuxième approche que nous avons suivie (Loulergue et al., 2007 ; chapitre V),
- 4) la comparaison des résultats du modèle avec les variations de $\delta^{15}\text{N}$ pour trouver le facteur alpha le plus approprié, moyennant une hypothèse sur l'épaisseur de la zone convective (Goujon et al., 2003 ; Schwander et al., 1997).

III.5 La synchronisation des carottes de glace

Nous introduisons dans ce chapitre les différents outils de corrélation disponibles, dont certains ont été utilisés dans cette thèse dans le chapitre V entre les carottes NGRIP, EDC et EDML, dans l'annexe I entre les carottes de Vostok et EDC et dans l'annexe II entre les carottes de Byrd, Vostok, EDC et Berkner.

III.5.1 Corrélation des enregistrements présents dans la glace

III.5.1.1 Le signal isotopique D/H ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la glace

Les profils des isotopes de l'eau dans la glace permettent une corrélation directe entre deux carottes d'une même calotte de glace. Au Groenland (Grootes et al., 1993 ; Johnsen et al., 2001), les signaux isotopiques des différents forages montrent de fortes similitudes suggérant

une évolution synchrone. Dans la partie profonde des forages GISP2 et GRIP, les différences observées découlent d'anomalies d'écoulement (Landais et al., 2003 ; Suwa et al., 2006).

En Antarctique, Jouzel et al. (2001) ont constaté une excellente corrélation entre les variations de températures durant la déglaciation en Antarctique de l'Est avec deux périodes de réchauffement interrompues par l'événement froid de l'Antarctique Cold Reversal. Sur des échelles de temps plus importantes telles que les cycles glaciaires-interglaciaires (Masson et al., 2000), les enregistrements de Vostok, EDC et Dome Fuji sont remarquablement corrélés sur leur échelle de temps commune, impliquant que les isotopes de l'eau peuvent être utilisés pour corréler les forages. Toutefois à petite échelle de temps, les biais associés par exemple aux variations d'élévation de la calotte au site de forage ou à l'origine de la glace dans le cas d'un régime d'écoulement (Vostok) peuvent compliquer l'exercice. Par exemple les profils isotopiques d'EDC, Vostok et Dôme Fuji autour de transition climatique MIS 5d-5c divergent significativement.

Entre les deux calottes groenlandaise et antarctique, il n'est pas possible de corréler directement deux enregistrements isotopiques, sauf à s'appuyer sur un autre proxy commun

III.5.1.2 Les poussières

Tout comme les isotopes de l'eau, le contenu en poussières des carottes de glace permet uniquement des corrélations au sein d'une même calotte de glace, les sources de poussières étant différentes dans chaque hémisphère. Les poussières retrouvées en Antarctique proviennent principalement de la Patagonie (Grousset et al., 1992 ; Basile et al., 1997 ; Delmonte, 2003). Les poussières du Groenland viennent principalement de l'Asie de l'Est, plus précisément du désert de Gobi (Bory et al., 2002 ; Biscaye et al., 1997). Des corrélations stratigraphiques à partir des données poussières ont été conduites par exemple sur les derniers 220 ka entre Vostok et Dôme C (Delmonte et al., 2004).

III.5.1.3 La composition chimique de la glace

Le développement de la méthode d'analyse chimique en flux continu (CFA) a permis d'obtenir rapidement et à haute résolution les profils de nombreux éléments chimiques tels que le Na⁺, le Ca²⁺, le nitrate et l'ammonium. Par chromatographie ionique semi-continue (FIC), on a pu également analyser à haute résolution le sulfate, le nitrate et le chlore. Ces deux méthodes ont permis de corréler la glace d'EDML et d'EDC (Stauffer et al., 2004; EPICA c.m., 2006; Ruth et al., 2007).

III.5.1.4 Les couches de cendres

Les couches de cendres volcaniques ou téphras peuvent, dans le cas d'éruptions majeures, être enregistrées dans plusieurs forages. Sur le plateau antarctique, on a ainsi pu corréler sur les derniers 200 ka les forages d'EDC, Vostok et Dôme Fuji, grâce aux déterminations morphologique et chimique des téphras (Narcisi et al., 2005). Sur la période Holocène, Castellano et al. (2005) ont lié stratigraphiquement les forages de l'Antarctique de l'Est à partir des pics de sulfates associés aux éruptions volcaniques.

III.5.1.5 Le pic de ^{10}Be

La structure particulière en double pic (Figure 10) du ^{10}Be , correspondant à l'événement de Laschamp et datée à 40.4 ± 2 kyr BP (Guillou et al., 2004) a été observée sur les sites d'EDC (Raisbeck et al., 2007), de Vostok (Petit et al., 1999), d'EDML (J. Beer, comm. personnelle), de GRIP (Yiou et al., 1997) de GISP2 (Finkel et Nishiizumi, 1997) et de North GRIP (G. Raisbeck, comm. personnelle). Yiou et al. (1997) et Raisbeck et al. (2002) ont démontré que l'événement de Laschamp était synchrone avec l'événement Dansgaard-Oeschger n°10 au Groenland.

Cet événement résulte d'une anomalie du champ magnétique terrestre permettant une augmentation du rayonnement cosmique atteignant la haute stratosphère, et une production accrue d'isotopes cosmogéniques (Robinson et al., 1995). Il permet à la fois de corréler en un point précis des carottes des deux hémisphères, d'un même hémisphère, et de donner un âge absolu pour une profondeur donnée. Nous l'avons utilisé dans le cadre de cette thèse comme point de calage indépendant pour l'estimation du delta âge et du delta profondeur sur les sites de Dôme C et Dronning Maud Land (chapitre V).

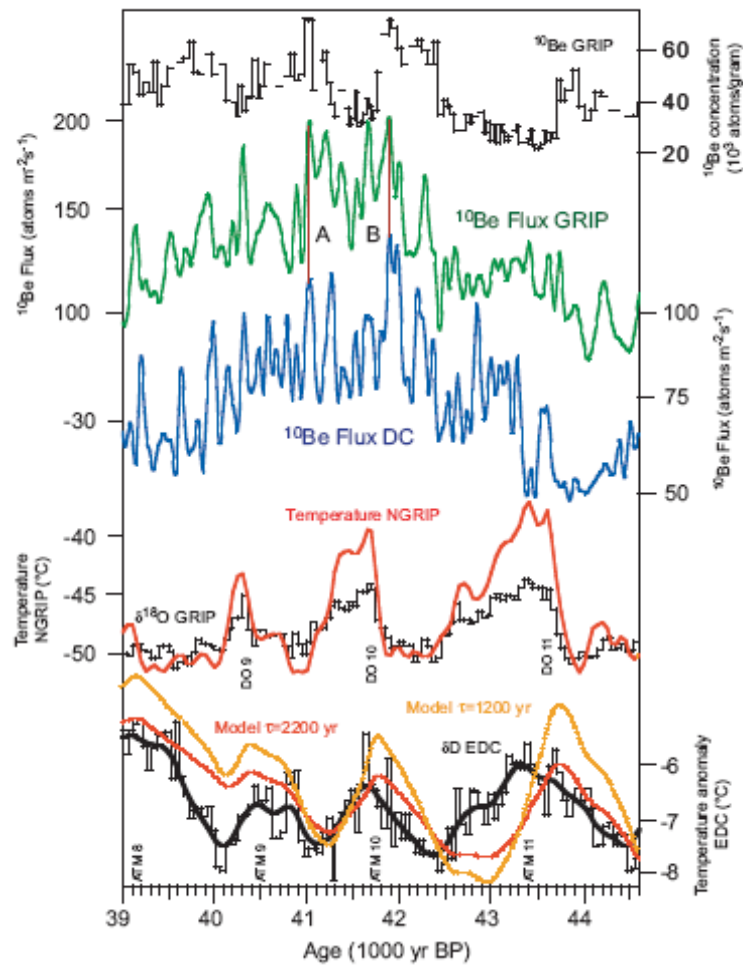


Figure 10 : (Source : Raisbeck et al., 2007) Synchronisation des carottes de GRIP et EDC par le biais des événements synchrones de changements de flux de ^{10}Be . De haut en bas : Concentration en ^{10}Be à GRIP, Flux de ^{10}Be à GRIP, Flux de ^{10}Be à EDC, Comparaison des températures estimées à NGRIP et mesurées à GRIP, Variations de températures à EDC comparée avec la température prédite par le modèle de bascule bipolaire (Stocker and Jonhsen, 2003). Pour plus de détails, se référer à la source.

Un autre événement important du profil de ^{10}Be correspond à l'inversion magnétique du Brunhes–Matuyama, enregistrée sous forme d'un pic dans le forage EDC (Raisbeck et al., 2006), daté autour de 760 à 790 ka (Izett et al., 1994).

III.5.2 Corrélation des enregistrements présents dans le gaz

Une comparaison précise entre les carottes groenlandaises et antarctiques peut être accomplie grâce aux gaz. Les gaz atmosphériques ayant un temps de résidence dépassant le temps de mélange interhémisphérique et présentant des changements significatifs dans les climats passés peuvent être utilisés comme marqueurs temporels à l'échelle globale. Quatre gaz sont mesurés en routine dans les carottes de glace (CO_2 , CH_4 , N_2O , $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$; Stauffer et al.,

2002 ; Siegenthaler et al., 2005 ; Spahni et al., 2005). Seuls le méthane et le rapport isotopique de l'oxygène sont utilisés pour la synchronisation durant la dernière période glaciaire.

III.5.2.1 Le méthane

Le méthane est actuellement le meilleur outil de calage stratigraphique entre les pôles. Il est intéressant pour deux raisons :

- il montre des variations de concentrations très importantes et brutales ;
- il est étroitement associé à la variabilité climatique rapide groenlandaise durant la dernière glaciation et déglaciation (Chappellaz et al., 1993).

Son utilisation passée a porté sur les relations de phase entre les hémisphères durant la dernière période glaciaire (Bender et al., 1994 ; Blunier et al., 1998 ; Blunier and Brook, 2001) et la dernière déglaciation (Blunier et al., 1997 ; Steig et al., 2002). Grâce aux corrélations déduite du méthane, on a pu mettre en évidence que pour chaque événement Dansgaard-Oeschger au Groenland (définie par un réchauffement abrupt et un lent refroidissement), il existe une contrepartie déphasée ou en opposition de phase en Antarctique (Blunier et al., 1998 ; Blunier and Brook, 2001).

III.5.2.2 Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$

Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ de l'oxygène contenu dans les bulles d'air dépend essentiellement de l'humidité en régions tropicales et des variations de volume des glace (Sowers et al., 1993). Ces deux paramètres contrôlent la composition isotopique de l'oxygène dans l'eau, signal qui est transféré à l'atmosphère par le biais de la photosynthèse et de la respiration.

Comme le méthane, c'est un outil fort intéressant montrant un signal global et des variations d'amplitudes importantes. De plus, il montre une forte corrélation avec les variations de l'insolation de l'hémisphère Nord en été (Landais, 2004) et est un bon candidat pour relier les événements climatiques aux courbes de Milankovitch, telles que la précession orbitale. Cet outil a permis d'établir une chronologie calée sur les paramètres orbitaux à Vostok (Petit et al., 1999) et à contraindre la chronologie d'EDC au-delà de 420 ka (Dreyfus et al., 2007).

Il peut utilement compléter le signal méthane dans les périodes où les variations de ce dernier sont de faible importance et/ou lentes comme au dernier maximum glaciaire.

III. 5.2.3 Le CO₂

Le CO₂ n'est que très peu utilisé comme outil de corrélation entre les hémisphères car sa concentration est soumise à des productions in situ dans les forages groenlandais en lien avec de forts apports de poussières (Delmas, 1993 ; Anklin et al., 1995 ; Sowers et al., 2001). Pour les forages antarctiques, il a été utilisé comme outil de corrélation pendant l'Holocène entre les sites de Taylor Dôme, Dôme C et EDML (Monnin et al., 2004).

III.5.2.4 Le N₂O

Le N₂O n'est que très peu utilisé car il montre des artefacts sporadiques spécifiquement dans la glace riche en poussières de l'époque glaciaire (Sowers et al., 2001). Ce n'est donc pas un bon proxy pour discuter des corrélations Nord-Sud ou même entre les sites de forages.

CONCLUSION

En l'absence de comptage des couches annuelles, la datation de la glace par méthode inverse couplant un modèle d'écoulement de la glace à des marqueurs d'âge indépendants demeure la méthode la plus précise et la plus objective. Les incertitudes qui subsistent sont surtout liées à la difficulté de calculer l'amincissement des couches profondes, de contraindre l'écoulement en fonction du profil topographique, d'estimer l'accumulation passée, ainsi qu'aux incertitudes sur les marqueurs d'âge. Des progrès sont attendus par la combinaison de différentes carottes de glace pour converger vers une chronologie cohérente en glace et en gaz entre les sites.

L'accumulation peut être estimée directement via sa relation avec la température et les isotopes de l'eau. Les incertitudes sur ce paramètre pour certaines périodes et la possibilité d'un découplage avec la température (Landais et al., 2006 ; Van Ommen et al., 2004) incitent à chercher d'autres traceurs indépendants. Le sulfate semble être un traceur prometteur pour EDC où il montre un flux constant.

La température est un paramètre complexe dépendant de nombreux facteurs. Au Groenland, le thermomètre isotopique spatial a montré ses limites liées au biais saisonnier des précipitations. Les mesures de température dans les trous confirment ce biais. Pour les variations rapides de température, l'évolution des rapports isotopiques des gaz permanents

constitue l'outil le plus précis ; elle montre des amplitudes de variation plus importantes que celles déduites des isotopes de l'eau. En Antarctique, le thermomètre isotopique spatial présente une marge d'erreur plus faible qu'au Groenland, estimée à $\pm 15\%$.

La datation du gaz concentre toutes les incertitudes liées aux estimations des paramètres climatiques d'entrée du modèle de densification, à la datation de la glace et à la physique du névé. Beaucoup d'incertitudes subsistent encore dans ce domaine, sans pouvoir isoler pour autant une cause précise. Le modèle de densification utilisé dans notre thèse semble robuste (Goujon et al., 2003 ; Arnaud et al., 2000) pour les conditions actuelles rencontrées sur la plupart des sites Antarctiques et Groenlandais. Pour les conditions climatiques du DMG, dues à l'impossibilité de calibrer les paramètres de ce modèle (en l'absence d'analogue actuel) et de vérifier les conditions climatiques passées, nous définirons les limites actuelles de la méthode dans le chapitre V.

Finalement, le méthane enregistré dans les gaz piégés représente un outil indispensable pour synchroniser les enregistrements de différents forages, grâce à sa signification globale, sa corrélation forte avec les températures de l'Hémisphère Nord, et sa forte variabilité.

Chapitre IV : Méthane et climat

Introduction

Le méthane en tant que gaz à effet de serre agit sur le climat et ses variations de concentration sont elles-mêmes induites par le climat aux différentes échelles de temps. Ces dernières couvrent des périodicités longues liées aux variations orbitales (100, 41, 23 et 19 kyr) et des changements à l'échelle millénaire et séculaire comme les événements de Dansgaard-Oeschger. Nous allons ici discuter comment les variations orbitales/suborbitales peuvent agir sur le bilan du méthane, puis plus largement la séquence des événements climatiques lors des transitions glaciaires-interglaciaires (appelées terminaisons), pour élaborer ensuite sur les causes possibles des variations millénaires enregistrées dans le méthane.

Dans un deuxième volet, nous aborderons une autre facette du lien méthane/climat : l'utilisation du signal méthane comme indicateur climatique caractérisant la variabilité rapide durant les précédentes glaciations, périodes pour lesquelles nous ne disposons pas d'enregistrement direct groenlandais.

IV.1 Variations orbitales

Depuis la formation de la Terre, le climat a connu de grandes variations de température sur de grandes échelles de temps. Durant le Tertiaire, la calotte Antarctique s'est mise en place autour de 25-10 Ma, grâce notamment à l'isolement de ce continent suite à des mouvements tectoniques et à la mise en place du courant circum-Antarctique (Zachos et al., 2001). Les calottes de l'Hémisphère Nord se sont mises en place plus tardivement autour de 3 Ma, en lien supposé avec la surrection de l'Isthme de Panama. Ce mouvement d'origine tectonique aurait provoqué une intensification du Gulf Stream suite à la déviation vers le nord des courants superficiels qui prenaient auparavant la direction du Pacifique (Haug et Tiedemann, 1998). La mise en place du Gulf Stream et la formation d'eaux profondes aux hautes latitudes ont permis l'apport de grande quantité de chaleur et d'humidité, base nécessaire pour l'accumulation de neige et la formation d'une calotte autour de 2.5 Ma. C'est à cette époque que commence le Quaternaire caractérisé par des alternances de périodes glaciaires (avec des calottes étendues) et interglaciaires (avec un climat plus ou moins similaire à aujourd'hui).

Ces paléoclimats sont reconstruits depuis l'analyse de proxies de carottes de sédiments marins, de carottes de glace et d'enregistrements continentaux.

Les variations climatiques quaternaires sont provoquées essentiellement par un forçage orbital. L'orbite terrestre est influencée par l'attraction gravitationnelle des autres planètes du système solaire et de la Lune. Ceci a des implications importantes sur la quantité d'énergie que la Terre reçoit au cours du temps. En 1941, l'astronome serbe Milutin Milankovitch a proposé une théorie (Milankovitch, 1941) selon laquelle les glaciations quaternaires sont forcées par la quantité d'énergie reçue à 65°N au solstice d'été. Lors des minima de cette énergie, l'été boréal est moins chaud et donc évite la fonte totale de neige accumulée durant les hivers précédents, permettant ainsi la mise en place des calottes de l'Hémisphère Nord.

Les variations de l'orbite terrestre autour du soleil peuvent être décrites selon 3 paramètres (Figure 1) :

- l'excentricité de cette orbite (périodes de 100 ka et 400 ka), qui mesure le degré d'aplatissement du plan écliptique, ou autrement dit la variation de la distance Terre-Soleil au cours d'une révolution ;
- l'obliquité ou angle entre l'axe de rotation de la terre est la perpendiculaire au plan écliptique, qui varie entre 21.8° et 24.4° (période de 41 ka). L'obliquité terrestre influence le contraste saisonnier : si l'inclinaison est forte, les étés seront plus chauds et les hivers plus froids ;
- la précession des équinoxes (périodes principales de 19 ka et 23 ka) indique la position de la Terre sur son orbite de rotation lors de l'équinoxe de printemps ; symboliquement elle correspond au mouvement de toupie de la Terre au cours du temps. L'amplitude des changements d'énergie associés à la précession est modulée par l'excentricité ; si celle-ci est nulle, l'effet de la précession l'est également.

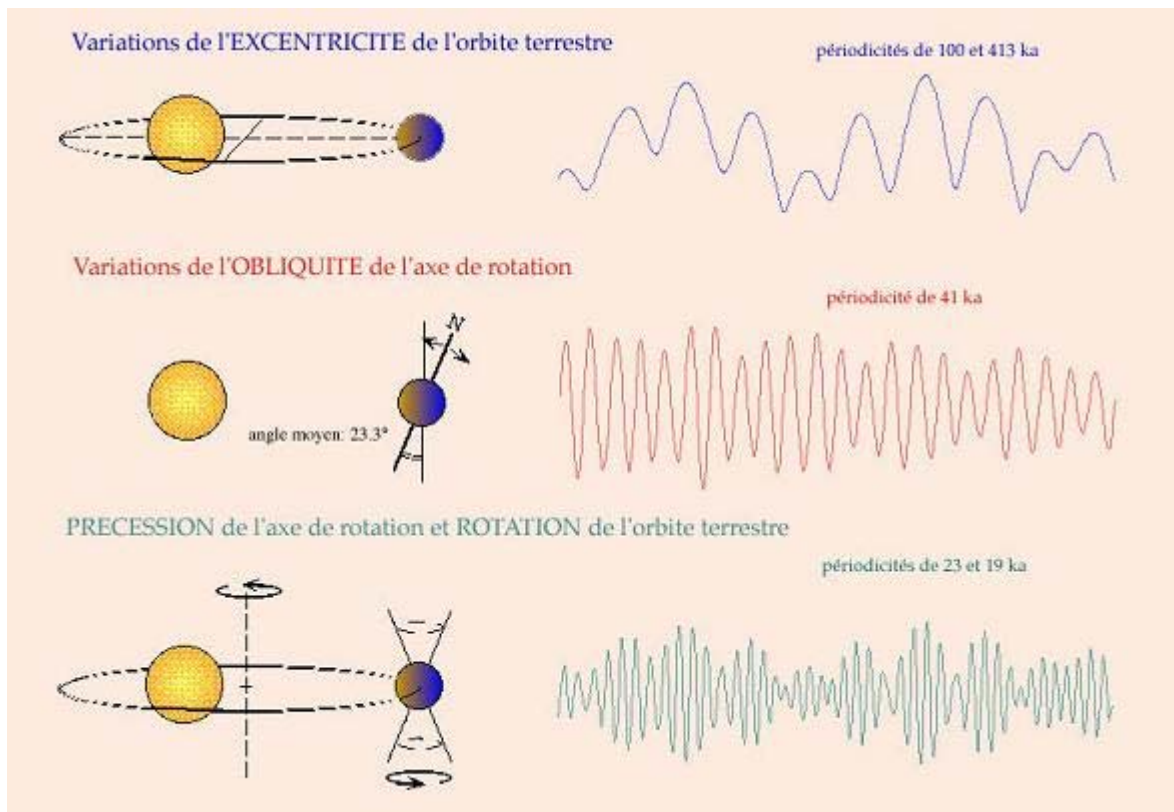


Figure 1 : Schéma des variations de l'excentricité, de l'obliquité et de la précession (Source : www.glaciersclimat.free.fr)

L'amplitude de ces périodes a varié au cours du temps et les calculs de mécanique céleste permettent de les reconstruire pour le passé comme de les prévoir pour le futur (Laskar et al., 2004). Les variations de l'énergie incidente (en watts par m^2) peuvent donc être calculées pour toutes les latitudes et à toute saison, grâce notamment au logiciel Analyseries (Paillard et al., 1996).

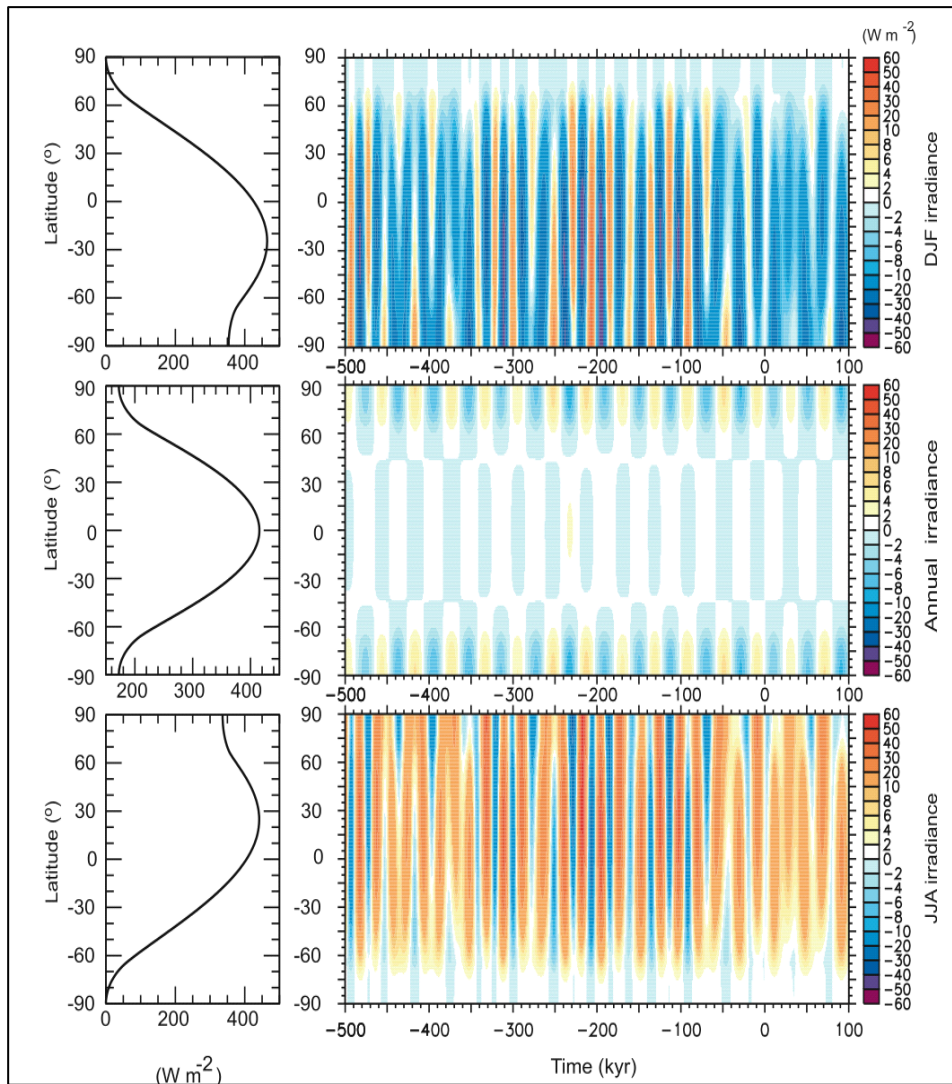


Figure 2 : A gauche : Distribution latitudinale actuelle de l'insolation moyenne solaire (W/m^2). A droite : Distribution latitudinale de l'insolation moyenne solaire entre -500 ka BP et +100 ka. En haut : Période de Décembre à Février ; au milieu : Moyenne annuelle ; en bas : Période de Juin à Août (Berger and Loutre, 1991; Loutre et al., 2004)

Depuis la mise en place des calottes dans l'Hémisphère Nord, deux périodicités dominant la variance climatique. Jusqu'à 900 ka, c'est l'obliquité, peut-être par le fait que les calottes ne sont pas assez conséquentes pour résister au maximum d'insolation tous les 41 ka. Autour de 900 ka, on note une émergence de la cyclicité de 100 ka dans les sédiments marins. Cette émergence est attribuée à une tendance de refroidissement généralisé qui serait induite par une concentration plus faible de CO_2 dans l'atmosphère (Berger et Loutre, 2004). Il s'agit néanmoins d'hypothèses, plus de recherches sont nécessaires dans la détermination du ou des facteurs déterminants (Lisiecki et al., 2007). Toujours est-il que cette transition du milieu du Pléistocène (MPT) se traduit par la mise en place progressive d'une cyclicité de périodes

glaciaires-interglaciaires dominées par le signal à 100 ka, avec le schéma climatique que nous connaissons aujourd'hui.

Autour de 430 ka, entre MIS 11 et MIS 12, un événement particulier de dissolution océanique des carbonates en lien avec la mise en place de grands massifs coralliens dans l'océan Indien et Pacifique aurait induit un système climatique un peu différent avec des variations glaciaires-interglaciaires de plus grande amplitudes à partir de cette époque là (Mix et al., 1995). Cet événement est appelé le Mid-Brunhes Event (MBE) et beaucoup de recherches sont en cours pour comprendre la mise en place de ce processus et l'implication sur le réservoir de CO₂ atmosphérique.

Les variations d'insolation à elles seules ne peuvent expliquer la mise en place de la cyclicité à 100 ka avec des alternances de glaciation-déglaciation. Ceci est dénoté par le fait que :

- les variations de l'énergie incidente annuelle en moyenne globale liées à l'excentricité sont seulement de 2W/m² ;
- la cyclicité du 100 ka se retrouve dans nombre d'enregistrements marins, glaciaires ou continentaux mais peu dans le signal d'insolation lui-même ;
- les cycles de 100 ka sont asymétriques avec des glaciations lentes suivies de déglaciations rapides mettant en évidence le caractère non-linéaire de la réponse climatique aux variations d'insolation.

Les changements d'insolation sont donc amplifiés par des mécanismes de rétroactions internes (albédo dont la végétation, gaz à effet de serre dont la vapeur d'eau, circulation océanique) au système terrestre (Berger et Loutre, 2004). Berger et al. (1993) proposait que 70% des variations glaciaires-interglaciaires soient liées aux variations de l'insolation et 30% aux variations du CO₂.

L'étude du signal méthane étendu au cours de cette thèse sur les derniers 800 ka grâce à la carotte EDC permet désormais de caractériser les spécificités des variations orbitales dans ce signal sur 8 cycles climatiques. Plusieurs études ont déjà été menées sur cette carotte sur cette période de temps tels que l'enregistrement des températures sur les derniers 740 (EPICA c.m., 2004) puis 800 ka (Jouzel et al., 2007), l'enregistrement du CO₂ depuis les derniers 650 (Siegenthaler et al., 2005) puis 800 ka (Luethi et al., 2008) et finalement les variations de méthane et N₂O sur les derniers 650 ka (Spahni et al., 2005). Nous profitons de la disponibilité de ces enregistrements pour discuter plus en détail leur variance associée aux

périodes orbitales. De même, nous aborderons la relation temporelle entre ces différents signaux enregistrés dans la glace et avec le méthane au cours des déglaciations successives.

IV.1.1 Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years

Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years

Laetitia Louergue¹, Adrian Schilt², Renato Spahni^{2†}, Valérie Masson-Delmotte³, Thomas Blunier^{2†}, Bénédicte Lemieux¹, Jean-Marc Barnola¹, Dominique Raynaud¹, Thomas F. Stocker² & Jérôme Chappellaz¹

Atmospheric methane is an important greenhouse gas and a sensitive indicator of climate change and millennial-scale temperature variability¹. Its concentrations over the past 650,000 years have varied between ~350 and ~800 parts per 10⁹ by volume (p.p.b.v.) during glacial and interglacial periods, respectively². In comparison, present-day methane levels of ~1,770 p.p.b.v. have been reported³. Insights into the external forcing factors and internal feedbacks controlling atmospheric methane are essential for predicting the methane budget in a warmer world³. Here we present a detailed atmospheric methane record from the EPICA Dome C ice core that extends the history of this greenhouse gas

to 800,000 yr before present. The average time resolution of the new data is ~380 yr and permits the identification of orbital and millennial-scale features. Spectral analyses indicate that the long-term variability in atmospheric methane levels is dominated by ~100,000 yr glacial–interglacial cycles up to ~400,000 yr ago with an increasing contribution of the precessional component during the four more recent climatic cycles. We suggest that changes in the strength of tropical methane sources and sinks (wetlands, atmospheric oxidation), possibly influenced by changes in monsoon systems and the position of the intertropical convergence zone, controlled the atmospheric methane budget, with an

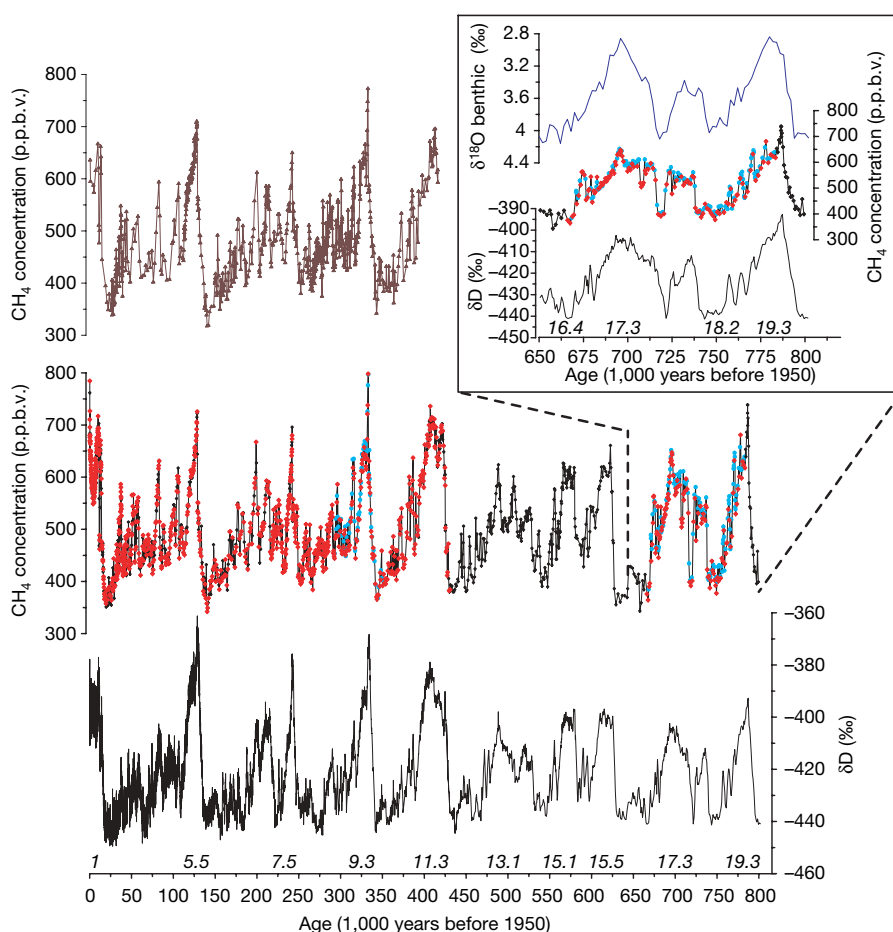


Figure 1 | Methane records and EPICA/Dome C δD . Bottom to top: δD record²; EDC methane record (previously published data², black diamonds; new data from LGGE, red diamonds; new data from Bern, blue dots); Vostok methane record¹. Marine Isotope Stage numbering is given at the bottom of each interglacial. Insert: expanded view of the bottom section of EDC: δD values⁹ (black line), CH₄ (black line) from EDC and stack benthic $\delta^{18}O$ values (blue line)¹⁹ for the period from MIS 16 to 20.2, on their respective age scales. $\delta^{18}O = [(^{18}O/^{16}O)_{\text{sample}} / (^{18}O/^{16}O)_{\text{standard}}] - 1$, where standard is vPDB; $\delta D = [(D/H)_{\text{sample}} / (D/H)_{\text{standard}}] - 1$ where standard is SMOW.

¹Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS-Université Joseph Fourier Grenoble, 54 Rue Molière, 38402 St Martin d'Hères, France. ²Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland, and Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Erlachstrasse 9a, CH-3012 Bern, Switzerland. ³Institut Pierre Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-University Versailles-Saint Quentin, CE Saclay, Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France. †Present addresses: Department of Earth Sciences, University of Bristol, Wills Memorial Building, Queen's Road, Bristol BS8 1RJ, United Kingdom (R.S.); Centre for Ice and Climate, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Juliane Maries Vej 30, DK-2100 Copenhagen OE, Denmark (T.B.)

additional source input during major terminations as the retreat of the northern ice sheet allowed higher methane emissions from extending periglacial wetlands. Millennial-scale changes in methane levels identified in our record as being associated with Antarctic isotope maxima events^{1,4} are indicative of ubiquitous millennial-scale temperature variability during the past eight glacial cycles.

Atmospheric methane is an important climate forcing as well as a sensitive indicator of climate change and variability. Over the past 650 kyr, the ice-core record indicates that its abundance has varied from ~ 350 p.p.b.v. during glacial periods up to ~ 800 p.p.b.v. during interglacials². In 2005, its global average was $1,774 \pm 1.8$ p.p.b.v. (ref. 3), far exceeding the natural range of the past 650 kyr. Understanding the link between external forcings and internal feedbacks on the natural CH₄ budget is important for forecasting the latter in a warmer world. In addition, CH₄ is tightly linked to Northern Hemisphere millennial variability during the last glacial period⁴. Therefore, CH₄ variations can be used as a proxy for abrupt change further back in time¹.

Here, we present the most detailed and longest CH₄ record yet derived from a single ice core: EPICA Dome C (EDC, 75° 06' S, 123° 20' E, 3,233 m above sea level), reaching back to Marine Isotope Stage (MIS) 20.2 about 802 kyr before present (BP) and covering eight climatic cycles (Fig. 1). We have doubled the EDC CH₄ time resolution (Supplementary Fig. 2) between 0 and 215 kyr BP (MIS 1 to MIS 7, mean resolution: 210 yr) using a melt-refreezing method. EDC samples were measured between 230 and 420 kyr BP (MIS 7 to 11, mean resolution: 390 yr), whereas the record presented in Spahni *et al.*² relied on the existing Vostok record¹. The deepest portion of the EDC core between 3,060.66 m and 3,190.53 m was analysed, providing the first CH₄ data for the time period from 666 to 799 kyr BP (MIS 16 to 20.2, mean resolution: 550 yr; see insert to Fig. 1). The EDC3 ice and gas timescales EDC3 (ref. 5) and EDC3_gas_a (ref. 6) are used hereafter, providing good agreement with the composite chronologies^{7,8} from EPICA Dronning Maud Land and Greenland (Supplementary Fig. 1) over the last glacial cycle.

With a total of 2,245 individual measurements, the EDC CH₄ record is now complete from the surface down to 3,259.32 m. Because of stratigraphic disturbance in the deepest 60 m (ref. 9), we limit the discussion to the upper 3,190.53 m, which provide an average time resolution of 380 yr over the past 799 kyr. Within analytical uncertainties, our EDC data agree very well with the records of Vostok¹ over the past 420 kyr (Fig. 1) and with the millennial variability recorded in Greenland composite records^{7,8} for the last glacial period (Supplementary Fig. 1). The homogeneity, accuracy and resolution of our EDC record make it a new reference for the atmospheric CH₄ temporal evolution on long timescales.

The extended record reveals several new aspects of methane variability. First, the oldest interglacial MIS 19 shows a CH₄ maximum of ~ 740 p.p.b.v., much higher than during interglacials MIS 13 to 17. The EDC δD record indicates cooler and longer interglacials before 430 kyr, corresponding to the Mid-Brunhes Event transition⁹. This is reinforced by CO₂ (ref. 10) and CH₄ records until MIS 17. But the high CH₄ levels during MIS 19 break down this general trend. Amongst the past nine interglacials, MIS 9 and 19 appear decoupled (with unusually high methane levels) from the overall good correlation ($r^2 = 0.82$) observed between the maximum CH₄ value and the maximum Antarctic warmth⁹ (Supplementary Fig. 3). Second, rapid and large fluctuations are identified. The glacial inception from MIS 19 to MIS 18 is accompanied by three distinct CH₄ peaks, having counterparts in the δD (ref. 9) and CO₂ (ref. 10) records. A large CH₄ oscillation (amplitude 170 p.p.b.v.) is identified at the end of MIS 18, comparable in shape with the Younger Dryas event¹¹, but with a longer duration (8 kyr between the surrounding maxima; Fig. 1). Its comparison with concomitant CO₂ levels¹⁰ and marine records suggests that it does not reflect a bipolar seesaw sequence of events. A shorter and smaller oscillation (3 kyr between bracketing maxima,

amplitude ~ 100 p.p.b.v.) is also observed during the early part of interglacial MIS 17.

Wetlands are by far the largest natural source of methane today. The largest wetland extents are found in boreal regions, with a second latitudinal belt between the tropics¹². Their CH₄ emissions today are shared about one-third boreal and two-thirds tropics. The controversial alternative suggestion of direct plant CH₄ emissions¹³ has been recently scaled down substantially¹⁴. Mean preindustrial CH₄ sources are estimated to be between 200 and 250 Tg yr⁻¹, 85% of which comes from wetlands³. Temperature changes and water-table variations are the dominant controls of wetland emissions on seasonal and inter-annual timescales¹⁵. The main sink of methane, oxidation by tropospheric OH radicals, directly feeds back on any CH₄ source change³. This is amplified by changes in emissions of volatile organic compounds, which may be related to the reduced extent of forests during glacial conditions¹⁶. To first order, CH₄ changes during the past 800 kyr should thus reflect varying extent of or emissions from wetlands in different latitudinal belts, and OH feedbacks associated

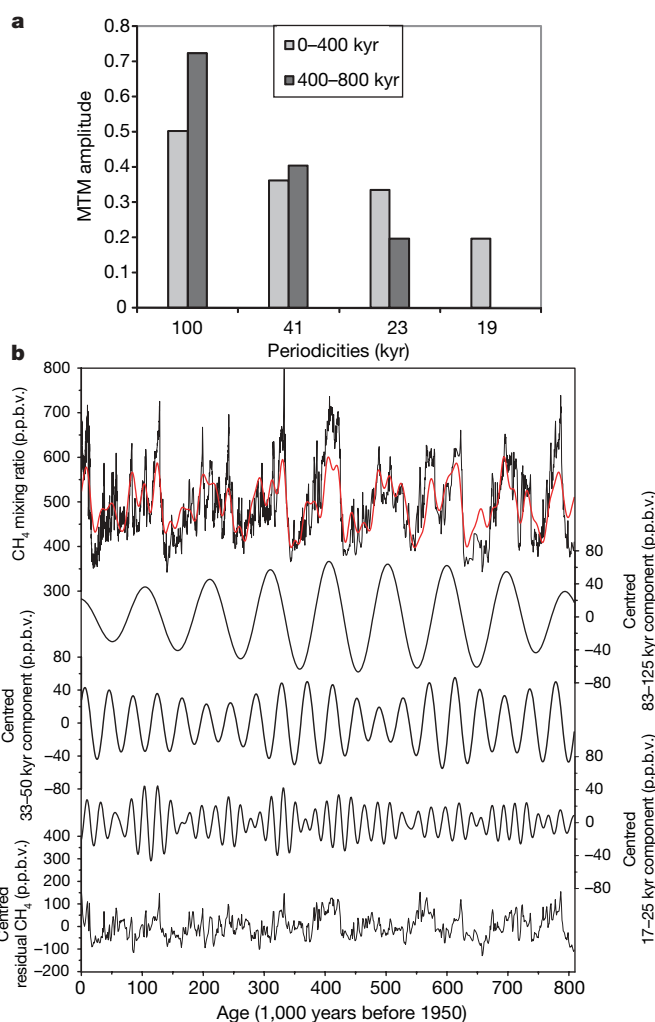


Figure 2 | Spectral analysis of the methane record. a, Amplitude of orbital periodicities in the methane record for the time ranges 0–400 kyr and 400–800 kyr, using the multi-taper method (MTM) with normalized data. The 19-kyr component is absent at 400–800 kyr because of its statistical non-significance (F -test < 0.95 , see Supplementary Information). **b**, Orbital components and residuals (expressed in p.p.b.v. on the centred signal) of the CH₄ record over the past 800 kyr. The red line combines the three periodicities. Note that the amplitude of the orbital components and residuals is similar (~ 200 p.p.b.v.). The residual CH₄ signal contains other statistically significant periodicities at 4.8 and 8.7 kyr and another periodicity at 10–11 kyr slightly below the confidence limit, not discussed here.

with vegetation changes. Other lesser sources could also have contributed either to long-term trends or to short events, such as biomass burning¹⁷ and clathrate degassing¹⁸.

The EDC CH₄ spectral analyses (Fig. 2) shed light on the response of methane sources and sinks to orbital forcing. They highlight the orbital periodicities of 100, 41, 23 and 19 kyr already found in the shorter Vostok record¹. The 100-kyr component dominates the glacial–interglacial variability as in the $\delta^{18}\text{O}$ (ref. 9) and global ice volume signals (ICE in Supplementary Fig. 4; deduced for simplification from the stacked oxygen isotopic composition of benthic foraminifera)¹⁹. But its contribution to the CH₄ variance clearly decreases after the Mid-Brunhes Event, opposed to the trend for $\delta^{18}\text{O}$ (ref. 9). This goes together with an increasing contribution of the precessional component towards the present (Fig. 2), reaching the same magnitude as the obliquity component. At high northern latitudes, changes in ice-sheet volume should be the main driver on peat deposition rate, thawing and refreezing of the soil active layer and extent of seasonal snow cover, all affecting CH₄ emissions²⁰. A comparison between the EDC CH₄ signal and global ice volume signal¹⁹ does indeed indicate a strong coherency at 100 kyr. The two signals are in phase within current dating uncertainties⁵ (Supplementary Fig. 4).

Orbital forcing modulates the latitudinal and land–sea temperature gradients in the Tropics and therefore is a major forcing of

the tropical monsoon systems²¹ and of the position of the intertropical convergence zone²², which both drive the precipitation rate in the intertropical belt and will influence the areal variability of the large tropical wetlands found in southeast Asia, Africa and South America¹². Feedbacks from OH associated with varying emissions of volatile organic compounds should closely follow a similar temporal pattern to the regional monsoon evolutions. The tropical climate is dominated mostly by precessional variability²³, as evidenced for instance by the loess magnetic susceptibility records (loess SUS²⁴). Although the entire tropical region affects the methane budget, we compare the CH₄ signal only with the Asian summer monsoon reconstruction from SUS loess, which is currently the only available record of tropical climate variability that covers a time period comparable to our record. The CH₄ and the SUS loess are in phase within dating uncertainties (Supplementary Fig. 4) and show an increasing variance in the precessional band starting around 420 kyr BP, thus suggesting a dominant contribution of monsoon-related processes in the CH₄ variability at precessional periodicities. A picture thus emerges in which atmospheric CH₄ background levels have been modulated by tropical wetlands and/or volatile organic compound emissions from tropical forests during the late Quaternary, with overshoots every 100 kyr associated with varying extents of northern ice sheets and periglacial wetlands. This is in agreement with a recent isotopically constrained CH₄ budget between the last glacial

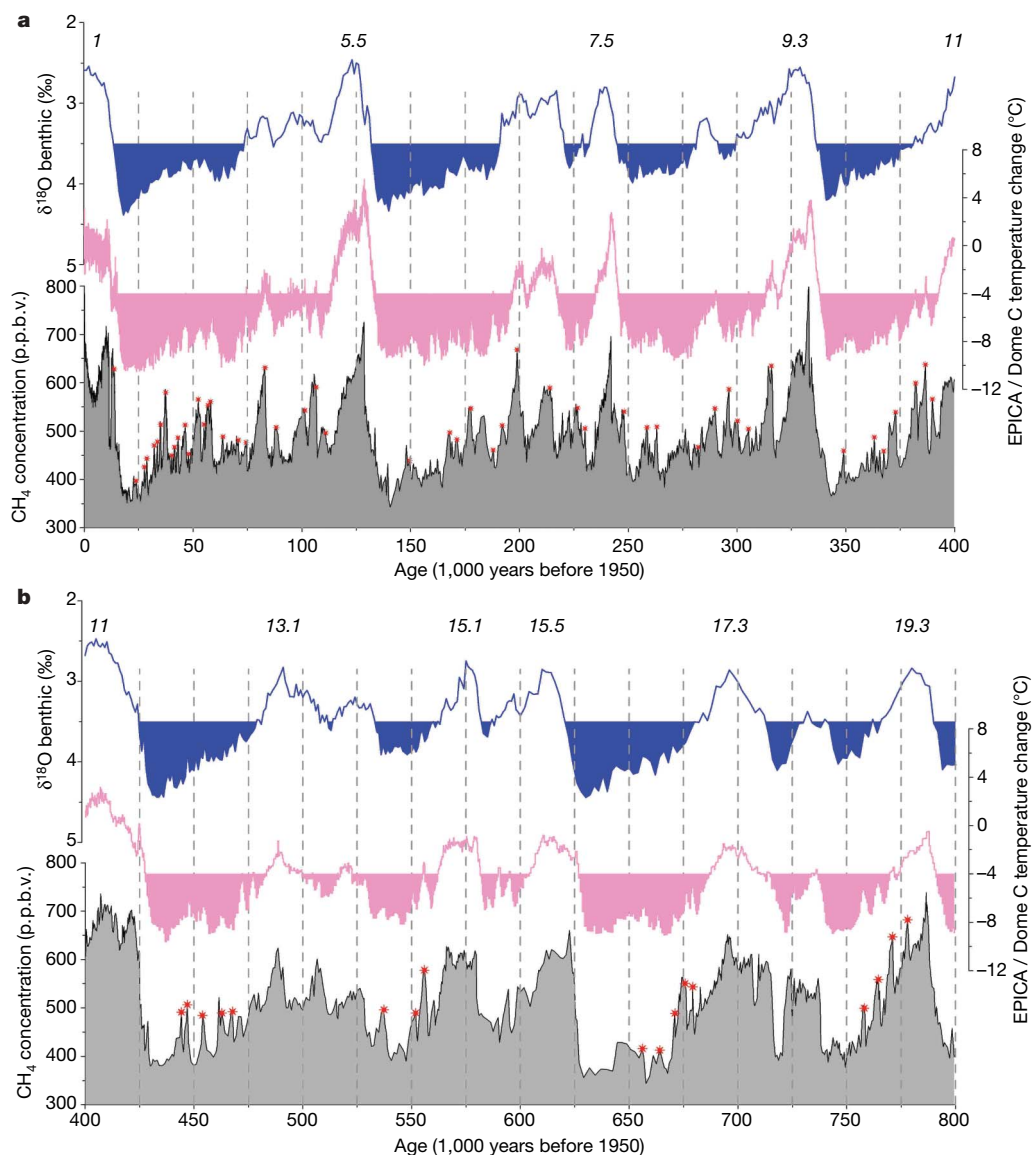


Figure 3 | Methane millennial variability. **a**, 0–400 kyr; **b**, 400–800 kyr. In each panel, from bottom to top, we show the methane signal (grey shaded curve) with 74 identified millennial changes (red stars, mean time between occurrences 6.2 kyr), based on a threshold amplitude of ~50 p.p.b.v. and a correspondence (occurrence and peak-to-peak synchronicity) with an Antarctic isotope maximum⁹. Glacial periods (pink shaded area) are defined by EPICA/Dome C temperature being at least 4 °C below late Holocene values⁹. Time periods of occurrence of millennial variability (blue shaded area) are defined by a threshold value of 3.5‰ in the North Atlantic $\delta^{18}\text{O}$ benthic record²⁷. The benthic stack¹⁹ is used to compare with the full CH₄ record over 800 kyr.

maximum and the early Holocene²⁵, suggesting a dominating contribution of tropical wetlands in the pre-industrial budget, a switch-on of boreal wetlands when the ice sheets decay and an amplification by the OH sink. Rigorous testing of this picture will require future model simulations of the Earth system that couple climate and the carbon cycle in transient mode over several glacial–interglacial cycles.

On even shorter timescales, high-resolution methane records can be used as a proxy of Northern Hemisphere millennial temperature fluctuations back in time¹, although the relationship between CH₄ and Greenland temperature is not linear during the last glacial period and the atmospheric CH₄ signal is slightly damped by gas trapping processes²⁶. Our new EDC methane record represents a unique continuum of this millennial variability back through the past eight glacial periods with 99% of the record providing a time resolution better than 1,000 yr for the sequence MIS 1–11 (84.5% for MIS 11–20, when additional millennial changes may still be revealed with an improved time resolution). We find 74 millennial CH₄ changes (Fig. 3a and b), defined as an amplitude larger than 50 p.p.b.v. and an association (with peak-to-peak synchronicity) with Antarctic isotope maxima^{8,9}. Marine records suggest that the millennial variability shows up whenever the ice-sheet volume, expressed through the oxygen isotopic composition of benthic foraminifera, is above a threshold of 3.5‰ (ref. 27). Antarctic temperature change provides another proxy of glacial conditions, with the threshold considered to be at least 4 °C below late Holocene temperature⁹. Such thresholds, however, fail to capture millennial CH₄ events now identified during the early phase of glacial periods following the warmest interglacials (late MIS 5 and 7; early phase of MIS 8, 10 and 18). The hypothesis of constant lower thresholds is too permissive as it requires CH₄ variability during the lukewarm interglacials (MIS13 and 17), which is not supported by our data. The combination of CH₄ millennial variability and Antarctic isotope maxima therefore provides a better indicator of bipolar millennial variability, casting doubt on a straightforward link between ice volume or Antarctic cooling and climate instabilities.

METHODS SUMMARY

The analytical methods of CH₄ measurements in the two laboratories of Bern and LGGE have been already described in detail and compared². The air from polar ice-core samples of about 40 g (Bern) and 50 g (LGGE) is extracted with a melt-refreezing method under vacuum, and the extracted gas is then analysed for CH₄ by gas chromatography. Two standard gases (408 p.p.b.v. CH₄, 1,050 p.p.b.v. CH₄) were used at Bern and one (499 p.p.b.v. CH₄) at LGGE, to calibrate the gas chromatographs. The mean CH₄ analytical uncertainty (1σ) is 10 p.p.b.v. (ref. 2). Concentrations are not corrected for gravitational settling in the firn column as this effect corresponds to only about 1% of the measured levels. EPICA/Dome C CH₄ and δD data are on EDC3 age scales^{5,6}. The Vostok data were synchronized on the EDC gas age scale by using the program Analyseries²⁸. Orbital components and the residual in the CH₄ record are obtained by gaussian filters with the Analyseries program²⁸. The precession band is calculated first ($f = 0.05 \pm 0.01$) on the CH₄ signal interpolated every 1 kyr, then the obliquity band on the first residual ($f = 0.025 \pm 0.005$) and then the ~100-kyr band on the second residual ($f = 0.01 \pm 0.002$).

Received 12 October 2007; accepted 17 March 2008.

1. Delmotte, M. *et al.* Atmospheric methane during the last four glacial–interglacial cycles: Rapid changes and their link with Antarctic temperature. *J. Geophys. Res.* **109**, 12104 (2004).
2. Spahni, R. *et al.* Atmospheric methane and nitrous oxide of the Late Pleistocene from Antarctic ice cores. *Science* **310**, 1317–1321 (2005).
3. Denman, K. L. *et al.* in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (eds Solomon, S. *et al.*) 499–587 (Cambridge Univ. Press, 2007).
4. Blunier, T. & Brook, E. J. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science* **291**, 109–111 (2001).
5. Parrenin, F. *et al.* The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. *Clim. Past* **3**, 485–497 (2007).

6. Loulergue, L. *et al.* New constraints on the gas age–ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr. *Clim. Past* **3**, 527–540 (2007).
7. Blunier, T. *et al.* Synchronization of ice core records via atmospheric gases. *Clim. Past* **3**, 325–330 (2007).
8. EPICA Community Members. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* **444**, 195–198 (2006).
9. Jouzel, J. *et al.* Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science* **317**, 793–796 (2007).
10. Lüthi, D. *et al.* High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* doi:10.1038/nature06949 (this issue).
11. Chappellaz, J. *et al.* Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature* **366**, 443–445 (1993).
12. Prigent, C., Matthews, E., Aires, F. & Rossow, W. B. Remote sensing of global wetland dynamics with multiple satellite data sets. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 4631–4634 (2001).
13. Keppler, F., Hamilton, J. T. G., Brass, M. & Röckmann, T. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature* **439**, 187–191 (2006).
14. Dueck, T. A. *et al.* No evidence for substantial aerobic methane emission by terrestrial plants; a ¹³C-labelling approach. *New Phytol.* **175**, 29–35 (2007).
15. Walter, B. P. & Heimann, M. A process-based, climate-sensitive model to derive methane emissions from natural wetlands: Application to five wetland sites, sensitivity to model parameters, and climate. *Glob. Biogeochem. Cycles* **14**, 745–766 (2000).
16. Kaplan, J. O., Folberth, G. & Hauglustaine, D. A. Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and Holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations. *Glob. Biogeochem. Cycles* **20**, GB2016 (2006).
17. Thonicke, K., Prentice, C. I. & Hewitt, C. D. Modelling glacial–interglacial changes in global fire regimes and trace gas emissions. *Glob. Biogeochem. Cycles* **19**, GB3008 (2005).
18. Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L. & Behl, R. J. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials. *Science* **288**, 128–133 (2000).
19. Lisiecki, L. E. & Raymo, M. E. A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic δ¹⁸O records. *Paleoceanography* **20**, PA2007 (2005).
20. Schmidt, G. A., Shindell, D. T. & Harder, S. A note on the relationship between ice core methane concentrations and insolation. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L23206 (2004).
21. Liu, Z., Otto-Bliesner, B., Kutzbach, J., Li, L. & Shields, C. Coupled climate simulation of the evolution of global monsoons in the Holocene. *J. Clim.* **16**, 2472–2490 (2003).
22. Chiang, J. C. H., Biasutti, M. & Battisti, D. S. Sensitivity of the Atlantic Intertropical Convergence Zone to Last Glacial Maximum boundary conditions. *Paleoceanography* **18**, 1094 (2003).
23. Clement, A. C., Hall, A. & Broccoli, A. J. The importance of precessional signals in the tropical climate. *Clim. Dyn.* **22**, 327–341 (2004).
24. Sun, Y. *et al.* East Asian monsoon variability over the last seven glacial cycles recorded by a loess sequence from the northwestern Chinese Loess Plateau. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**, Q12Q02 (2006).
25. Fischer, H. *et al.* Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination. *Nature* **452**, 864–867 (2008).
26. Spahni, R. *et al.* The attenuation of fast atmospheric CH₄ variations recorded in polar ice cores. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1571 (2003).
27. McManus, J. F. A 0.5-million year record of millennial scale climate variability in the North Atlantic. *Science* **283**, 971–975 (1999).
28. Paillard, D., Labeyrie, L. & Yiou, P. Macintosh program performs time-series analysis. *EOS Trans. Am. Geophys. Un.* **77**, 379 (1996).

Supplementary Information is linked to the online version of the paper at www.nature.com/nature.

Acknowledgements This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint ESF (European Science Foundation)/EC 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. The main logistic support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C). Additional funding support of this work was provided by the European FP6 STREP “EPICA-MIS”, by the French ANR PICC (ANR-05-BLAN-0312-01) and by CNRS/INSU programs. We thank the technical team on the field and all those who helped with the methane measurements at Grenoble (B. Bellier, L. Isabelle, E. Estrangin, L. Chan-Tung) and at Bern (G. Hausammann). We also thank P. Yiou and P. Naveau for their spectral analysis courses at LSCE, and H. Fischer and G. Dreyfus for their comments. This is EPICA publication no. 195.

Author Information Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.C. (jerome@lgge.obs.ujf-grenoble.fr).

Supplemental Material

Offset corrections between the two laboratories

The agreement between the EDC CH₄ measurements performed at Bern and LGGE is generally good, but the Bern data are consistently higher by 6 ppbv because of a different contamination correction^{31,33}. In order to construct a continuous record consistent with earlier Dome C measurements^{31,33}, we added 6 ppbv to all concentrations measured at LGGE along the Dome C record.

Offset between Vostok and Dome C measured at Grenoble

As the two ice cores were measured in the same laboratory (LGGE) but with different gas extraction system, we have checked the offset between the two ice cores by comparing the methane values on the same time scale and time resolution. The offset between uncorrected LGGE EDC measurements and published Vostok results²⁹ is 7.74 ± 0.52 ppbv (corresponding to 1.5% of the average mixing ratio measured in the two cores), with EDC values higher than Vostok values. The Vostok measurements were all performed in the 90's with the previous non-automated LGGE gas extraction system. This 7.74 ppbv difference surprisingly corresponds well to the difference between contamination corrections applied with the older extraction system (around 20 ppbv) and with the new one (around 11 ppbv³³). As there is no measurable drift in our standard gas, the difference may come from an overestimate (underestimate) of the contamination correction with the old (new) system. The Vostok CH₄ data presented in this paper are not corrected for this last offset.

Time resolution of the CH₄ measurements

Figure S2 shows the time resolution of our record as a function of time (0-400 and 400-800 kyr). From 0 to 400 kyr, it gets lower than 1000 years only between four CH₄ consecutive

data pairs. From 400 to 800 kyr, the oldest part of MIS 15 as well as MIS 16 (time range 580-660 kyr) often include CH₄ consecutive data pairs separated by 2 to 3 kyr. The least time resolutions take place during MIS 16 (corresponding to the data published in Spahni et al. (2005)²⁹), when it is possible that our record missed part of the millennial-scale CH₄ variability. The new data covering the oldest section of the EDC record (666-799 kyr BP) show a time resolution ranging between 50 and 2185 years (one occurrence), with a mean of 550 years (gaussian distribution with a sigma of 260 years) and a median of 520 years.

Correlation between CH₄ and EDC temperature warmth maxima

Figure S3 shows the relationship between the maximum CH₄ mixing ratio observed during each of the nine interglacials covered by our record and the concomitant EDC maximum temperature, deduced from δD measurements corrected for the changing isotopic composition of the ocean and for altitudinal changes at the drilling site³⁴. For MIS 1, we consider the first CH₄ maximum taking place at the start of the Holocene. For MIS 15, two maxima are considered in the comparison. The linear regression excluding MIS 9 and MIS 19 has a R² of 0.82 (n=8).

Spectral analyses

The spectral analyses were made via the Analyseries 2.0.3 program on Macintosh³⁵ to extract the most prominent frequencies of our signal. We have used several different spectral analyses and compared them to confirm the robustness of our results. Here we will give a short description of the methods chosen to analyse our results.

The multi-tapered method

In Figure 2a, the EDC methane record is analyzed with this method. We have chosen it to define the amplitude of the different orbital frequencies and compare it on different time scales. This method is independent of the spectral power, even small amplitude oscillations may be considered as significant. This is not the case with a Blackman-Tukey method. The significance of each spectral peak is determined through a F-test (>0.95).

The Blackman-Tukey method

This is the classical method for spectral analysis. We have used it to determine the phase relationship between two sets of data, using two different filters to get the best coherence for any given frequency. For this method, we have resampled the different datasets, using a time resolution of 500 yr.

Filtering

Filtering is performed using a band-pass Gaussian filter with frequency centre determined by the orbital parameter (Figure 2 with the description of frequency and width). The methane record is centered to perform such filtering.

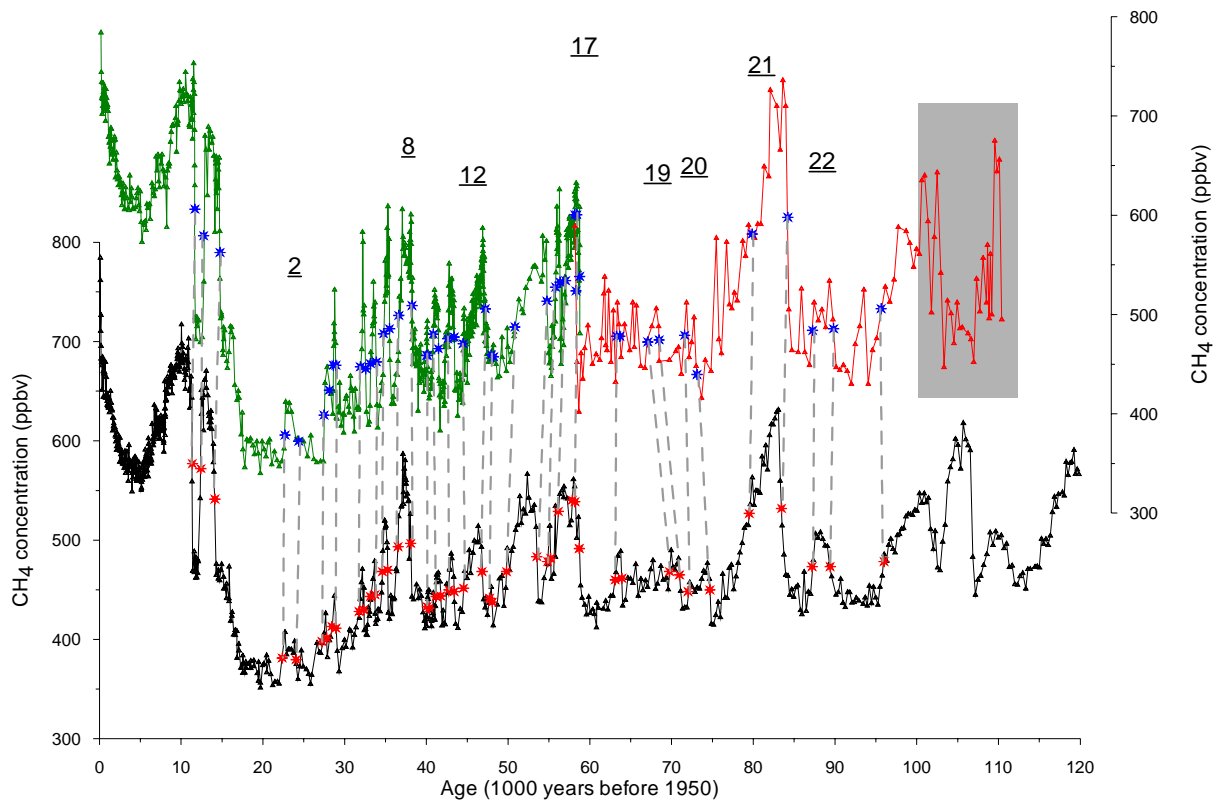
Figures:

Figure S1: Methane values over the last 120 kyr from Greenland composite data^{36,37} (in green, upper part), GISP 2³⁸ (in red, upper part) and EDC¹ (in black, bottom part). The grey shaded area in the upper right part highlights the section of the GISP2 record where stratigraphic disturbances complicate the interpretation (below 2750 m of depth). The blue and red stars locate the mid-transition of 22 Dansgaard-Oeschger events defined in the Greenland CH₄ record^{39,40,41}. The records are on their own timescale. Dashed lines show the correspondence between Greenland and Antarctic CH₄ records. The mean difference of age of any given CH₄ event between EDC and the Greenland composite is 270 yr, and 432 yr for GISP2. The overlap between the Greenland composite and GISP 2, at the onset of DO 16 shows a shift of 300 yr.

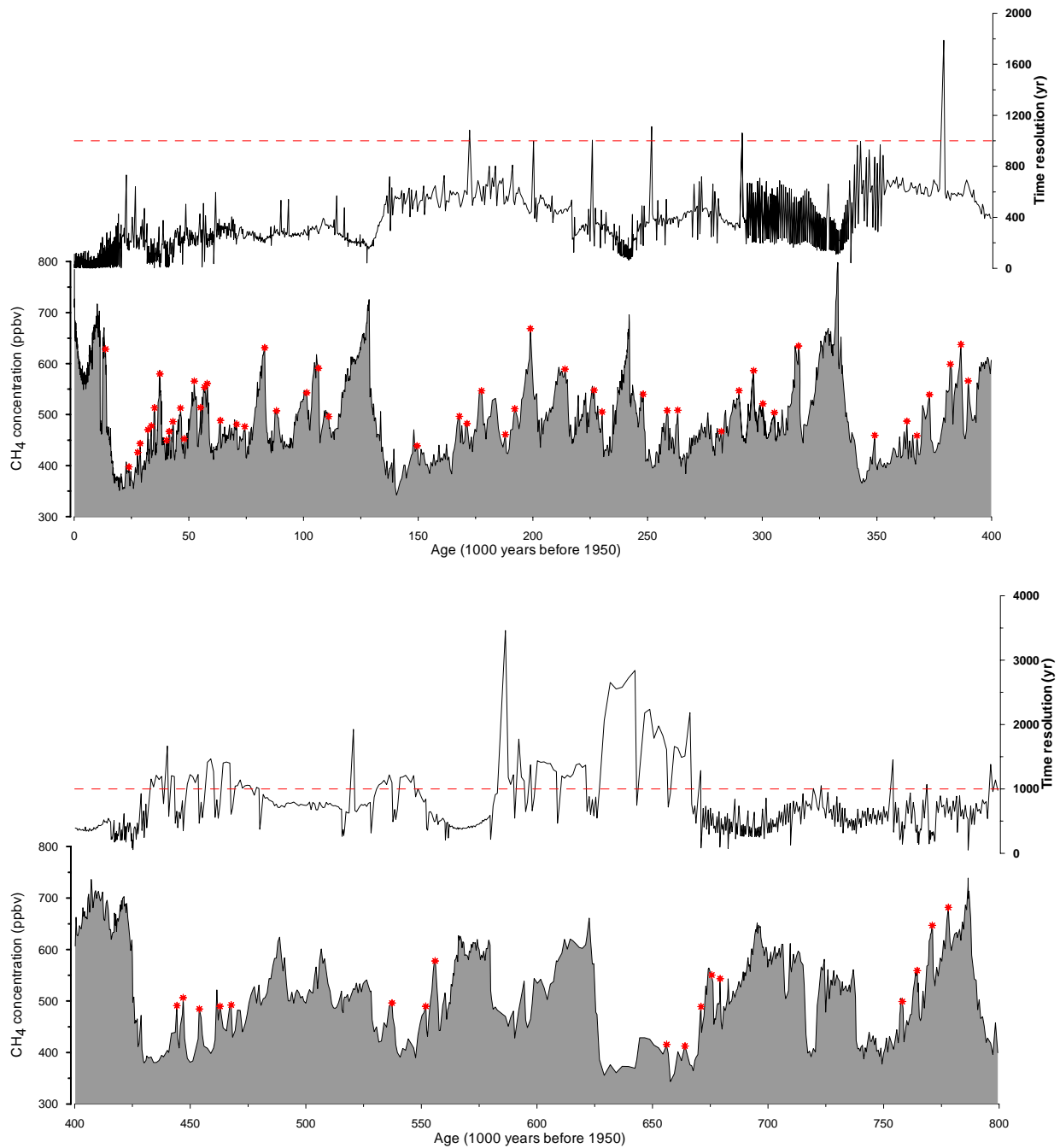


Figure S2: Time resolution of the CH₄ record as a function of time, compared with the millennial-scale CH₄ variability defined from the amplitude of the CH₄ changes and their association with an Antarctic Isotope Maximum (with peak-to-peak synchronicity). The upper panel covers the time range 0-400 kyr and the lower panel 400-800 kyr. The dashed line corresponds to a 1000 year time resolution between two consecutive CH₄ samples.

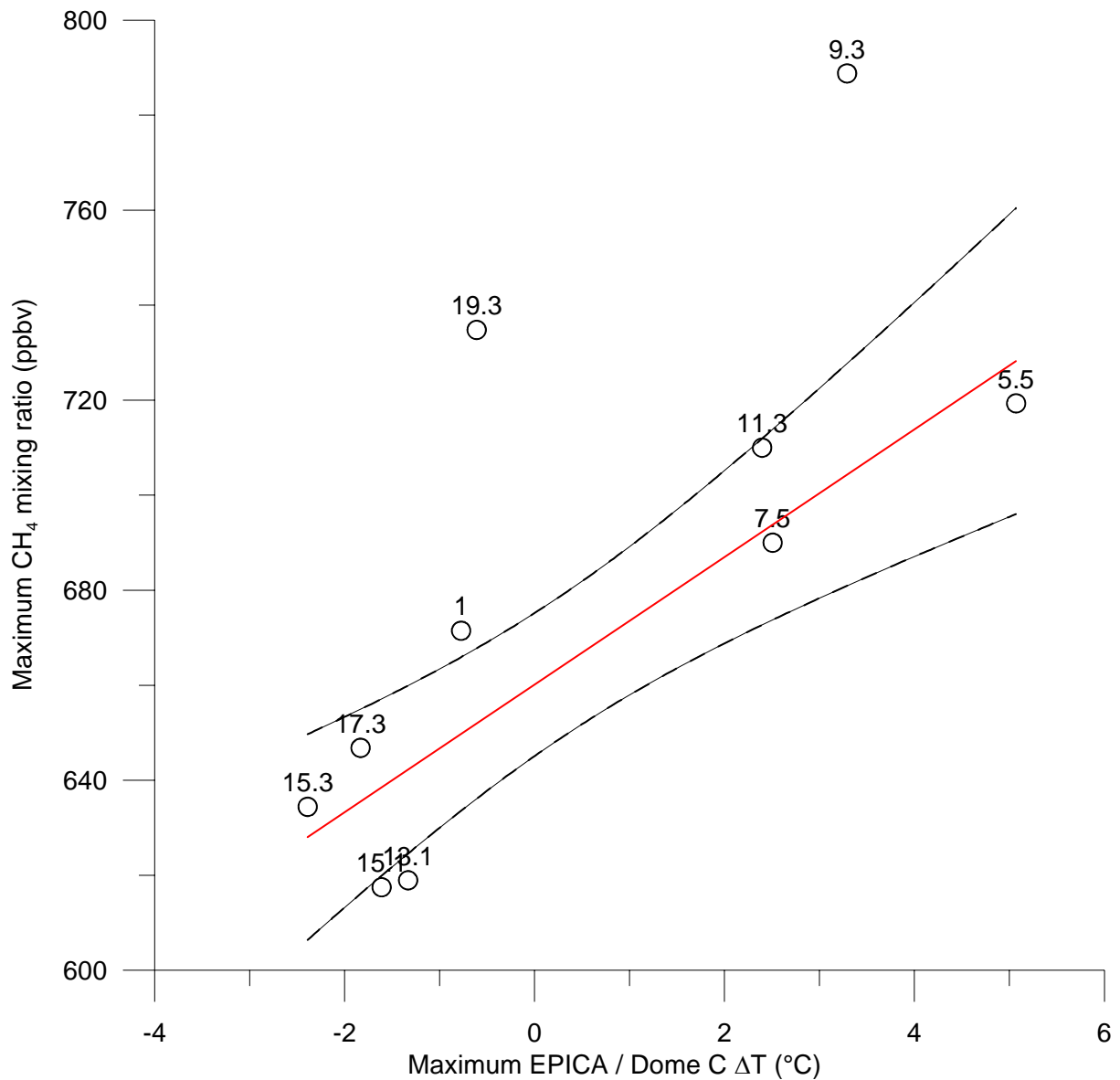


Figure S3 : Relationship between the maximum CH₄ mixing ratio during each of the last nine interglacials (two maxima are considered for MIS 15) and the concomitant maximum EDC temperature warmth³⁴. The Marine Isotope Stage numbering is given for each interglacial. The linear regression (red line) does not include MIS 9 and MIS 19. The two black curves correspond to the 95% confidence interval of the regression.

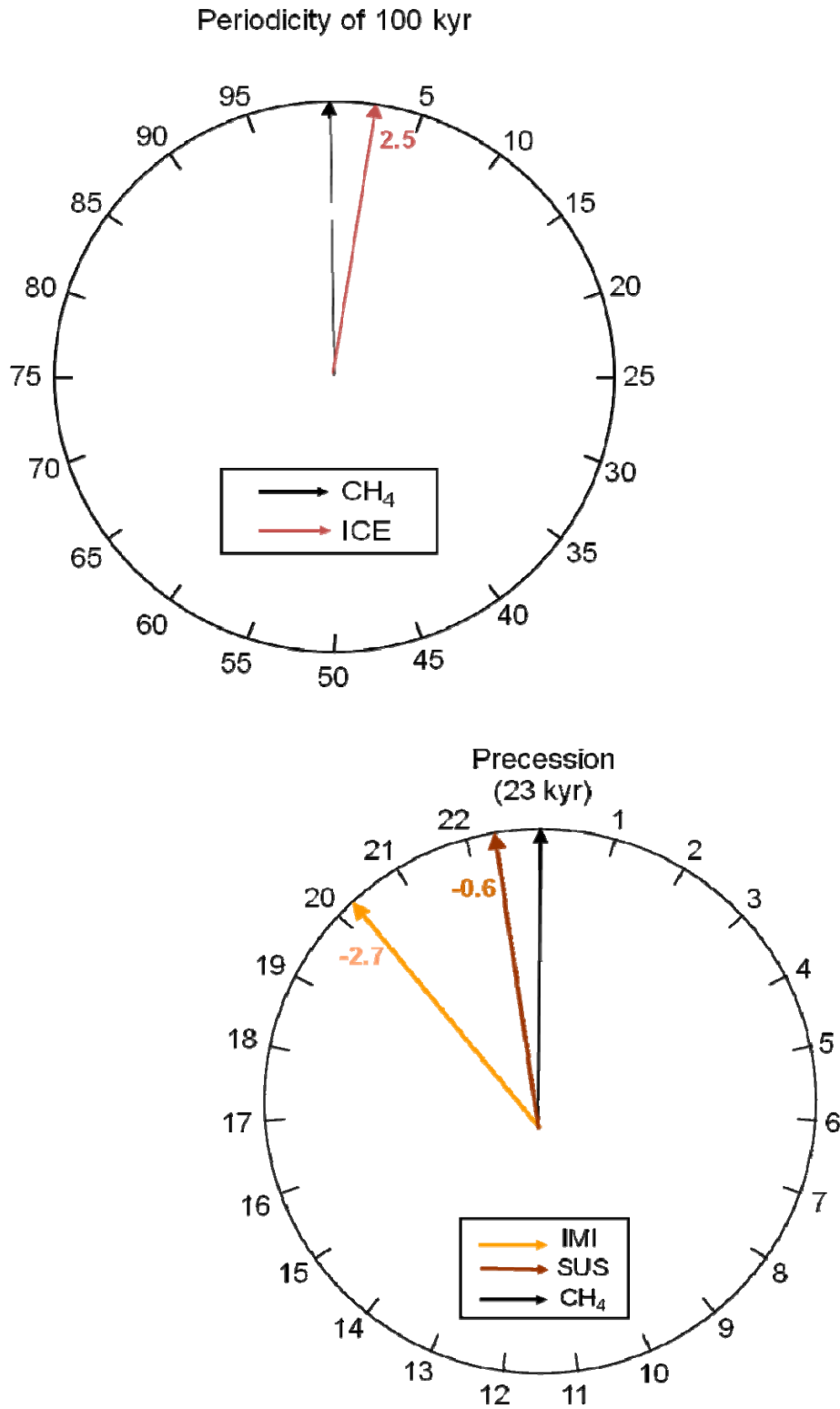


Figure S4: Phase wheels showing the phase relationship between insolation, CH₄ and other proxies. The full circle covers one full period (time given in kyr). Calculations are performed using a Blackman-Tukey method with the Analyseries 2.0.3 program³⁵

On the 100 kyr periodicity, the inverse of ice volume (ICE, directly deduced from the stack isotopic record of benthic foraminifera, LR04) show a lag of 2.5 kyr with respect to CH₄. Note that modelling studies⁴² show that areal changes of the Fennoscandian ice sheet lead by 2 to 4 kyr its volume changes.

On the 23 kyr periodicity, the magnetic susceptibility of Chinese Loess (SUS⁴³) and CH₄ show a similar lag of 2.7 kyr (within 600 yr) on the monsoon index (IMI) of Leuschner and Sirocko (2003)⁴⁴.

Phase wheel uncertainties between CH₄, ICE, SUS and IMI depends on the dating uncertainties for each proxy. Parrenin et al.⁴⁵ indicate for instance a maximum error of 6 kyr when comparing the EDC3 timescale with LR04. Between 0 and 400 kyr, it varies between -1.5 and +3 kyr. The absolute dating uncertainties of the EDC3 timescale is 6 kyr⁴⁵.

References

29. Spahni, R. et al. Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores. *Science* **310**, 1317-1321 (2005).
30. Chappellaz, J. et al. Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. *Journal of Geophysical Research* **102**, 15987-15997 (1997).
31. Flückiger, J. et al. High resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and N₂O. *Global Biogeochemical Cycles* **16**, article no. 1010 (2002).

32. Flückiger, J. et al. N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: insight into global processes. *Global Biogeochemical Cycles* **16**, article no. GB1020 (2004).
33. Bellier, B. PhD manuscript ; Etude des variations du cycle du carbone au cours de l'holocène à partir de l'analyse couplée CO₂-CH₄ piégés dans les glaces polaires. *Laboratoire de glaciologie et de géophysique de l'environnement* (Université Joseph Fourier-Grenoble 1, Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers, Grenoble, 2004).
34. Jouzel, J. et al. Orbital and millennial antarctic climate variability over the past 800000 years. *Science* **317**, 793-796 (2007).
35. Paillard, D., Labeyrie, L. & Yiou, P. Macintosh program performs time-series analysis. *EOS Trans. AGU* **77**, 379 (1996).
36. Blunier, T. et al. Synchronization of ice core records via atmospheric gases. *Climate of the past* **3**, 325-330 (2007).
37. EPICA, C. M. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* **444**, 195-198 (2006).
38. Brook, E. J., Sowers, T. & Orchard, J. Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110000 years. *Science* **273**, 1087-1091 (1996).
39. North Greenland, C. m. High resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature* **2805**, 1-5 (2004).
40. Dansgaard, W. et al. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218-220 (1993).
41. Grootes, P., 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**, 552-555 (1993).

42. Peyaud, V., Ritz, C. & Krinner, G. Modelling the Early Weichselian Eurasian Ice Sheets: role of ice shelves and influence of ice-dammed lakes. *Climate of the past* **3**, 375-386 (2007).
43. Sun, Y. et al. East Asian monsoon variability over the last seven glacial cycles recorded by a loess sequence from the northwestern Chinese Loess Plateau. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**, article no. Q12Q02 (2006).
44. Leuschner, D. C. & Sirocko, F. Orbital insolation forcing of the Indian Monsoon, a motor for global climate change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **197**, 83-95 (2003).
45. Parrenin, F. et al. The EDC3 age scale for the EPICA Dome C ice core. *Climate of the past* **3**, 485-497 (2007).

IV.1.2 Autres variables climatiques enregistrées dans la carotte d'EDC et leur corrélation avec l'enregistrement du CH₄

La carotte EDC est un outil inestimable dans la compréhension des grands changements climatiques sur les derniers 800 ka car elle nous permet d'avoir accès à de multiples informations sur la même carotte, évitant ainsi les problèmes de chronologie inhérents à la comparaison de deux enregistrements issus de forages différents. L'analyse spectrale est l'outil le mieux adapté pour confronter des enregistrements climatiques réels à la théorie de Milankovitch. Nous allons ici, dans la continuité de l'article présenté auparavant, discuter et comparer les composantes orbitales de différents proxys qui sont disponibles actuellement sur les derniers 800 ka. Les variations du CH₄, du CO₂ et des poussières dans les carottes de glaces ont montré une covariation notable avec les températures antarctiques sur les derniers cycles glaciaires-interglaciaires (Spahni et al., 2005 ; Siegenthaler et al., 2005 ; Delmotte et al., 2004 ; Petit et al., 1999), avec des fortes (faibles) concentrations durant les périodes chaudes (froides) pour les deux gaz à effet de serre, et une relation inverse pour les poussières. Les changements de teneurs en gaz à effet de serre sont des amplificateurs du forçage orbital initial et reflètent au premier ordre les variations des réservoirs de carbone biogéniques océaniques et continentales. Pour bref rappel, nous listons la signification climatique des signaux discutés (Tableau 1) :

Variable enregistrée à EDC	Signification climatique
CH ₄	Composante terrestre du cycle du carbone Indicateur de la température de l'Hémisphère Nord
δD	Température Antarctique, climat global
CO ₂	Composante océanique du cycle du carbone
Quantité de poussières continentales	Conditions environnementales en Amérique du Sud
Variable non enregistrée à EDC	
δ ¹⁸ O benthique marin	Volume des glaces, température du fond des océans
Insolation 65°N, 21 juin	Forçage aux hautes latitudes
Indice de la mousson	Réponse climatique à l'insolation aux basses latitudes

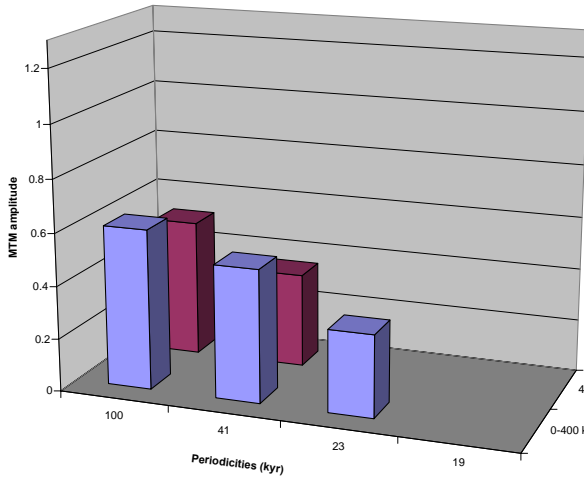
Tableau 1 : Signification climatique des variables enregistrées à EDC : CH₄ (Louergue et al., 2008) ; δD (Jouzel et al., 2007) ; CO₂ (Luethi et al., 2008) ; poussières (EPICA c.m., 2004). Le volume des glaces est défini par les variations du δ¹⁸O benthique (Bintanja et al., 2005 ; Lisiecki et Raymo, 2005), les insolutions ont été calculées par le biais du modèle d'analyse spectrale (Laskar et al., 2004 ; Paillard et al., 1996)

IV.1.2.1 Variations de l'amplitude des composantes orbitales

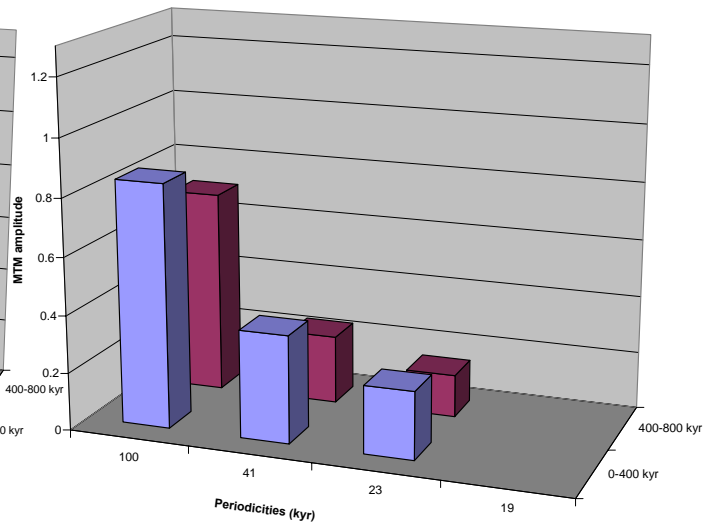
Nous focalisons notre étude sur les variations de l'amplitude des composantes orbitales de ces différents proxys de part et d'autre du MBE (Mid-Brunhes Event). Nous avons au préalable normalisé les variables et effectué une analyse spectrale du signal par la méthode Multi-Taper

(détails dans supplementary material ci-dessus). Les spectres ont été définis comme significatifs pour des valeurs de F-test >0.95 . Cette méthode permet d'une part d'extraire les différentes composantes orbitales d'un signal et d'autre part de comparer les amplitudes de ces différentes composantes orbitales entre elles. Dans la figure 3, nous comparons les spectres pour la période de temps 0-400 ka (barres bleues) et 400-800 ka (barres pourpres).

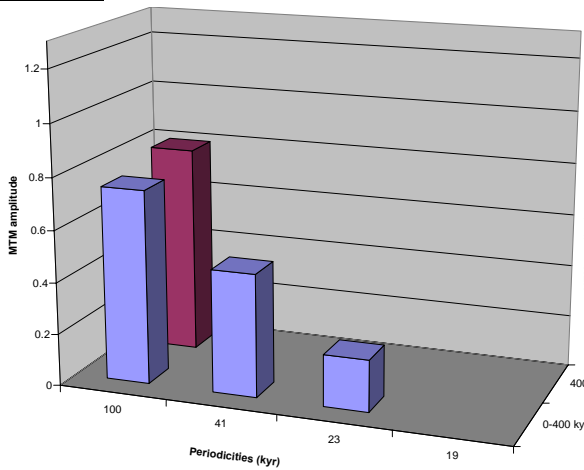
Deutérium



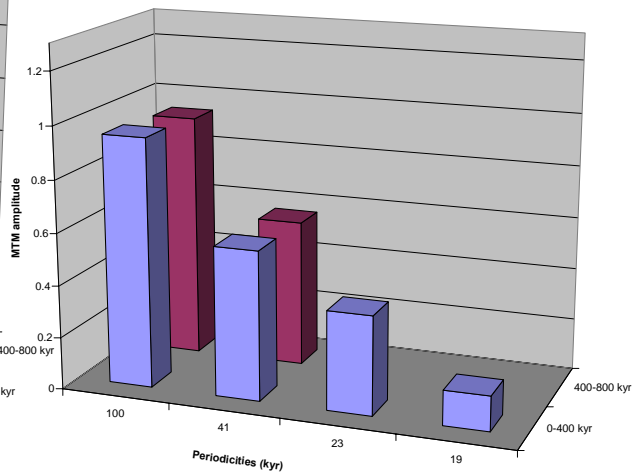
CO₂



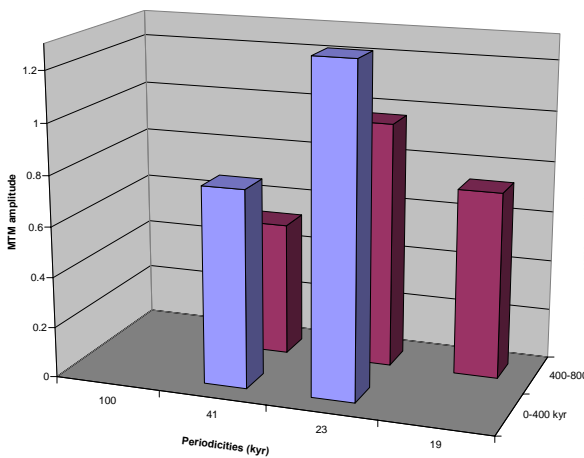
Poussières



Volume des glaces



Insolation 65°N 21 Juin



Indice de la mousson

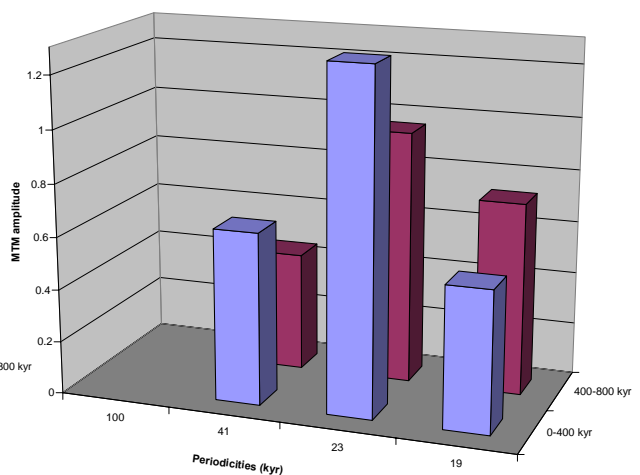


Figure 3 : Spectres en fréquence et en amplitude des enregistrements climatiques à EDC et volume des glaces (Lisiecki et Raymo, 2005), insolation 65°N 21 Juin (Laskar et al., 2004) et indice de la mousson (Leuschner et al., 2003)

La chronologie utilisée dans ce travail est EDC3 (Parrenin et al., 2007 ; Loulergue et al., 2007). Elle est calée en partie sur l'insolation à partir de marqueurs de teneur air pour la partie 0-400 ka et en totalité sur les variations d'insolation via le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ pour la partie 400-800 ka. Dans le premier cas, le proxy utilisé répond directement au changement d'insolation reçue à la surface de la neige, il ne s'agit donc pas de calage d'insolation (ou « orbital tuning » en anglais tel qu'on l'entend en paléocéanographie). Dans le deuxième cas, nous supposons un temps de réponse constant du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ aux variations d'insolation, ce qui peut être assimilé à de l'orbital tuning. Ceci constitue clairement une limite à notre approche lorsque l'on discute des relations de phase entre les signaux. En revanche la méthode est fiable pour extraire les changements de variance associée à telle ou telle période orbitale dans le signal étudié.

Ce travail avait déjà été effectué sur les derniers 400 ka grâce à la carotte de Vostok (Pépin, 2000) ; il mettait alors en évidence deux particularités que nous retrouvons ici :

- le paradoxe du cycle de 100 ka. Cette période est peu marquée dans le spectre de l'insolation alors qu'elle domine largement tous les enregistrements ;
- la présence plus ou moins marquée des composantes obliquité et précession peut être interprétée comme une influence de l'insolation aux basses et/ou hautes latitudes sur certaines variables.

La composante 100 ka montre une augmentation marquée vers le présent pour le deutérium et le CO_2 alors qu'elle diminue pour le méthane et pour les poussières. En utilisant la méthode des ondelettes (Torrence et Compo, 1998), nous avons pu confirmer que la composante 100 ka du méthane est présente sur toute la durée du signal. La question se pose si cette composante est exclusivement liée à l'excentricité ou si elle constitue une combinaison d'harmoniques et notamment des composantes de l'obliquité et de la précession. Pour le méthane (Figure 4), si nous comparons sa composante 100 ka à l'excentricité (Laskar et al., 2004) sur les derniers 800 ka, nous observons une claire dissemblance surtout pour le stade 11. Ceci suggère que cette composante 100 ka du méthane pourrait résulter d'une combinaison de 4 cycles de précession ou de 2-3 cycles d'obliquité, comme cela a été proposé par Huybers et al. (2005). Les mêmes tendances peuvent être notées pour la composante 100 ka du CO_2 et des poussières mais pas pour les isotopes de l'eau. Fondamentalement, les variations d'amplitude de la composante excentricité modulent directement celles de la composante précession. Or dans le signal méthane, nous observons un découplage entre les variations d'amplitude de ces deux composantes orbitales, la composante précession augmentant sur les derniers 400 ka.

Nous n'avons pas de réponse précise à cette problématique de la composante 100 ka, lié ou non au paramètre de l'excentricité ou à des combinaisons d'harmoniques.

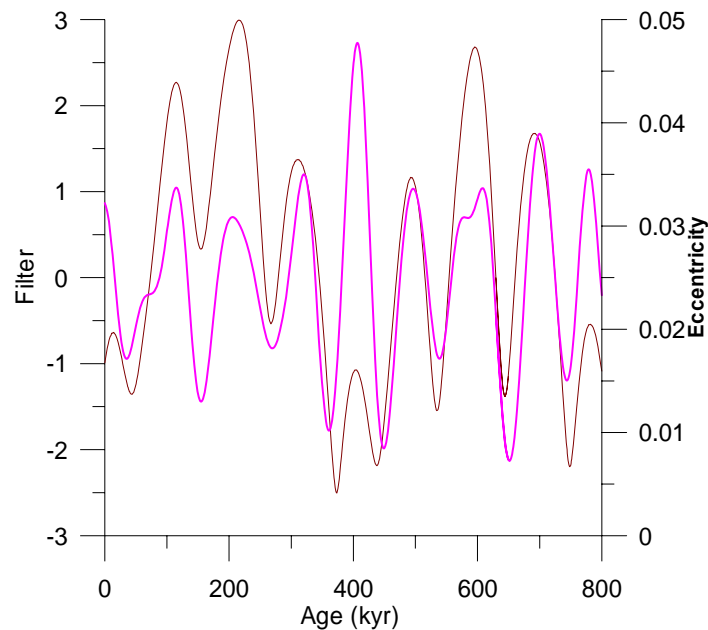


Figure 4 : Comparaison de la composante 100 ka du signal méthane (ligne rose) et de l'excentricité (ligne brune)

La forte corrélation CO₂-température (Luethi et al., 2008) est corroborée par l'analyse spectrale avec des tendances très similaires des spectres des deux signaux. L'amplitude de la composante 100 ka est toutefois plus marquée dans le CO₂ que dans la température. Shackleton et al. (2000) en ont déduit que la composante 100 ka n'est pas liée à la dynamique des calottes de glace mais plutôt au cycle du carbone par le biais des variations de CO₂.

Pour les poussières, nous avons travaillé sur le logarithme népérien des concentrations de poussières à travers le temps (EPICA c.m., 2004 et nouvelles données pour le fond du forage; J.R. Petit, comm. personnelle). Nous retrouvons la même dominance de la composante 100 ka (avec une amplitude de même ordre que pour le CO₂). La particularité de cet enregistrement se situe dans la non-significativité (F-test<0.95) des composantes orbitales obliquité et précession pour la période 400-800 ka. L'apparition des composantes obliquité et précession vers le présent suggère une implication plus forte des variations d'insolation (via le gradient de températures) sur les vents, un des facteurs contrôlant la concentration en poussières dans la précipitation antarctique. Cette augmentation de l'obliquité est en bon accord avec ce que nous voyons dans les paramètres de l'insolation.

Les courbes d'insolation aux basses (indice de la mousson ; Leuschner et al., 2003) et hautes latitudes (65°N, 21 juin) montrent une augmentation des deux composantes précession et obliquité. D'après des simulations récentes réalisées avec le modèle couplé de climat de l'IPSL (Institut Pierre Simon Laplace ; P. Braconnot, comm. personnelle), cette augmentation de l'obliquité aurait un impact important à la fois sur l'amplitude de la mousson et sur la température aux hautes latitudes. En effet, l'augmentation de l'obliquité induit une augmentation de l'insolation d'été dans les zones boréales, un renforcement du gradient équateur-pôles, et une diminution des températures de surface de l'océan aux basses latitudes, avec pour conséquence une augmentation du contraste thermique océan-continent en Asie et donc de la mousson. Ceci est confirmé par bon nombre de proxies liés à la mousson (Sun et al., 2006).

L'augmentation de la précession, qu'on retrouve dans le signal méthane, a un impact sur les variations de la saisonnalité. Cela pourrait agir sur la durée de la saison des pluies par exemple et induire des variations importantes dans la production de méthane aux basses latitudes. Des tests complémentaires par le biais des modèles de l'IPSL sur les variations de la saisonnalité avant 400 et après 400 ka pourraient être nécessaires pour estimer les conséquences sur le cycle hydrologique selon les différents forçages orbitaux et comparer ensuite avec le spectre du méthane.

Pour le volume de glace, nous avons utilisé un stack¹ des données de $\delta^{18}\text{O}$ benthique (Lisiecki et Raymo, 2005) qui représentent à la fois les variations du volume des glaces et la température du fond des océans. Grâce au stack, nous nous affranchissons de la régionalisation du signal benthique. Quant aux variations de température du fond des mers, elles sont relativement stables à l'échelle global. A partir d'un modèle de calottes de l'hémisphère nord et des températures océaniques, Bintanja (et al., 2005) ont indiqué que les changements de température de l'océan profond pouvaient affecter l'enregistrement benthique lors des débuts de glaciations. La tendance moyenne du stack benthique (Lisiecki et Raymo, 2005) et le volume des glaces modélisé (Bintanja et al., 2005) sont toutefois comparables dans leurs structures principales, hormis les entrées en glaciations. Par souci d'homogénéité avec l'article qui précède dans ce chapitre, nous avons utilisé ici les données de Lisiecki et Raymo (2005) comme proxy du volume des glaces. Ce signal ne montre aucune variation de ses

¹ Stack=Compilation de données sur tous les océans dans ce cas précis

composantes orbitales dans le temps, avec une dominance très forte du 100 ka, de même ordre de grandeur que pour le CO₂.

En conclusion, nous avons observé sur des périodes de 400 ka, des variations d'amplitude importantes pour les différentes composantes orbitales, démontrant un système climatique complexe avec des variables climatiques répondant différemment aux forçages orbitaux. Pour la composante 100 ka, qui reste dominante dans la plupart des signaux climatiques, la question d'un forçage par l'excentricité reste ouverte, notamment dans le signal méthane. Pour les composantes de l'obliquité et de la précession, le forçage via l'insolation semble bien présent pour le méthane, le deutérium, les poussières avec une amplitude plus marquée vers le présent, confirmée par une augmentation concomitante de ces composantes dans les signaux d'insolation. Nous allons voir maintenant quelles sont les relations de phase entre ces différents signaux pour chaque composante orbitale.

IV.1.2.2 Relations de phase

A partir d'analyses spectrales croisées (Blackman-Tuckey, cf supplementary material de Louergue et al., 2008), nous avons pu définir, pour chaque période orbitale, des spectres de cohérence et de phase entre chaque variable. Nous ne discuterons ici que des variables climatiques les plus significatives qui n'ont pu être abordées dans l'article ci-dessus et qui montrent un spectre de cohérence >0.8 (cf supplementary material de l'article ci-dessus) avec le méthane dans les principales bandes de fréquences orbitales. Nous avons travaillé sur chaque composante orbitale en filtrant le signal brut afin de s'affranchir de la variance non attribuée à la composante concernée.

L'analyse des relations de phase entre les isotopes de l'eau et les gaz à effet de serre dépend de la qualité de l'estimation du delta âge, dont l'incertitude peut atteindre 1000 ans (chapitre V). Des tests de sensibilité effectués par Pépin et al. (2000) montraient toutefois que cette incertitude ne remettait pas en cause les relations de phase déduites sur 400 ka avec la carotte de Vostok. Qui plus est, nous nous appuyons ici sur la datation du gaz déduite du scénario 4 (chapitre V), dont nous avons prouvé empiriquement la cohérence dans l'évaluation du delta-âge, au moins sur les derniers 140 ka. Les relations de phase déduites des comparaisons entre les signaux glace et les signaux comme le volume de glace ou les variations d'insolation peuvent en revanche être affectées par les incertitudes sur la chronologie du forage, soit sous la forme de la durée des événements (20% d'incertitudes à EDC ; Parrenin et al., 2007), soit

concernant la datation absolue (erreur de 6 ka à 800 ka ; Parrenin et al., 2007). La résolution des enregistrements constitue aussi un facteur limitant.

Une erreur systématique de l'ordre de 6 ka sur la datation absolue d'EDC pourrait conduire à des valeurs de phase différentes de celles que nous présentons par la suite. Mais c'est un scénario peu probable, les erreurs de datation n'étant pas constantes sur l'ensemble de l'enregistrement. En conséquence il est difficile de quantifier l'erreur inhérente à notre analyse de phase. Nous proposons une erreur moyenne sur ces relations de phase de l'ordre de 4 ka sur l'ensemble des 800 ka, liée à l'erreur visuelle quant à la détermination des maxima de chaque période dans chaque signal (2 ka), à l'erreur sur la datation (1 ka) et à l'erreur associée à une hypothèse de constance de phase (1 ka (Waelbroeck et al., 1995)).

En prenant le signal méthane comme référence temporelle, nous avons déterminé le phasage sur les derniers 800 ka en fonction des autres variables selon la période orbitale considérée (Tableau 2 et Figure 5) :

- pour la composante de 100 ka, le CH₄ montre un retard de 3.3 ka par rapport aux isotopes de l'eau, de 1.4 ka par rapport aux poussières et de 600 ans par rapport au CO₂ ;
- pour la composante obliquité, le CH₄ montre un retard de 600 ans par rapport aux poussières, évolue en phase (dans une marge d'erreur de 200 ans) avec la température et est en avance de 2.3 ka sur le CO₂ ;
- pour la composante précession, le CH₄ montre un retard de 500 ans par rapport à la température et est en avance de 400 ans par rapport au CO₂ et de 2.4 ka par rapport aux poussières.

Composantes orbitales	100 ka Phase (ka)	41 ka Phase (ka)	23 ka Phase (ka)
Isotopes de l'eau	-3.3	-0.2	-0.5
CO ₂	-0.6	+2.3	+0.4
Poussières (ln dust inversé)	-1.4	-0.6	+2.4
Insolation 65°N	-0.5	-5.6	-2
Indice de la mousson	-	-5.6	-
Volume des glaces (inversé)	+2.5	+1.2	+1.6

Tableau 2 : Analyse spectrale croisée par rapport au méthane des enregistrements d'EDC et par rapport à d'autres variables climatiques climatiques. Tenir compte d'une incertitude moyenne de 4000 ans sur chaque phase

Pour toutes les composantes orbitales, les variations d'insolation et les variations de températures apparaissent en avance par rapport aux gaz à effet de serre et aux variations du volume des glaces. Comme l'avaient déjà souligné Pépin et al. (2001) sur 400 ka, le retard des variations du volume des glaces par rapport au méthane et au CO₂ (excepté pour l'obliquité), étendu ici à 800 ka, suggèrent que leur forçage est nécessaire pour conduire à la désintégration progressive des calottes de glace de l'Hémisphère Nord durant les déglaciations.

Pour la composante 100 ka, le déphasage de 3300 ans entre température et méthane résulte essentiellement du déphasage observé lors des entrées en glaciation (Pépin, 2000). La composante de l'insolation pour cette périodicité ne semble pas jouer un rôle primordial dans les variations de température vu son retard sur cette dernière ; cette déduction semble en désaccord avec l'analyse récente de Kawamura et al. (2007), basée sur la carotte de Dome Fuji, qui conclut que l'insolation à 65°N constitue bien le moteur des changements climatiques antarctiques et des gaz à effet de serre. Il convient donc de distinguer le rôle moteur joué par cette insolation en début de déglaciation, du rôle plus minoritaire suggéré par notre analyse de phase pour les fins d'interglaciaires. Le retard des changements du volume de glace par rapport à la température et le CO₂ pour la composante à 100 ka est en accord avec Shackleton et al., (2000).

Pour la composante à 41 ka, les réponses simultanées des insolutions à basses (IMI) et hautes latitudes (INS) et des températures de l'Hémisphère Nord (CH₄) et de l'Hémisphère Sud (δD)

au forçage de l'obliquité semblent être en accord avec la théorie du canon de l'insolation (Shulz et al., 2006). A partir des données d'insolation estivales de l'Hémisphère Nord et Sud sur les derniers 2 Ma, il a été défini qu'avant chaque terminaison, les insolation dans les deux hémisphères augmentaient de concert avec un léger retard temporel de l'Hémisphère Sud. Ces chevauchements sont générés par des variations dans l'obliquité et la précession et modulés par l'excentricité. Cette théorie propose que ces chevauchements soient impliqués dans le forçage des terminaisons due à un couplage des réchauffements aux hautes latitudes.

Pour cette composante et celle de la précession, il semblerait que les variations de la composante terrestre du cycle du carbone (CH_4) soit plus rapide que sa composante marine (CO_2), ce qui est attendu compte tenu des temps de réponse de ces deux réservoirs.

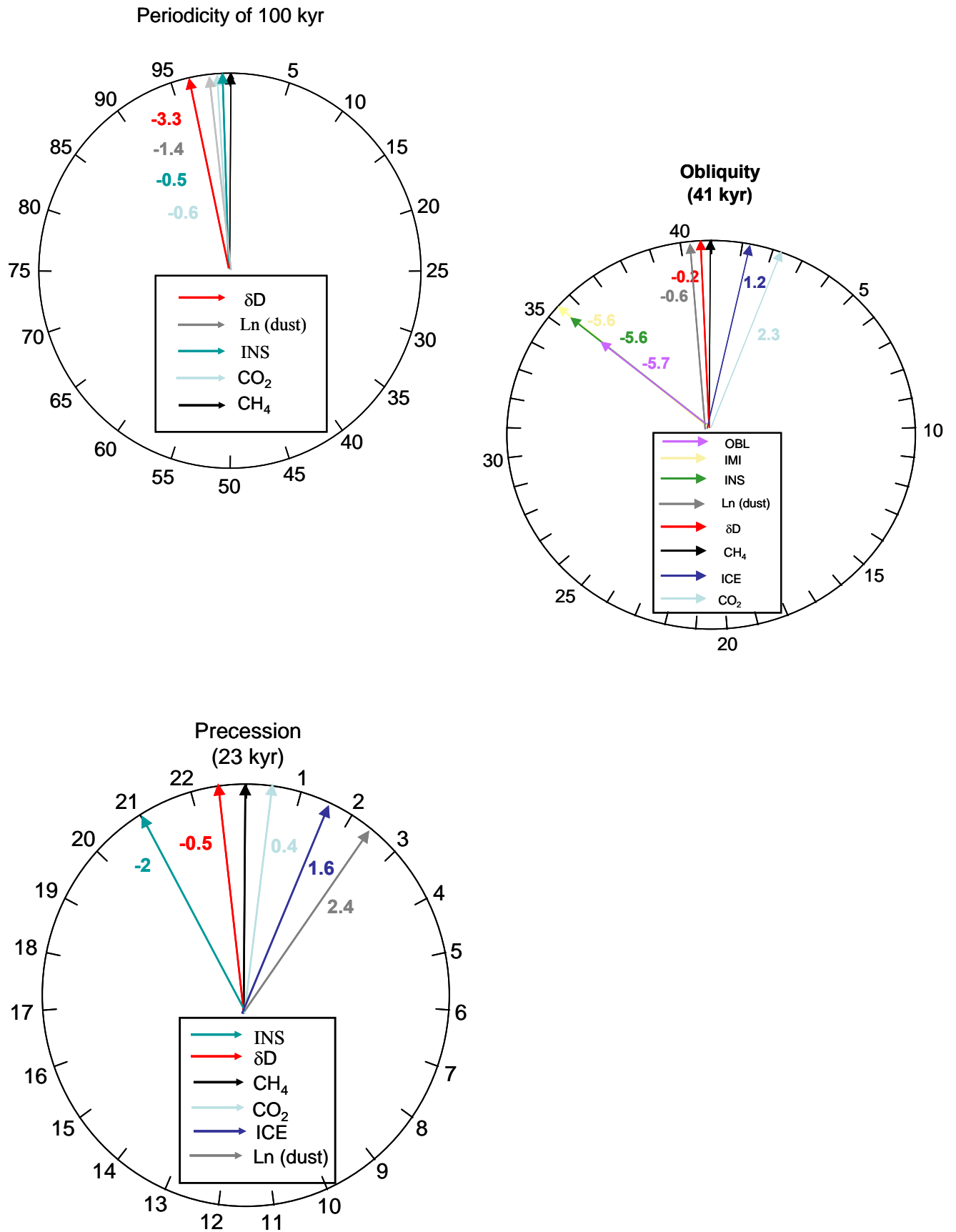


Figure 5 : Relations de phase pour chaque cycle entre les isotopes de l'eau, CO_2 , CH_4 et autres variables climatiques

Pour la composante de la précession, les poussières semblent être en retard par rapport à toutes les autres variables climatiques y compris le volume des glaces.

IV.2. Séquence temporelle des événements lors des 9 dernières transitions climatiques

Pour mieux comprendre la dynamique des transitions glaciaires-interglaciaires ou terminaisons, nous avons effectué une étude détaillée de la séquence des événements en température, gaz à effet de serre et poussières et avons déterminé les relations de phase entre ces différentes variables climatiques (Tableau 3). En effet, grâce aux nouvelles données d'EDC sur les 8 derniers cycles climatiques, nous pouvons discuter la séquence des événements sur les 9 dernières terminaisons, complétant ainsi les travaux préalables sur cette thématique (Delmotte et al., 2004 ; Pépin et al., 2001).

Les travaux antérieurs ont indiqué qu'en règle générale, les variations du CO₂ et du méthane montrent un retard de quelques centaines d'années par rapport à la température. Ceci a été démontré pour la dernière déglaciation (Ahn et al., 2004 ; Caillon et al., 2003 ; Monnin et al., 2001) et les trois terminaisons antérieures (Delmotte et al., 2004 ; Fischer et al., 1999) mais la définition exacte du retard fait encore débat actuellement, vu qu'il dépend énormément des incertitudes sur la datation du gaz (Loulergue et al., 2007).

Les incertitudes que nous considérons par la suite ne prennent en compte que les incertitudes sur la définition des pointeurs visuels, en lien avec la limite de résolution des signaux. S'y ajoute en principe l'incertitude sur le delta âge pour les comparaisons de variables enregistrées dans la glace et le gaz, incertitude qui pourrait atteindre 1000 ans. Mais nous ne sommes pas en mesure de la quantifier précisément en fonction de la profondeur.

IV.2.1 Séquence des événements

Nous avons localisé l'initiation de chaque transition pour chaque variable (Tableau 3 et Figure 6) étudié dans EDC (deutérium, CO₂, CH₄, poussières), puis déterminé le déphasage de ces variables entre elles. Dans la figure 6, nous avons inversé l'échelle des poussières (log dust) par commodité visuelle.

La plupart des transitions glaciaire-interglaciaires en méthane sont caractérisées par deux phases d'augmentation, une première lente en début de transition suivie d'une deuxième beaucoup plus rapide, coïncidant avec l'augmentation brutale de température dans

l'Hémisphère Nord dans le cas de la transition I (Chappellaz et al., 1993). Cette deuxième phase d'augmentation s'accompagne pour les 4 terminaisons les plus récentes (de 0 à 420 ka BP) par une diminution du volume des glaces (Pépin et al., 2001).

Transition I		
Age événement (ka)	Retard % début transition (ka)	Incertitude (1 σ)
▼ Dust 19.2		0.8
▲ δ D 18.2	1	0.7
▲ CO ₂ 17.6	1.6	0.5
1 ^{ère} ▲ CH ₄ 17.5	1.7	0.7
2 ^{ème} ▲ CH ₄ 14.3	4.9	0.2

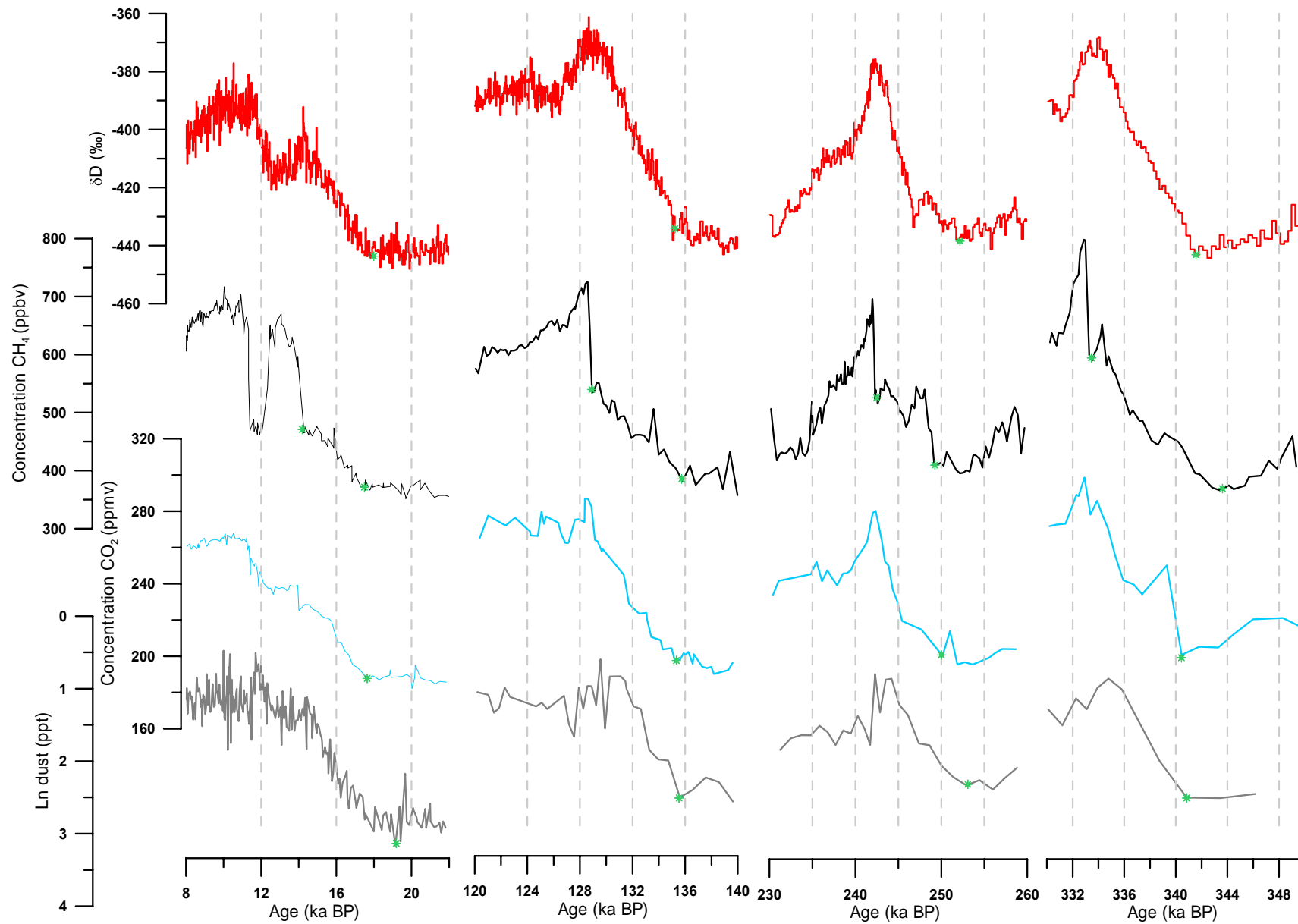
Tableau 3 : Séquence des événements en début de transition (1^{ère} transition sur cette page, les 8 autres sur la page suivante). Les flèches ▼ et ▲ indiquent si la transition est associée à une diminution ou une augmentation de la variable considérée

Figure 6 : voir pages suivantes ; de haut en bas ; isotopes de l'eau (Jouzel et al., 2007), méthane (Louergue et al., 2008), CO₂ (Luethi et al., 2008), poussières (EPICA, c.m., 2004 ; J.R. Petit, comm. personnelle) lors des 9 dernières terminaisons. Les pointeurs utilisés pour le début des terminaisons sont marqués d'un astérisque vert.

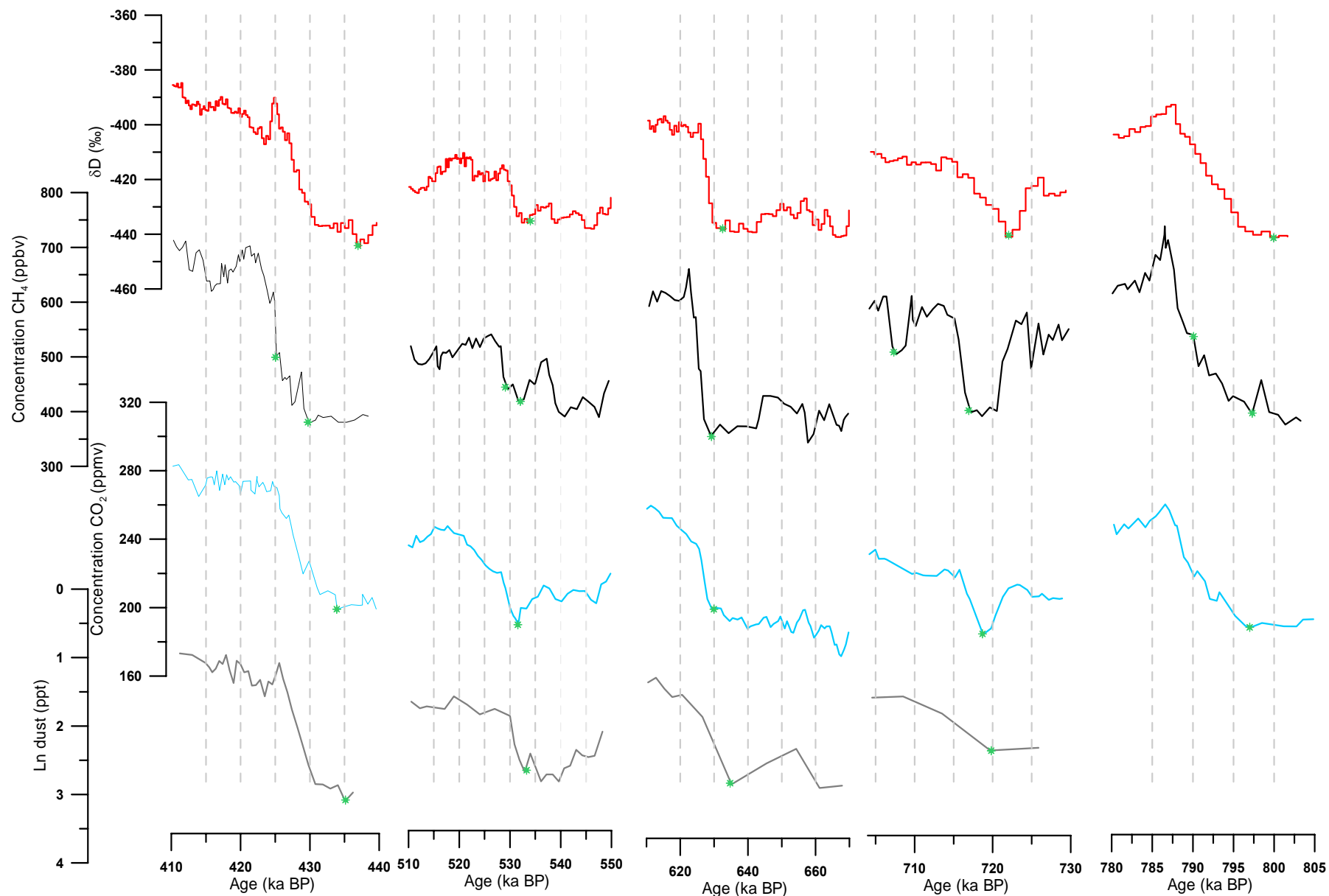
IV- Méthane et climat

Transition II			Transition III			Transition IV			Transition V		
Age événement (ka)	Retard % début transition (ka)	Incertitude (1σ)	Age événement (ka)	Retard % début transition (ka)	Incertitude (1σ)	Age événement (ka)	Retard % début transition (ka)	Incertitude (1σ)	Age événement (ka)	Retard % début transition (ka)	Incertitude (1σ)
▼Dust 135.5		0.6	▼Dust 253		0.9	1 ^{ère} ▲ CH ₄ 344.2		0.6	▲ δD 436.9		0.7
1 ^{ère} ▲ CH ₄ 135.4	0.1	0.8	▲ δD 252.8	0.2	0.5	▲ δD 341.6	2.6	0.3	▼Dust 435.1	1.8	0.5
▲ CO ₂ 135.2	0.3	0.7	▲ CO ₂ 250.8	2.2	0.8	▼Dust 340.6	3.6	0.3	▲ CO ₂ 433.9	3	0.6
▲ δD 135.2	0.3	0.5	1 ^{ère} ▲ CH ₄ 249.3	3.7	0.3	▲ CO ₂ 340.5	3.7	0.4	1 ^{ère} ▲ CH ₄ 430	6.9	0.5
2 ^{ème} ▲ CH ₄ 128.8	6.7	0.2	2 ^{ème} ▲ CH ₄ 242.2	10.8	0.2	2 ^{ème} ▲ CH ₄ 333.5	10.7	0.2	2 ^{ème} ▲ CH ₄ 425.2	11.7	0.3
Transition VI			Transition VII			Transition VIII			Transition IX		
▲ δD 533.9		0.4	▼Dust 635.7		0.4	▲ δD 722.1		0.3	▲ δD 799.9		0.5
▼Dust 532.3	1.6	0.4	▲ δD 632.9	2.8	0.5	▼Dust 719.8	2.3	0.7	1 ^{ère} ▲ CH ₄ 797.3	2.6	0.7
1 ^{ère} ▲ CH ₄ 532	1.9	0.6	▲ CO ₂ 629.1	6.6	0.8	▲ CO ₂ 718.8	3.3	0.5	▲ CO ₂ 796.93	3	0.7
▲ CO ₂ 531.7	2.2	0.3	1 ^{ère} ▲ CH ₄ 628.6	7.1	0.3	1 ^{ère} ▲ CH ₄ 717	5.1	0.5	2 ^{ème} ▲ CH ₄ 790	9.9	0.6
2 ^{ème} ▲ CH ₄ 528.9	5	5				2 ^{ème} ▲ CH ₄ 707	15	0.4			

IV- Méthane et climat



IV- Méthane et climat



La succession des événements au cours des 9 terminaisons n'est pas systématiquement la même mais nous pouvons extraire les tendances fortes suivantes :

- 1) L'initiation de la déglaciation dans les 4 signaux étudiés se fait d'abord par une augmentation de la température Antarctique. Cette variation de la température Antarctique est précédée par les variations de l'insolation aux hautes latitudes Nord (Kawamura et al., 2007) mais ce point ci est encore sujet à discussion selon les techniques utilisées (Alley et al., 2002).
- 2) Une diminution de l'apport poussières parvenant à EDC, souvent synchrone avec l'augmentation de température, supposant une humidification et un réchauffement de la zone Patagonienne et/ou Andine (J.R. Petit, comm. personnelle) permettant ainsi la réduction de l'injection de poussières dans l'atmosphère et son transport jusqu'en Antarctique. Cette diminution des poussières conduit en parallèle à une réduction de la fertilisation de la productivité océanique de surface par l'apport de fer (Sigman et al., 2000).
- 3) Une augmentation du CO₂ par le biais de la diminution de la pompe biologique océanique induit une diminution de l'export de carbone vers l'océan profond donc une accumulation de CO₂ dans l'atmosphère (Koehler et Fischer, 2002). Cette augmentation est accompagnée par celle du méthane, qui proviendrait en partie des émissions aux basses latitudes, des rétroactions liées au puits atmosphérique et des retraits marginaux des calottes de l'Hémisphère Nord sur leur marge sud (cf section IV.2.2).
- 4) En parallèle à l'augmentation du réchauffement de l'Hémisphère Sud, la couverture de la glace de mer de l'océan Austral se réduit conduisant à une rupture de la stratification de l'océan sud (Koehler et Fischer, 2002), contribuant alors à un transfert de chaleur plus intense vers les hautes latitudes nord.
- 5) Ceci conduit à une accélération de l'augmentation du méthane, en parallèle au réchauffement de l'Hémisphère Nord (Pépin et al., 2001 ; Petit et al., 1999) pour les toutes les terminaisons sauf la VII^{ème}. Cette augmentation marquée des températures de l'Hémisphère Nord liée à un apport de chaleur des basses latitudes et des zones sud s'accompagne d'une diminution du volume des calottes de glace et permet la poursuite de l'élévation du niveau des mers (Lambeck et Chappell, 2001).

Nous révélons donc par cette étude étendue aux 9 dernières terminaisons climatiques, que la succession des événements au cours d'une déglaciation, proposée auparavant par d'autres

auteurs, s'applique à la plupart des terminaisons des derniers 800 ka. Une exception notable concerne la transition VII, dépourvue d'une seconde phase d'augmentation du méthane accompagnant le retrait massif des calottes de glace de l'Hémisphère Nord. Une explication envisageable tiendrait à une moindre intensité du déglacement durant cette transition VII. En effet la période glaciaire MIS 16 précédant cette transition est l'une des plus froides enregistrées à EDC (Jouzel et al., 2007) ; elle est accompagnée des teneurs les plus basses observées en CO₂ pour les derniers 800 ka (Luethi et al., 2008).

Les retards différents observés entre les variables étudiées, d'une terminaison à l'autre, peuvent résulter des configurations orbitales différentes également. En effet, lors de la terminaison II par exemple, l'augmentation de l'insolation à 65°N au solstice d'été dure 40% plus longtemps et atteint une intensité 4% plus forte que pour la terminaison I (Berger et Loutre, 1991), impliquant donc une vitesse de fonte des calottes différentes (Alley et al., 2002). Le rebond isostatique (remontée du continent allégé par la fonte de la masse de glace ; Peltier et al., 1998), processus lent, pourrait moduler les vitesses de fonte de la calotte liées aux amplitudes d'insolation. Cela pourrait jouer un rôle dans la séquence des événements et peut-être dans l'occurrence des événements rapides en fin de transition. Si l'augmentation de l'insolation est importante, elle impliquerait une fonte rapide de la calotte sans que le rebond isostatique l'accompagne simultanément. Inversement, une fonte lente (liée à une amplitude faible de changement d'insolation) permet au rebond isostatique d'accompagner cette réduction du volume de glace ; ceci permet de maintenir la calotte à une altitude plus élevée, ralentissant la fonte et permettant le maintien d'une calotte jusqu'à un moment plus avancé dans la transition. Cette présence d'une calotte encore bien développée en cours de transition permettrait alors la mise en place de débâcles glaciaires importantes (Heinrich I) ou de relargages d'eau douce tardifs (ex : Younger Dryas). Ce modèle conceptuel qualitatif nécessiterait d'être évalué par une modélisation couplée océan-atmosphère-cryosphère en fonction de paramètres d'insolation variables.

En résumé, une variation des paramètres astronomiques initie les changements climatiques amplifiés par les gaz à effet de serre, ces derniers contribuant, par leur forçage radiatif direct, à un réchauffement global de 0.95°C (Petit et al., 1999). D'autres rétroactions se mettent en place en parallèle, avec les modifications de l'albédo (banquise, végétation, nuages, etc.) ou encore du contenu en vapeur d'eau de l'atmosphère, avec finalement un retrait des calottes de l'Hémisphère Nord. Les différences enregistrées d'une transition à l'autre pourrait résulter

d'une combinaison de différences en 1) amplitude du changement d'insolation à 65°N, 2) volume des glaces développées durant la période glaciaire précédant la terminaison, et 3) rétroaction calotte / rebond isostatique. Améliorer cette description conceptuelle dépend désormais en premier lieu de l'amélioration des datations absolues et relatives pour chaque transition et chaque variable.

IV.2.2 La dernière transition : approche quantitative du bilan du méthane

Le dernier maximum glaciaire (DMG), la dernière transition et le début de l'Holocène sont un cas d'étude très intéressant pour mieux contraindre les causes des variations du méthane en lien avec le climat. De nombreuses informations continentales, marines ou glaciaires sont disponibles à haute résolution. Des simulations climatiques existent au moins pour le DMG et le début de l'Holocène, permettant de quantifier indirectement différents éléments du bilan du méthane. Dans cette section, nous présentons à la fois une discussion qualitative et l'état de l'art des approches quantitatives du bilan du méthane, incluant notre contribution à l'interprétation de mesures isotopiques réalisées par nos collègues allemands de l'Institut Alfred Wegener à Bremerhaven (dans le cadre du projet EPICA).

Le méthane montre pendant la dernière déglaciation un doublement de ses valeurs, passant de 350 à 700 ppbv (Figure 7) entre le DMG et l'Holocène préindustriel (PIH) (Chappellaz et al., 1990).

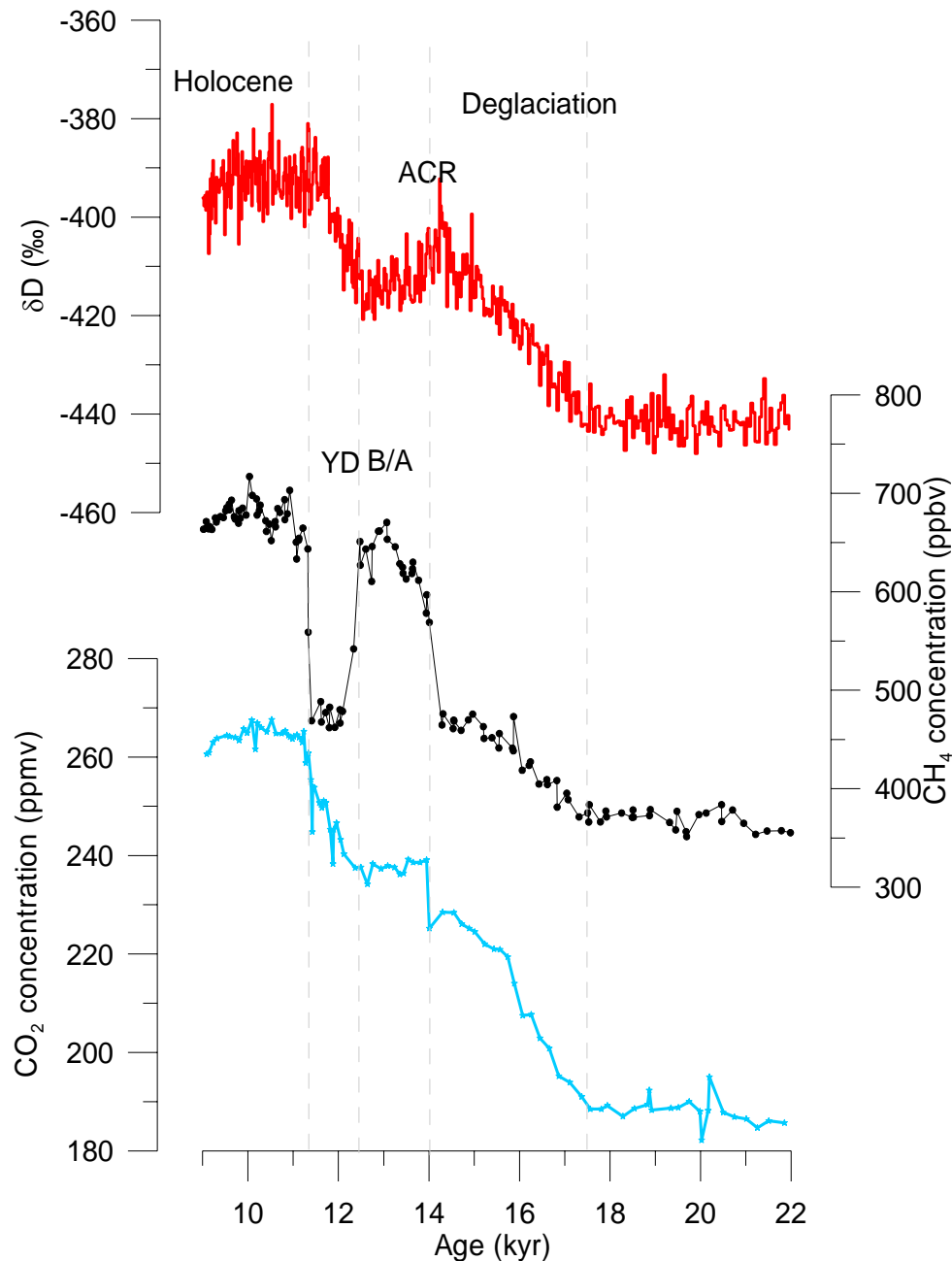


Figure 7 : De haut en bas ; données deutérium (Jouzel et al., 2007), méthane (Loulergue et al., 2008 ; Spahni et al., 2005 ; Monnin et al., 2001) et CO₂ (Luethi et al., 2008 ; Monnin et al., 2001) lors de la dernière transition glaciaire-interglaciaire

Cette transition se produit en 4 étapes (Monnin et al., 2001 ; Jouzel et al., 1995) :

- la première couvre le début de la déglaciation avec un réchauffement important en Antarctique et une augmentation lente des concentrations en méthane (d'environ 150 ppbv) et en CO₂ (40 ppmv) ;
- la seconde étape montre une augmentation brutale du méthane (à nouveau ~150 ppbv) suivie d'un plateau ; elle est accompagnée d'une transition rapide et d'un plateau en CO₂, et d'une relative stabilisation des températures en Antarctique. Cet intervalle correspond au Bolling Allerod (B/A), phase chaude dans la région Nord

Atlantique et à l'Antarctic Cold Reversal (ACR), observée en Antarctique (Blunier et al., 1997 ; Jouzel et al., 1995) ;

- la troisième étape est marquée par une diminution importante des concentrations en méthane (de l'ordre de 180 ppbv) et une augmentation progressive du CO₂. Cet intervalle correspond au Younger Dryas (appelée aussi Dryas récent) dans la région Nord Atlantique et à une période de réchauffement en Antarctique, reflétant la bascule bipolaire ;
- la quatrième et dernière étape représente le début de l'Holocène avec des valeurs moyennes en méthane de l'ordre de 650 ppbv en Antarctique (~700 ppbv au Groenland) et de 265 ppmv en CO₂. L'optimum de température est atteint dans les deux hémisphères.

Le parallélisme entre l'augmentation de méthane et les variations de température du Groenland et plus généralement de l'hémisphère nord reflète qualitativement le rôle prépondérant attendu du milieu continental sur l'évolution du bilan de CH₄, les sources de méthane océanique, notamment dans l'hémisphère sud, étant largement minoritaires. L'évaluation plus précise des mécanismes impliqués en milieu continental, ainsi que du puits atmosphérique, s'appuie à la fois sur les tendances temporelles du signal de concentration, et sur les contraintes numériques comprenant :

- des teneurs moyennes de 350 et 700 ppbv au DMG et au PIH ;
- un gradient interpolaire inexistant durant le DMG et augmentant à environ 26 ppbv durant le Bolling-Allerod et le Younger Dryas, puis environ 44 ppbv au début de l'Holocène (Dällenbach et al., 2000 ; Chappellaz et al., 1997 ; Brook et al., 2000) ;
- une signature isotopique D/H du méthane stable ou légèrement décroissante au début du Bolling-Allerod et après le Younger Dryas (Sowers, 2006) ;
- une signature isotopique ¹³C/¹²C du méthane diminuant de 3,5‰ entre le DMG et le PIH, avec des fluctuations parallèles aux variations du rapport de mélange.

Pendant le DMG, les faibles valeurs en méthane impliquent des sources réduites ou un puits plus important, ou toute combinaison des deux. La majeure partie des surfaces continentales aux hautes latitudes étaient recouvertes par la glace, ce qui suggère une prépondérance des émissions aux basses et moyennes latitudes (Chappellaz et al., 1990 ; Brook et al., 2000 ; Dällenbach et al., 2000).

A partir du gradient interpolaire, et à l'aide d'un modèle 3 boîtes de la distribution des sources et puits (Sud, Nord, Tropiques ; Chappellaz et al., 1997), Brook et al., (2000) et Dällenbach et al. (2000) expliquent les valeurs stables à 350 ppbv du DMG et l'absence de gradient par une prépondérance des sources tropicales. Pourtant les résultats d'un modèle de BIOME utilisant les simulations climatiques pour le DMG (Kaplan et al., 2002) suggèrent que les surfaces des zones humides étaient globalement 15 % plus importantes qu'aujourd'hui, en particulier avec l'émergence de nouveaux marécages sur les plateaux continentaux tropicaux émergés suite à la baisse du niveau marin. Les calculs de flux associés conduisent à des émissions de méthane seulement 24% plus faibles qu'aujourd'hui. Ceci implique que les faibles concentrations de méthane du DMG ne résultent pas exclusivement d'une réduction d'émissions des zones humides tropicales.

L'utilisation conjointe du rapport de mélange, du $\delta^{13}\text{C}$ du méthane, du gradient interhémisphérique et du rapport D/H (Fischer et al., 2008) permettent d'aller plus loin. Notamment cette combinaison des contraintes disponibles requiert que durant les périodes froides comme le DMG ou le YD, le temps de vie du méthane était largement diminué (de plus de 30%) ainsi que les émissions des sources boréales devenant pratiquement inexistantes. Le temps de résidence raccourci du méthane durant le DMG implique a priori une augmentation du puits due à l'oxydation par les OH. Les premières simulations faites avec des modèles photochimiques, entre le DMG et le PIH suggéraient pourtant peu de variations d'OH (e.g. Pinto et Khalil, 1991). Seulement une petite partie (10 à 30%) de l'augmentation glaciaire-interglaciaire de CH_4 serait attribuable à une diminution du puits selon ces premiers modèles. Des simulations plus récentes ont pris en compte l'évolution des émissions de composés organiques volatiles (COV) au cours du temps. Les modèles de végétation appliqués aux conditions du DMG et de l'Holocène montrent l'établissement de forêts tempérées et boréales ainsi qu'une augmentation de la productivité des forêts tropicales liées à une augmentation du CO_2 (Kaplan et al., 2006). La diminution des étendues de forêts durant le DMG aurait donc réduit les émissions de COV, contribuant ainsi à augmenter les teneurs en OH et donc le puits photochimique du méthane (Valdes et al., 2005), en accord avec l'approche analytique de Fischer et al. (2008).

Une autre conclusion importante de l'étude de Fischer et al. (2008) concerne les émissions provenant de la combustion de la biomasse : l'utilisation conjointe des contraintes analytiques disponibles conclut que cette source naturelle était toute aussi importante durant le DMG que

durant le YD, le BA et le PIH, en accord avec les simulations de végétation globale au DMG (Thonicke et al., 2005).

Depuis le début des années 1990, quelques chercheurs ont proposé une toute autre explication pour l'évolution du méthane entre le DMG et le PIH : le dégazage rapide de grandes quantités d'hydrates de méthane depuis les sédiments marins ou depuis le permafrost. Compte tenu, de la taille potentiellement gigantesque de ce réservoir naturel de méthane (plusieurs milliers de Gt) et de la sensibilité de ce réservoir aux variations de température et de pression (niveau des mers), ce scénario d'une contribution de dégazage d'hydrates de méthane paraît en effet envisageable. Il a trouvé sa quintessence avec la théorie du « révolver à clathrate » (ou « clathrate gun hypothesis ») de Kennett et al. (2000). A partir d'anomalies du rapport isotopique du carbone enregistrées dans les foraminifères planctoniques et benthiques dans une carotte marine du bassin de Santa Barbara, ces auteurs ont proposé que les phases d'augmentation rapide de température durant la déglaciation, mais aussi durant la dernière glaciation, enregistrés au Groenland, soient liés à des dégazages importants d'hydrates de méthane. Des données marines (deGaridel-Thoron et al., 2004, Hill et al., 2006) suggèrent dans d'autres bassins que le Santa Barbara, l'existence d'épisodes de dégazages de clathrates durant le DMG.

Ce scénario de révolver à clathrates trouve rapidement ses limites quant à un forçage des changements climatiques rapides par des augmentations brutales du méthane. D'une part, les concentrations en méthane atteignent des valeurs interglaciaires remarquablement stables d'un interglaciaire à l'autre (dans une gamme de 650 à 780 ppbv). L'amplitude des variations rapides durant la dernière déglaciation ou les terminaisons précédentes ne dépasse pas 200 ppbv, ce qui implique un forçage radiatif inférieur à 0.1 W/m^2 , bien trop faible pour rendre compte de réchauffements atteignant une dizaine de degrés au Groenland, voire 16°C durant les événements rapides du glaciaire (Huber et al., 2006 ; Landais et al., 2004). D'autre part, le méthane est toujours en retard par rapport aux variations de température antarctique, comme nous l'avons vu en section IV.2.1. Durant les deux épisodes majeures d'augmentation de la dernière déglaciation, le méthane augmente en même temps ou avec un retard de ~ 30 ans par rapport aux variations rapides de températures (Severinghaus et al., 1999). Les variations de méthane ne peuvent donc être le facteur forçant des variations glaciaires-interglaciaires.

Le scénario « hydrates » trouve aussi de nombreuses limites pour être à l'origine même des variations observées de CH₄, pour les raisons suivantes :

- le fait que les maxima faisant suite par exemple au réchauffement du Bolling ou à la fin du Younger Dryas montrent des valeurs stables immédiatement après l'augmentation plaide pour une nouvelle source continue dans le temps, peu conciliable avec des dégazages erratiques d'hydrates ;
- la signature D/H associée à ces augmentations de méthane ne montre pas d'accroissement de ce rapport isotopique, contrairement à ce qu'un dégazage d'hydrate produirait (Sowers, 2006) ;
- on observe une covariation du N₂O atmosphérique durant la déglaciation (Flückiger et al., 2004) ; or le N₂O est produit par les cycles de nitrification/dénitrification dans les sols et l'océan, et il est inexistant dans les hydrates (Milkov, 2005). Ceci démontre bien qu'une source comme la biosphère est capable à l'échelle de 10 ou 100 ans de répondre aux événements climatiques abrupts en modifiant dans de fortes proportions les teneurs en gaz à effet de serre dans l'atmosphère, sans invoquer d'hydrates ;
- la vitesse des transitions en méthane est de l'ordre de 100 ans au minimum (Brook et al., 2000), là encore peu compatible avec un mécanisme de décomposition brutale d'hydrates ; le temps de lissage du signal atmosphérique par le piégeage et la diffusion des gaz au Groenland est inférieur à la durée des transitions rapides, la vitesse de croissance du méthane n'est donc pas sous-évaluée pour ces événements.

La théorie du revolver à clathrates est donc remise en cause pour expliquer les variations rapides en méthane. Pourtant il est désormais démontré que de tels dégazages se sont bien produits dans certains fonds océaniques, durant la déglaciation et la fin de la glaciation. La raison de ce désaccord apparent tient probablement au mécanisme de transport du méthane entre l'interface sédiment/océan et l'atmosphère. La quantité de méthane atteignant l'atmosphère est essentiellement dépendante de la taille des bulles émises, qui conditionne le degré de solubilisation dans la colonne d'eau et donc la part de méthane qui sera oxydé pour être ensuite repris par le cycle du carbone océanique (Zhang et al., 2003). Il est probable que pour la majorité des événements de dégazages enregistrés par Kennett et al. (2000) et d'autres chercheurs, l'essentiel du méthane émis a ainsi été oxydé, sans contribuer notablement à l'évolution de ce gaz dans l'atmosphère.

En conclusion de cette section et en l'état de nos connaissances, les faibles niveaux de méthane durant le DMG traduisent une domination des émissions par les zones humides aux basses latitudes, ainsi que des feux de biomasse, combiné à une augmentation du puits par l'oxydation avec OH, en lien avec de plus faibles émissions de COV par la végétation globale. La transition DMG-PIH serait induite par des émissions des zones humides aux hautes latitudes se mettant peu à peu en place, une diminution du puits par la compétition entre l'oxydation du méthane et des COV produits essentiellement par les forêts.

IV.3 Variations suborbitales

Il n'y a pas de forçage orbital connu inférieur à la périodicité de la précession (23 et 19 ka), excepté le double maximum d'insolation observé dans la zone intertropicale sur une année, qui est à l'origine de périodes de 11 et 5.5 ka (Berger et al., 2006). Certaines études ont révélé la présence d'harmoniques de la précession dans leurs enregistrements avec des périodes de 10 à 12 ka dans les loess Chinois (Sun et al., 2006a) ou dans les enregistrements marins (Hagelberg et al., 1994). Ces harmoniques peuvent résulter d'une forte sensibilité des tropiques à l'insolation d'été dans les deux hémisphères avec une réponse amplifiée des précipitations et des températures tropicales. Cette réponse amplifiée serait liée au couplage entre la variabilité saisonnière de l'insolation et les différences de pression équatoriales (Rossignol-Strick et al., 1998). Elle affecte directement la mousson et donc a priori la production du méthane aux basses latitudes. Or le spectre du méthane sur 800 ka révèle des périodicités de 10 et 4.8 ka, assez proches de celles enregistrées dans le loess chinois soumis aux mêmes influences de mousson. Ces périodicités ont été obtenues par récurrence via la combinaison de différentes analyses spectrales (Blackman-Tuckey, périodogramme, maximum d'entropie et méthode multitaper), après filtrage des composantes orbitales.

Ces périodicités sub-orbitales, possibles harmoniques de la précession, et présentes à la fois dans le signal méthane et certains proxys de la mousson, renforcent l'idée que les zones humides de basse latitude dominaient le bilan glaciaire du méthane et modulaient en partie la variabilité glaciaire-interglaciaire.

IV.4 Variabilité rapide du méthane et du climat

IV.4.1 Les événements d'Heinrich, de Dansgaard-Oeschger et la théorie du seesaw

Les périodes glaciaires sont beaucoup plus instables que les périodes interglaciaires (Ganopolski et Ramhstorf, 2001). Dans un monde glaciaire, les variations du climat se produisent sur des périodes de temps courtes de quelques centaines à milliers d'années. Les premières études de ces variations rapides sont issues des sédiments de l'océan Atlantique contenant des débris continentaux apportés par les icebergs, appelés couches d'Heinrich (Heinrich et al., 1988) et séparés par 5 à 10 ka. Ces débris reflètent des avancées rapides et répétées suivies de grandes débâcles des calottes de l'Hémisphère Nord. Les carottes de glaces du Groenland ont révélées elles aussi une forte variabilité climatique caractérisée par des basculements rapides depuis des conditions de type glaciaires/stadiaires (froid) vers des conditions de type interstadiaires (chaud). Ces oscillations chaudes/froides furent baptisées « événements de Dansgaard-Oeshger » (Dansgaard et al., 1993) marquées par des réchauffements très rapides (jusqu'à 16°C en quelques décennies) et des refroidissements plus progressifs selon des événements espacés de 500 à 2000 ans. Bond et al. (1993) suggèrent que les événements de Dansgaard-Oeschger (DO) s'inscrivent dans une cyclicité plus longue, aboutissant toujours à un refroidissement atmosphérique important, contemporain d'un événement de débâcle massif : un événement d'Heinrich.

Il est probable que ces événements rapides traduisent des rétroactions internes au système climatique, provoquées par la configuration spatiale des grandes calottes de glace de l'hémisphère nord (un mécanisme plus controversé impliquerait la variabilité solaire, Schulz, 2002). Le détail des mécanismes en jeu est encore sujet à débat. Mac Ayeal (1993) proposait un effet de seuil reliant l'accumulation de neige à la surface des calottes et la dynamique de celles-ci ; passé ce seuil, les calottes finissent par atteindre le point de fusion à leur base, dérapent et provoquent des vélages d'icebergs avec une cyclicité autour de 7 ka.

Ces variations rapides observées essentiellement dans l'hémisphère Nord ont des ramifications à l'échelle globale. En effet, le vèlage d'icebergs entraîne un flux d'eau douce important en Atlantique Nord avec un ralentissement de la formation d'eaux profondes (NADW) (Ganopolski et Rahmstorf, 2001). Les courants chauds de surface, comme le Gulf Stream, apportant moins de chaleur et d'humidité aux hautes latitudes, la température moyenne de l'Hémisphère Nord se refroidit alors qu'on observe un réchauffement lent dans

l'Hémisphère Sud. L'Hémisphère Sud représente alors un réservoir croissant d'eau chaude, qui finit par effet de seuil par alimenter à nouveau la circulation thermohaline (Knutti et al., 2004) vers le Nord, provoquant alors un réchauffement au Nord. Cette théorie a été proposée et modélisée par Stocker et Johnsen (2003) et se nomme la théorie du balancier (« seesaw » en anglais) bipolaire. Elle s'appuie notamment sur les mesures de températures obtenues par les foraminifères planctoniques et benthiques de la marge Portugaise, à la confluence des courants de fond provenant de l'Antarctique et des courants de surface provenant du Groenland (Shackleton, 2001). Mais la base de cette théorie repose sur la comparaison des enregistrements climatiques groenlandais et antarctiques, rendue possible en utilisant le méthane comme marqueur stratigraphique.

IV.4.2 La variabilité rapide du méthane dans les carottes de glace, outil à triple emploi

Pour pouvoir comparer les variations de température des carottes de glaces des deux pôles, il faut pouvoir les placer sur une même échelle de temps relative. A cette fin, nous devons disposer d'un proxy homogène à l'échelle globale, dont les variations seront nécessairement synchrones entre les deux pôles. Les gaz traces avec un temps de résidence plus long que le temps de mélange interhémisphérique répondent à ce critère. Parmi les enregistrements de gaz à long temps de résidence disponibles dans les carottes de glaces (CO_2 , CH_4 , N_2O , $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$), le méthane et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ sont exclusivement utilisés. Le CO_2 est affecté par une production in situ dans la glace groënlandaise ; le N_2O montre des artefacts sporadiques surtout dans la glace froide et riche en poussières des périodes glaciaires (Sowers et al., 2001). La forte variabilité temporelle du méthane le rend généralement préférable au $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ car fournissant de plus nombreux points de contrainte stratigraphique, et mieux localisés en profondeur dans les forages car correspondant à des variations plus rapides.

Un autre intérêt essentiel du méthane est qu'il représente le seul proxy dont on dispose dans les carottes de glace antarctiques pour décrire de façon qualitative la variabilité climatique rapide de l'hémisphère Nord. Il offre donc la possibilité de caractériser celle-ci pour des périodes de temps où aucun enregistrement groenlandais n'est disponible (au-delà de 125 ka). Le facteur limitant dans une telle approche réside dans le temps de lissage des carottes de glace antarctique (dans notre cas EDC), réduisant notablement l'amplitude des variations rapides enregistrées en méthane lorsque les événements ne durent que quelques siècles.

Enfin, quand la variabilité rapide du méthane a pu être décrite sur plusieurs cycles climatiques, on peut étudier la modulation de son amplitude au cours du temps, en lien avec l'insolation, avec toutefois la même limite que celle énoncée auparavant sur le temps de lissage.

Par la suite nous aborderons successivement cette triple application de la variabilité rapide du méthane en lien avec le climat.

IV.4.3 Corrélation nord-sud à l'aide du méthane

Les précédentes études de corrélation entre le Groenland et l'Antarctique ont utilisé alternativement le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et le CH_4 pour les événements rapides de la dernière période glaciaire (Blunier et Brook, 2001 ; Blunier et al., 1998 ; Bender et al., 1994 ; Brook et al., 2000), et de la dernière déglaciation (Blunier et al., 1997 ; Morgan et al., 2002).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons employé notre signal détaillé de CH_4 sur EDML pour contraindre la relation temporelle entre le Groenland et le secteur atlantique de l'Antarctique sur les derniers 50 ka (EPICA c.m., 2006, cf annexe 4).

Nous concluons par cette étude que tous les événements de Dansgaard-Oeschger enregistrés au Groenland ont une contrepartie dans l'enregistrement isotopique d'EDML, sur la période étudiée (Figure 8). Pour chacun, on retrouve la séquence des événements indiquées précédemment : l'Antarctique commence à se refroidir quand le Groenland se réchauffe brutalement, et à l'opposé, l'Antarctique se réchauffe progressivement durant les périodes froides groenlandaises. Par ailleurs, nous observons que l'amplitude des événements chauds en Antarctique est linéairement reliée à la durée des événements froids groenlandais qui précèdent (EPICA c.m., 2006). Nous invitons le lecteur à se référer à l'annexe 4 pour plus de détail sur ce volet du travail.

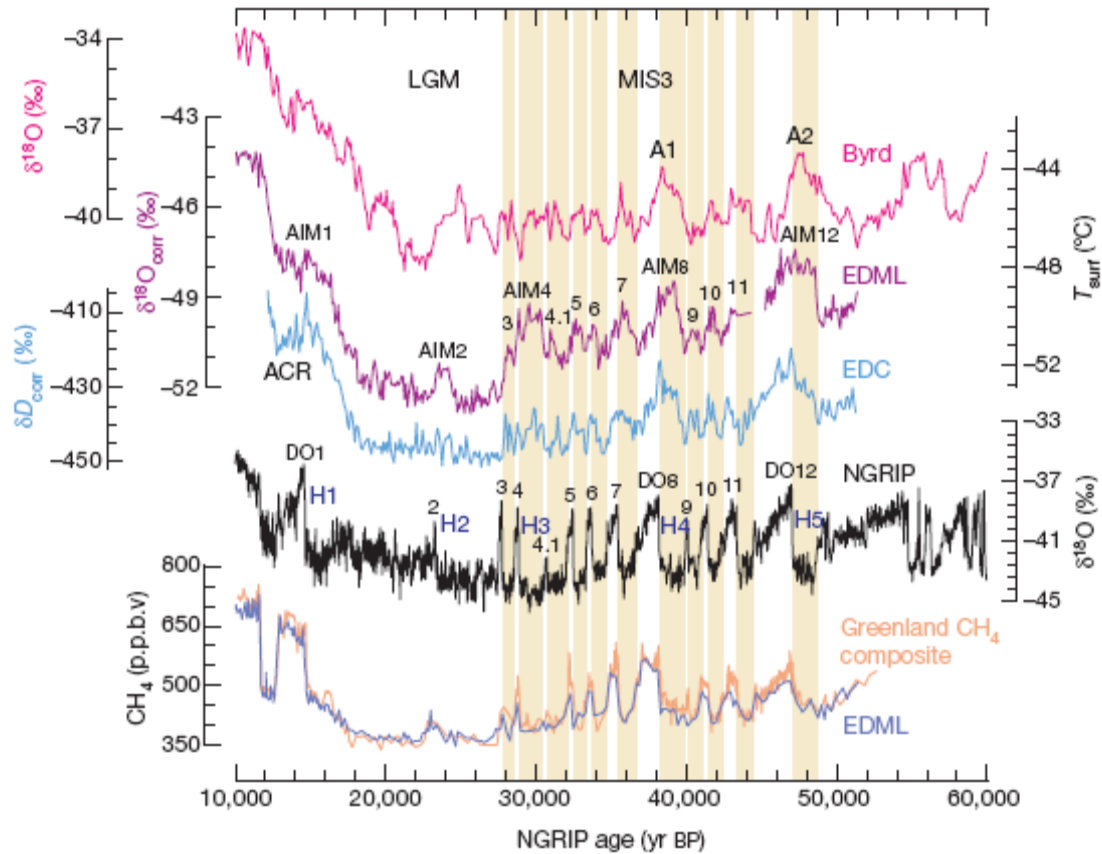


Figure 8 : La synchronisation méthane d'EDML et de NG révèle un couplage un à un de chaque réchauffement en Antarctique avec le stadiaire correspondant au Groenland sur la période 10 à 60 ka. (Source : EPICA c.m., 2006, pour plus de détails)

Dans l'article ci-dessus, une petite partie a été consacrée à la variabilité millénaire du méthane sur les derniers 800 ka. Il a été défini que la variabilité millénaire semblait ubiquiste pour la plupart des glaciaires. Ici nous allons essayer de définir si le forçage orbital pourrait être à la base de la variabilité climatique ou non.

IV.4.4 Variabilité climatique rapide des derniers 800 ka via le méthane

Forts des observations combinées du méthane, de la température antarctique et de la température groenlandaise sur les derniers 50 ka, nous avons abordé la caractérisation de la variabilité climatique rapide au cours des précédentes glaciations (Loulergue et al., 2008). Nous avons pu définir 74 événements rapides (Tableau 4), caractérisés par des amplitudes de changement de température et de méthane différentes.

Événement	MIS	Δtemp (°C)	ΔCH_4 (ppbv)	Δtemps $\text{CH}_4/\delta\text{D}$ (a)	Apogée de l'événement CH_4 (ka)
1	3	3.2	158.8	588	13.7
2	3	1.9	36.8	409	23.9
3	3	2.1	43.5	220	27.7
4	3	1.9	75.5	556	28.8
5	3	2.6	60.9	252	32.2
6	3	1.9	62.3	136	33.7
7	3	2.0	87.1	252	35.0
8	3	4.3	136.9	829	37.4
9	3	1.8	36.8	315	40.3
10	3	2.4	52.4	462	41.5
11	3	2.2	70.9	525	43.0
12	3	4.6	80.0	840	46.3
13	3	1.7	37.3	231	48.0
14	3	2.0	127.6	1312	52.4
15	3	2.8	53.6	231	55.1
16	3	2.6	38.7	672	56.9
17	3	2.3	58.1	420	58.0
18	3	2.6	54.4	262	63.7
19	3	3.7	50.2	504	70.9
20	3	4.1	61.0	525	74.4
21	3	5.1	185.6	1428	83.1
22	3	2.9	62.3	1921	88.2
23	3	4.0	70.3	1134	101.4
24	3	4.3	146.0	640	106.5
25	3	1.4	40.8	1008	111.0
26	6	1.2	33.9	546	149.5
27	6	2.0	49.8	483	167.9
28	6	2.5	47.2	1144	171.3
29	6	3.4	92.6	2005	177.6
30	6	4.1	34.7	483	188.0
31	6	2.6	39.0	1827	192.1
32	6	3.7	199.9	3328	198.9
33	6	7.8	130.4	1932	214.0
34	6	2.4	45.8	514	226.7
35	8	2.7	86.9	735	230.1
36	8	2.2	131.5	1109	248.1
37	8	2.2	75.1	722	258.6
38	8	2.7	93.1	680	263.2
39	8	2.3	42.2	344	282.1
40	8	2.5	91.6	1369	289.8
41	8	3.0	97.9	806	296.2
42	8	2.7	61.0	680	300.3
43	8	3.6	53.3	470	305.3
44	8	4.0	168.2	1193	315.8
45	10	1.6	53.0	314	349.0
46	10	2.2	72.3	601	363.0
47	10	1.6	36.5	638	367.4
48	10	2.9	87.1	591	372.9
49	10	2.3	115.0	1155	382.0

50	10	4.1	174.8	1155	386.6
51	10	0.3	77.1	1756	389.8
52	12	0.6	81.1	998	444.2
53	12	1.4	117.6	1756	446.9
54	12	2.5	71.7	2083	454.0
55	12	1.4	42.1	1328	462.9
56	12	0.5	61.8	638	467.7
57	12	2.3	39.8	1805	471.0
58	12	1.2	30.5	680	477.7
59	14	1.2	79.8	1667	537.3
60	14	0.8	33.6	3200	544.4
61	14	1.6	56.9	690	551.9
62	14	3.8	134.4	1667	556.0
63	15	2.4	50.2	592	589.9
64	15	2.9	88.8	1335	594.5
65	16	1.6	71.4	1626	656.1
66	16	1.7	37.0	2284	664.0
67	16	1.1	47.8	268	671.0
68	16	1.1	93.6	864	675.7
69	16	2.7	96.3	864	679.3
70	18	1.1	95.4	636	724.3
71	19	2.3	77.1	761	758.1
72	19	1.7	96.3	1338	764.6
73	19	0.9	114.8	1132	771.0
74	19	0.2	81.4	1235	778.0

Tableau 4 : Définition des 74 événements rapides enregistrés en méthane avec une correspondance en isotopes (AIM) pour chaque glacier avec les variations de température, de concentrations en méthane enregistrées. Les dernières colonnes donnent une estimation du temps séparant le début de l'augmentation du signal δD et celui du méthane, puis la valeur maximum atteinte en méthane.

Une discussion du lien entre cette variabilité rapide des précédents glaciaires, le volume de glace et la température antarctique est abordée par Louergue et al. (2008 ; chapitre IV.1.1).

Nous avons voulu vérifier si une relation linéaire entre la durée des minima de méthane et les amplitudes des variations de température apparaissait sur cette échelle de temps, comme nous avons pu le mettre en avant sur les derniers 50 ka (EPICA, c.m., 2006) mais nous n'avons rien trouvé de significatif. La résolution du signal et le lissage dû au temps de piégeage des gaz à EDC constituent clairement une limite forte.

IV.4.5 Lien entre insolation et amplitude des variations rapides du méthane

IV.4.5.1 Etat de l'art

Brook et al. (1996) proposaient déjà, à partir des données à haute résolution de méthane de GISP2 au Groenland, une modulation de l'amplitude des événements rapides du méthane par le forçage orbital. Ultérieurement, Flückiger et al. (2004) calculaient une amplitude moyenne de chaque événement DO en CH₄ au Groenland et montraient une forte empreinte des cycles de précession, similaire à ceux vus à différentes latitudes durant les 3 mois d'été.

Nous avons tenté la même approche à partir de la carotte d'EDC, en définissant les amplitudes de chaque DO à partir d'une valeur moyenne de base pour chaque événement (Tableau 4), c'est-à-dire une méthode similaire à celle de Flückiger et al. (2004).

Les périodes glaciaires et interglaciaires ont été définies de deux façons :

- par le biais du deutérium qui pour des valeurs supérieures à -403 ‰ sont considérés comme des périodes interglaciaires (EPICA c.m., 2004).
- Par le biais des températures qui pour des valeurs inférieures à -4°C par rapport à la température moyenne de l'Holocène sont considérées comme des glaciaires (Jouzel et al., 2007)

La variabilité millénaire de chaque période glaciaire et ses variations d'amplitude ont donc été confrontées aux variations de l'insolation (moyennée sur les 3 mois d'été) à hautes et basses latitudes, ainsi qu'à l'indice de mousson (Figures 9 à 11).

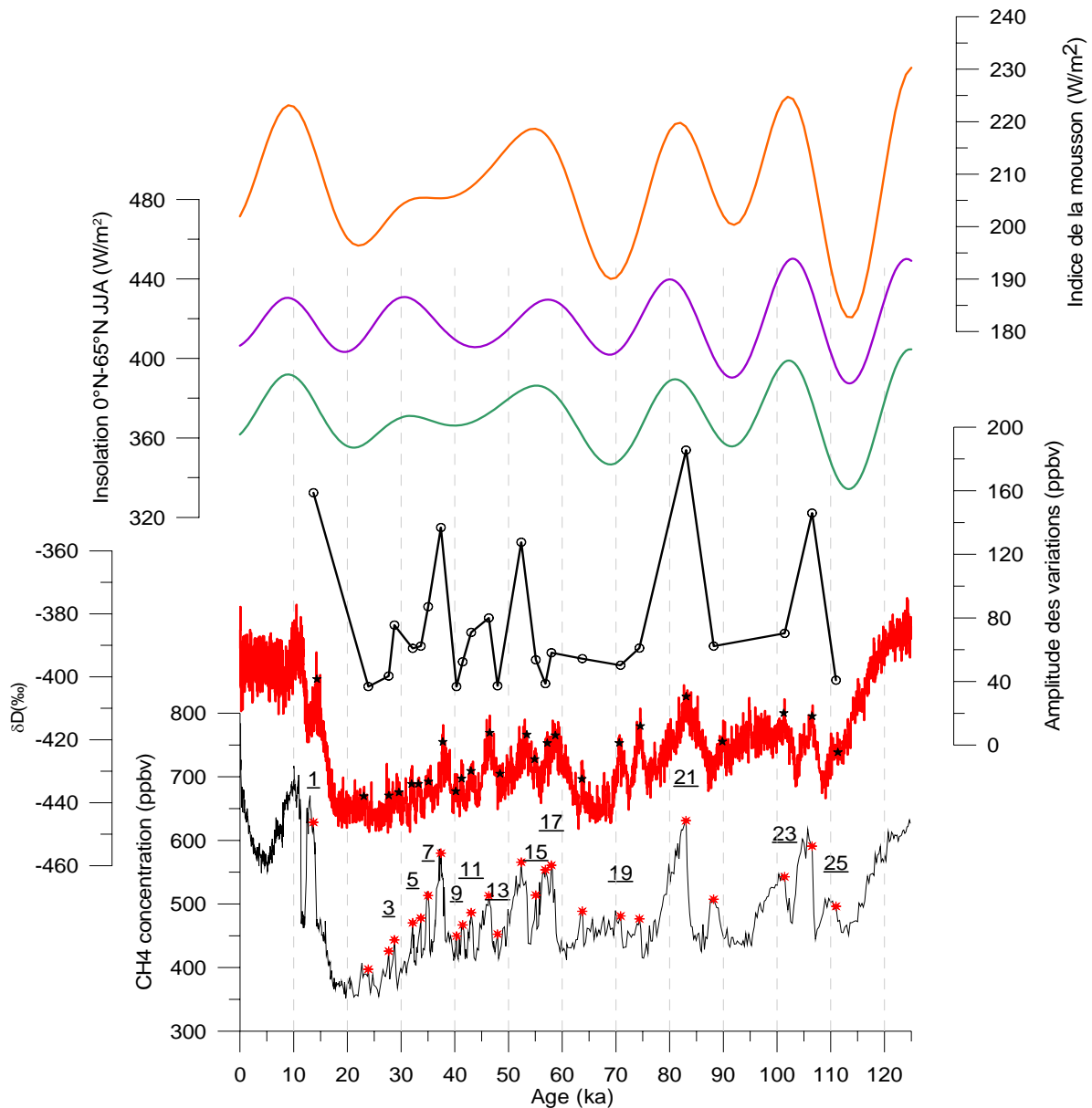


Figure 9 : Données sur la variabilité rapide enregistrée à EDC pour la période MIS 3 et 4. De bas en haut : concentrations de méthane avec définition des DO (étoiles rouges numérotées), amplitude des variations des DO, variation de l'insolation intégrée sur tout l'été boréal (JJA) à 65°N (vert), 0°N (violet) et indice de la mousson (orange).

L'insolation intégrée sur l'été aux différentes latitudes varie en amplitude mais pas en phase. Il est donc difficile de déterminer par cet exercice quelle latitude est le facteur forçant. Toutefois nous confirmons que pour le MIS 3 (Figure 9), une corrélation significative apparaît entre les variations de l'insolation et l'amplitude des événements rapides en méthane, avec des maxima et minima qui semblent grossièrement en phase. Ce lien paraît pouvoir être étendu au MIS 5 également.

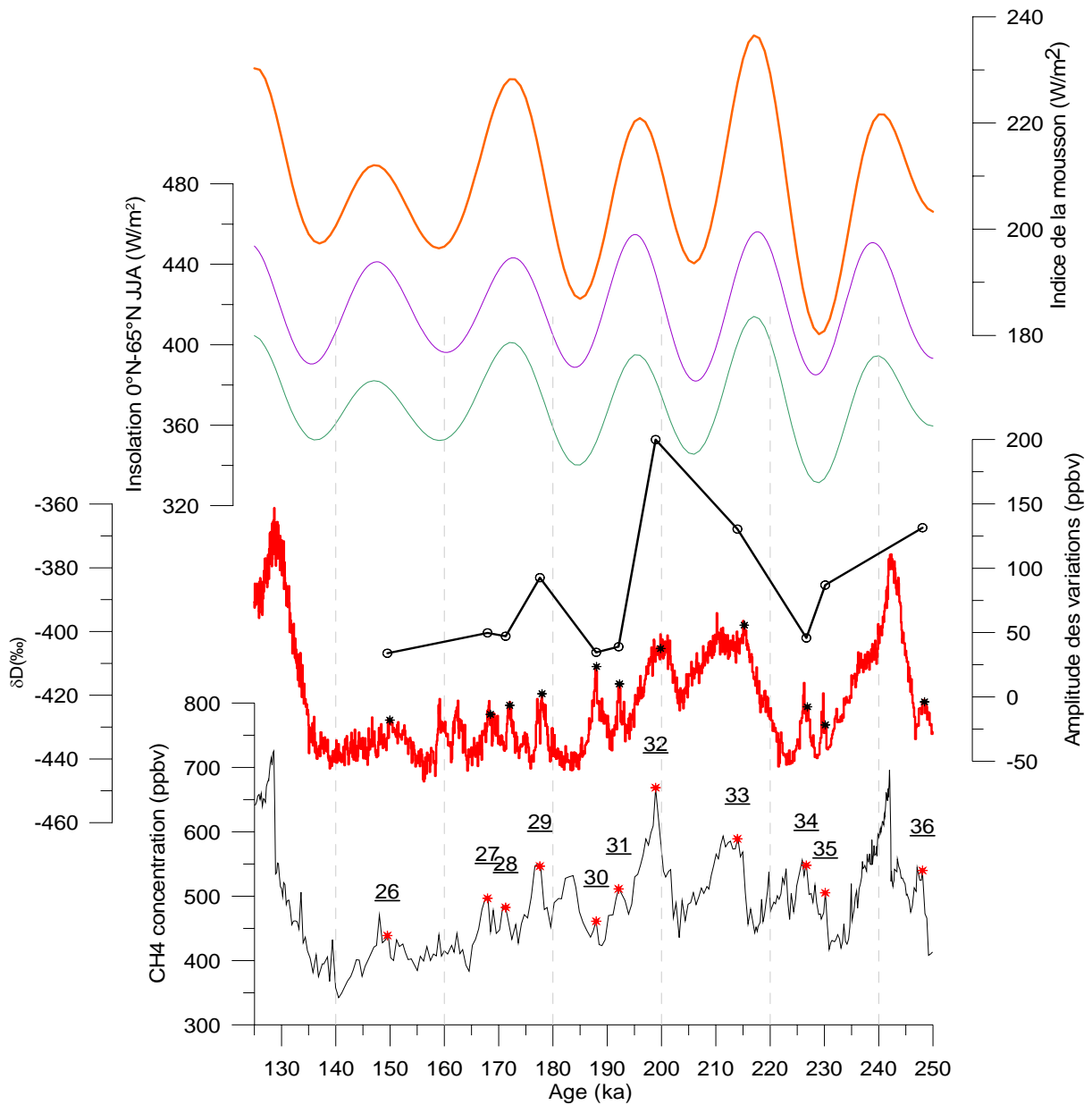


Figure 10 : Données sur la variabilité rapide enregistrée dans la carotte de Dome C pour la période MIS 6
 De bas en haut : concentrations de méthane avec définition des DO (étoiles rouges numérotées), amplitude des variations des DO, variation de l'insolation intégrée sur tout l'été boréal (JJA) à 65°N (vert), 0°N (violet) et indice de la mousson (orange).

Pour le stade isotopique marin 6 (Figure 10), aucun lien évident n'apparaît.

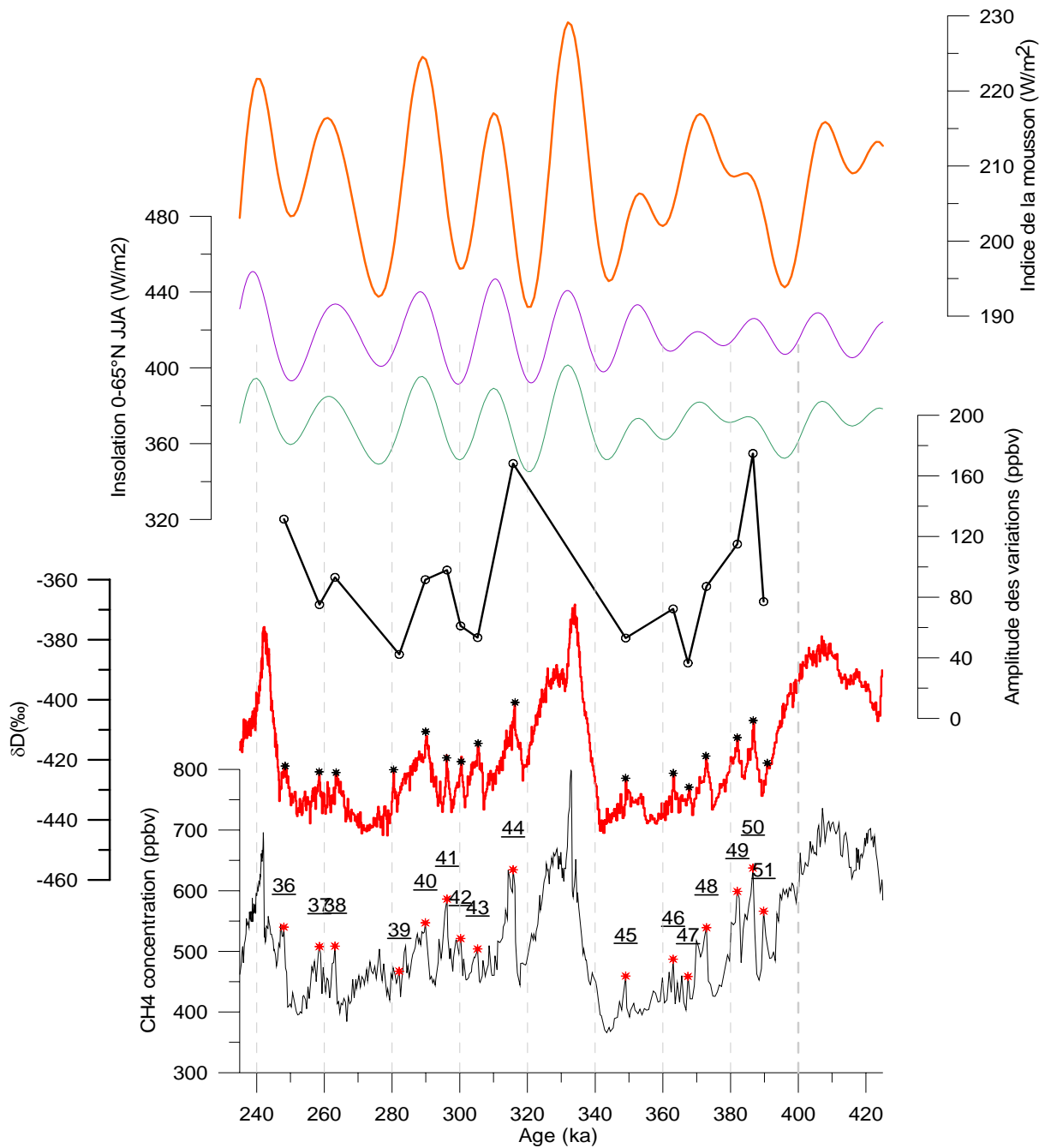


Figure 11 : Données sur la variabilité rapide enregistrée dans la carotte de Dome C pour la période MIS 8 et 10. De bas en haut : concentrations de méthane avec définition des DO (étoiles rouges numérotées), amplitude des variations des DO, variation de l'insolation intégrée sur tout l'été boréal (JJA) à 65°N (vert), 0°N (violet) et indice de la mousson (orange).

Pour MIS 8 (Figure 11), une corrélation insolation / amplitude du méthane semble apparaître encore, mais pour MIS 10 (Figure 11), elle s'estompe à nouveau.

Pour les stades glaciaires suivants (MIS 12, 14, 16, 18) que nous ne montrerons pas ici, la résolution étant moindre, et les périodes glaciaires durant moins longtemps, un lien entre variations d'insolation et variabilité millénaire ne peut pas être mis en évidence.

En conclusion, nous constatons un lien entre les amplitudes de variations rapides de méthane et celles de l'insolation, pour les périodes glaciaires MIS 3 et 5, et dans une moindre mesure MIS 8. Pour les autres périodes glaciaires, aucun lien évident n'apparaît. Cette modulation pourrait s'exercer par l'intermédiaire des variations de l'extension des calottes de l'hémisphère nord, selon les mesures du gradient interpolaire intégré sur plusieurs événements rapides de MIS 3 (Dällenbach et al., 2000). Aux basses latitudes, l'insolation agissant sur la variabilité de la mousson et du cycle hydrologique tropical via les variations de la ZCIT (Partin et al., 2007), une modulation des émissions de CH₄ durant les événements rapides pourrait aussi prendre place.

IV.4.5.2 Comparaison avec d'autres enregistrements aux basses latitudes

La variabilité climatique rapide a été enregistrée dans de nombreux proxies aux hautes latitudes (Labeyrie et al., 2000 ; Bond et al., 1993), aux latitudes moyennes (Genty et al., 2003 ; Spötl et al., 2002 ; Allen et al., 1999 et synthèse de Voelker et al., 2002) et aux basses latitudes (synthèse de Leuschner et Sirocko, 2000) durant la dernière période glaciaire.

Les spéléothèmes représentent un outil particulièrement intéressant pour reconstituer les variations de précipitations dans les zones tropicales. De plus, leur datation est très précise car reposant sur la méthode radiochronologique U/Th. Nous comparons ici nos données méthane avec les variations du $\delta^{18}\text{O}$ d'un spéléothème au Sud du Brésil (Cruz et al., 2005) et d'un autre en Chine à 33°N (Wang et al., 2001) (Figure 12). Le spéléothème brésilien enregistre les variations du cycle hydrologique produites par le déplacement de la ZCIT. Le spéléothème chinois reflète les variations de la mousson d'été asiatique.

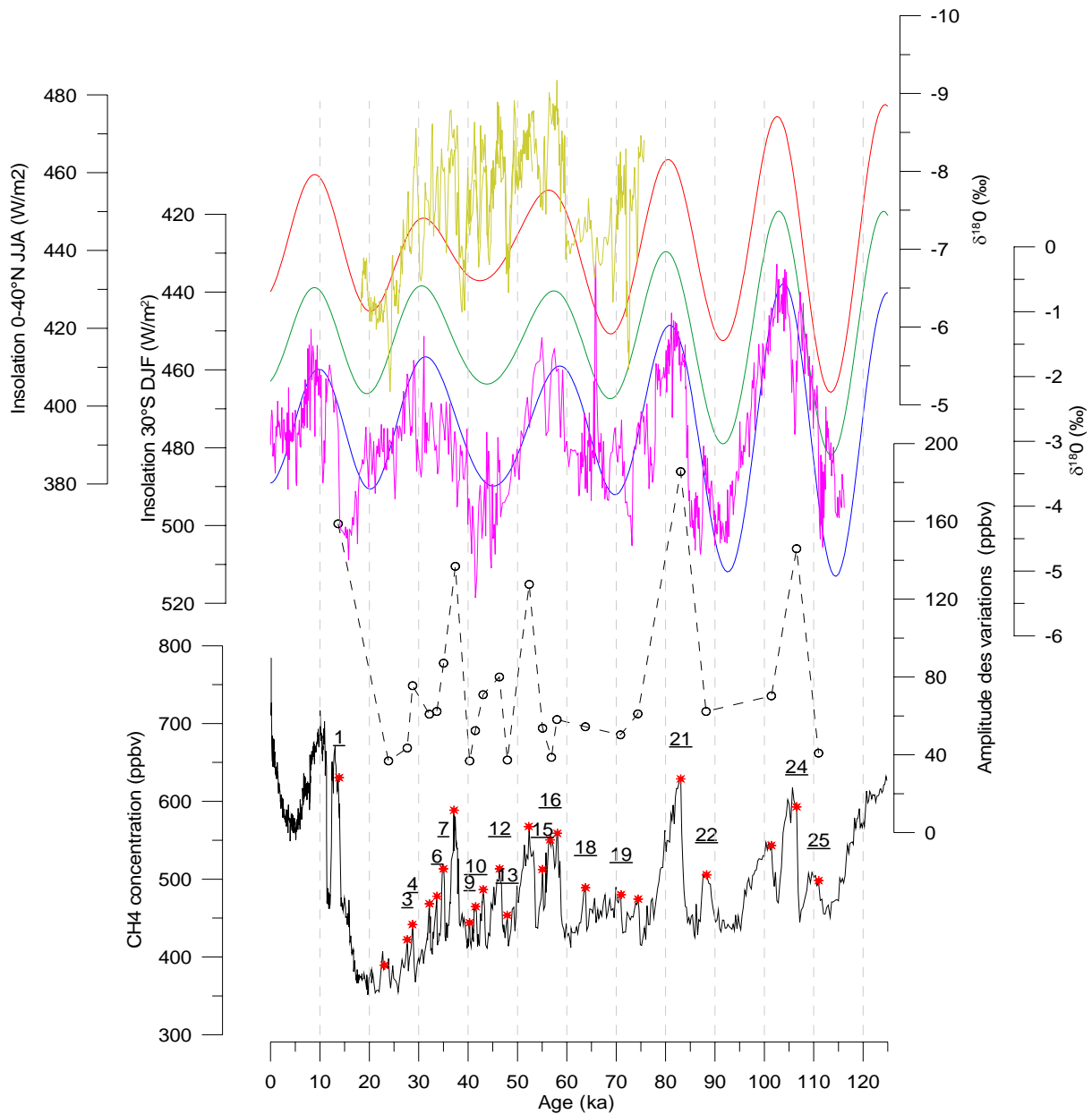


Figure 12 : Comparaison des variations d’amplitude du méthane durant les événements rapides de la dernière période glaciaire, avec les données de spéléothèmes brésilien et chinois. De bas en haut : concentrations de méthane avec indication des DO (étoiles rouges numérotées), amplitude des variations du méthane pour chaque DO, $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite du spéléothème de Botuvera Cave, Brésil (ligne rose, Cruz et al., 2005), insolation intégrée sur l’été austral (DJF) à 30°S (ligne bleue claire, notez que l’axe est inversé pour être en accord avec les données de Botuvera Cave), $\delta^{18}\text{O}$ du spéléothème de Hulu Cave, Chine (ligne verte claire), insolation intégrée sur l’été boréal (JJA) à 0°N (vert) et 40°N (rouge).

Cruz et al. (2005) remarquent que l’insolation à 30°S montre des minima et maxima en bon accord avec le profil de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite. Les changements d’insolation semblent donc dominer la variabilité à long terme du cycle hydrologique tropical au Brésil. La comparaison de ce signal avec les variations de l’amplitude du signal méthane montre une assez bonne corrélation.

L'enregistrement de Hulu Cave couvre une échelle de temps plus courte. Toutefois Wang et al. (2001) y voient une bonne corrélation avec les variations d'insolation d'été dans l'Hémisphère Nord. Pour la déglaciation où la chronologie est plus précise, il observe une corrélation positive entre les températures groenlandaises et le rapport des précipitations été/hiver dans l'est de la Chine. Les précipitations d'été représentant 80% des précipitations de cette région, un changement de ce rapport implique une variation des précipitations de la mousson d'été. L'augmentation des températures au Groenland est synchrone avec une augmentation de l'intensité de la mousson. Le signal méthane montre là encore un relativement bon accord avec les variations du rapport isotopique d'Hulu Cave.

La bonne correspondance observée entre le signal hydrologique brésilien et l'amplitude des variations rapides du méthane n'est probablement pas fortuite. Elle reflète la possibilité d'une modulation des sources, via le déplacement de la ZCIT et les trajectoires des zones dépressionnaires renforçant le cycle hydrologique continental aux basses latitudes, et donc les émissions de méthane des zones humides. D'autres enregistrements calcitiques de haute qualité et bien datés, couvrant des échelles de temps plus longues, permettrait de mieux asseoir cette conclusion.

CONCLUSION

A toutes les échelles de temps, le méthane montre des variations importantes. A l'échelle orbitale, la périodicité à 100 ka domine liée aux cycles glaciaires-interglaciaires, avec une modulation importante aux périodes de l'obliquité et de la précession. L'augmentation de la composante précession sur les quatre derniers cycles climatiques, suggère que les sources/puits tropicaux, lié aux variations de l'intensité de la mousson et/ou de la ZCIT, ont eu un impact croissant sur le bilan naturel du méthane. Les terminaisons sont marquées par un apport important des hautes latitudes, selon une séquence temporelle qui semble reproductible d'une transition à l'autre.

Concernant la variabilité rapide, nous avons pu montrer son omniprésence au cours des huit dernières glaciations. L'occurrence de ces événements coïncide avec les variations rapides de température dans l'Hémisphère Nord ; leur amplitude apparaît corrélée avec les variations du cycle hydrologique aux basses latitudes et notamment au déplacement de la ZCIT enregistrée

au Brésil. Le scénario d'un dégazage massif d'hydrates comme responsable des variations rapides du méthane durant la dernière déglaciation et les événements rapides de la dernière glaciation apparaît exclu compte-tenu des contraintes analytiques disponibles. Des données isotopiques complémentaires sur le méthane ainsi que des mesures du gradient interpolaire sur chaque événement rapide représentent les étapes analytiques à suivre pour progresser sur la compréhension du bilan naturel du méthane à ces échelles de temps. Ces données contraindront utilement les futures simulations couplées climat / carbone initiées par plusieurs groupes de modélisation, pour le DMG, le PIH et ultérieurement les événements rapides.

Chapitre V : Modélisation des Δ âge et Δ profondeur ; Application à Dôme C et Dronning Maud Land

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons vu les problèmes liés à l'estimation du delta âge et du delta profondeur dans le passé. Ceci faisait suite aux incertitudes sur les paramètres climatiques, sur les mécanismes responsables des fractionnements isotopiques des gaz permanents et à l'impossibilité de calibration des modèles de densification du névé pour des conditions passées sans analogue actuel.

Au cours de cette thèse, nous avons testé différentes méthodes sur les sites d'EDC et EDML dans le but d'évaluer la pertinence du modèle de densification pour les périodes glaciaires et les incertitudes liées aux paramètres climatiques d'entrée du modèle. Ces méthodes comprennent :

- 1) l'utilisation d'un traceur ayant un âge absolu enregistré dans la glace du Groenland et de l'Antarctique. Ce point de datation absolu défini par l'enregistrement de ^{10}Be nous a permis d'estimer le delta âge et le delta profondeur indépendamment du modèle de densification (Louergue et al., 2007) ;
- 2) la comparaison des âges gaz des deux carottes d'EDC et EDML, une fois synchronisées par des signaux dans la matrice glace. Les chronologies gaz résultantes n'étant pas en accord, nous avons fait varier les paramètres climatiques d'entrée du modèle de densification (soit en modifiant les paramétrisations entre isotopes de l'eau, température et accumulation, soit en utilisant un proxy indépendant de l'accumulation) jusqu'à obtenir le meilleur accord ;
- 3) l'utilisation des isotopes de l'azote moléculaire, moyennant un facteur de correction, pour obtenir des Δ âge et Δ profondeur en accord avec les variations de l'épaisseur de la zone diffusive déduite de ces isotopes ;
- 4) la comparaison des enregistrements en méthane sur une période de temps où les marqueurs volcans et poussières sont absents.

Nos résultats nous permettent d'aborder en marge un point important :

- 5) L'évolution de la fonction d'amincissement.

V.1 New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr

Nous avons effectué un travail de synchronisation par le biais du méthane sur les carottes d'EPICA de 0 à 50 ka. Les chronologies glace étant déjà synchronisées entre elles par le biais de différents liens stratigraphiques tels que les poussières ou les événements volcaniques (Ruth et al., 2007 ; Severi et al., 2007), nous avons tenté d'obtenir un scénario cohérent en chronologie gaz. Nous avons fait varier les paramètres d'entrée du modèle de densification telles que la température et le taux d'accumulation par différentes techniques explicitées ci-dessous. Dans la même idée et pour conforter nos résultats, nous avons utilisé une méthode indépendante pour estimer le delta âge et le delta profondeur à un moment précis durant la dernière période glaciaire, via le ^{10}Be . Cet événement localisable directement ou indirectement dans plusieurs forages tels que GRIP, North GRIP et les forages d'EPICA nous a permis d'une part d'avoir un marqueur d'âge absolu et d'autre part d'établir un lien entre les carottes de l'Hémisphère Nord et Sud. La technique employée pour déterminer le delta âge et le delta profondeur indépendamment du modèle de densification est explicitée dans l'article ci-dessous. Nous concluons à une surestimation du delta âge modélisé pendant les périodes glaciaires sur les sites à faible accumulation tel que Dôme C. Ce travail aboutit notamment à ré-évaluer à la baisse le retard du CO_2 sur la température du plateau antarctique au début de la dernière déglaciation.

New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr

L. Loulergue¹, F. Parrenin¹, T. Blunier², J.-M. Barnola¹, R. Spahni², A. Schilt², G. Raisbeck³, and J. Chappellaz¹

¹Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS, Université Joseph Fourier – Grenoble, BP96 38402 Saint Martin d'Herès Cedex, France

²Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern, Switzerland

³Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM), IN2P3-CNRS-Université de Paris-Sud, Bat 108, 91405 Orsay Cedex, France

Received: 14 February 2007 – Published in Clim. Past Discuss.: 5 March 2007

Revised: 25 July 2007 – Accepted: 15 August 2007 – Published: 28 August 2007

Abstract. Gas is trapped in polar ice sheets at ~50–120 m below the surface and is therefore younger than the surrounding ice. Firn densification models are used to evaluate this ice age-gas age difference (Δ age) in the past. However, such models need to be validated by data, in particular for periods colder than present day on the East Antarctic plateau. Here we bring new constraints to test a firn densification model applied to the EPICA Dome C (EDC) site for the last 50 kyr, by linking the EDC ice core to the EPICA Dronning Maud Land (EDML) ice core, both in the ice phase (using volcanic horizons) and in the gas phase (using rapid methane variations). We also use the structured ¹⁰Be peak, occurring 41 kyr before present (BP) and due to the low geomagnetic field associated with the Laschamp event, to experimentally estimate the Δ age during this event. Our results seem to reveal an overestimate of the Δ age by the firn densification model during the last glacial period at EDC. Tests with different accumulation rates and temperature scenarios do not entirely resolve this discrepancy. Although the exact reasons for the Δ age overestimate at the two EPICA sites remain unknown at this stage, we conclude that current densification model simulations have deficits under glacial climatic conditions. Whatever the cause of the Δ age overestimate, our finding suggests that the phase relationship between CO₂ and EDC temperature previously inferred for the start of the last deglaciation (lag of CO₂ by 800±600 yr) seems to be overestimated.

1 Introduction

Gas records in ice cores allow one to reconstruct changes in the atmospheric composition (e.g. Siegenthaler et al., 2005; Spahni et al., 2005; Flückiger et al., 2002). They also allow to compare between Greenland and Antarctic ice records, when used as correlative tools (Bender et al., 1994; Blunier et al., 1997, 1998; Blunier and Brook, 2001; Steig et al., 2002; Landais et al., 2004). Lastly, their phase relationship with ice records provides a constraint on the mechanisms responsible for atmospheric composition changes (e.g. Monnin et al., 2001). The second and third application of gas records critically depends on uncertainties in the difference between the age of the gas and the age of the surrounding ice matrix (Δ age) (Schwander et al., 1997).

Different methods are used to determine the ice/gas difference (as a function of age at the same depth – hereafter Δ age, or as a function of depth at the same age – hereafter Δ depth) in ice cores: using a firn densification model which simulates gas trapping as a function of firn physical properties and climatic conditions (e.g. Arnaud et al., 2000), comparing a temperature signal recorded both in the ice matrix and in the gas phase (e.g. Severinghaus et al., 1998; Cailion et al., 2001), or taking $\delta^{15}\text{N}$ of N₂ as a proxy for the Lock-In Depth (LID) where gas diffusion ceases (e.g. Goujon et al., 2003; Sowers et al., 1992). The firn densification model requires specific inputs to compute firn density and thus gas trapping, such as the ice chronology and past variations of surface temperature and accumulation rate at the site of deposition. The most recent versions of these models include heat diffusion in firn and its effect on firn sintering. They are tested against present-day density and temperature profiles measured at different sites of Antarctica and

Correspondence to: L. Loulergue
(loulergue@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)

Greenland. For the past, usually no present-day analogue exists in terms of temperature and accumulation conditions. Therefore the model output can only be tested against other methods to determine Δ age, when available. This is the case in Greenland where Δ age can also be determined accurately in the past, thanks to the abrupt Greenland surface warming and cooling inducing a temperature gradient in the firn column. This temperature gradient causes isotopically heavier molecules to migrate towards the cold end (Severinghaus et al., 1998). As the isotopic ratios of atmospheric nitrogen and argon are constant at millennial time scale in the atmosphere, their anomalies set the starting point of surface temperature changes in the gas record. With the temperature variation being recorded both in the ice and gas isotopic compositions, Δ depth is obtained. With an underlying timescale it can be transferred into a Δ age. Unfortunately, in Antarctica, thermal diffusion produces isotope anomalies usually too small to be detected. In addition, the lower accumulation rate compared to Greenland results in larger Δ age accompanied by more uncertain Δ age calculations.

The uncertainty of Δ age estimates in Antarctica is critical regarding the question of leads and lags between temperature and greenhouse gases variations in the past, which constrain the mechanisms responsible for these changes. At the onset of the last deglaciation (Termination I), based on a firn densification model Monnin et al. (2001) found a lag of 800 ± 600 yr of CO_2 versus EDC temperature. Using the Siple Dome ice core and a firn densification model, Ahn et al. (2004) inferred a smaller lag of 210 to 330 yr. With the Byrd ice core, Neftel et al. (1988) also inferred a lag of 700 ± 500 yr. Fischer et al. (1999) suggested an average lag of CO_2 over Vostok surface temperature of 600 ± 400 yr over the last three Terminations, again using a firn densification model. Lastly, using trends in the $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ isotopic ratio during Termination III, a lag of CO_2 on the Vostok warming during the entire deglaciation was found, with a value of 800 ± 200 yr (Caillon et al., 2003). Better estimates of the Δ age are clearly required to ascertain these estimated lags. Some of them result from densification models runs under conditions without present-day analogues.

One way to improve the accuracy of Δ age estimates in Antarctica is to rely on stratigraphic markers recorded both in the ice matrix and in the trapped gas in two ice cores. This allows the correlation of the ice records in addition to the gas correlation, and thus an evaluation of Δ age as a function of time. The ^{10}Be anomaly (Raisbeck et al., 2002) provides such a marker in the ice. It is observed as a highly structured peak believed to be due to a low geomagnetic field associated with the Laschamp Event (Mazaud et al., 1994), centered at 40.4 ± 2 kyr BP (Guillou et al., 2004). Yiou et al. (1997) and Raisbeck et al. (2002) showed that this ^{10}Be peak is contemporary with the Dansgaard-Oeschger event (DO) #10.

Here we present new CH_4 data obtained on the EDC ice core (75°S , 123°E , 3233 m a.s.l. , $25\text{ kg m}^{-2}\text{ yr}^{-1}$) over the last 55 kyr BP (before AD 1950), that complement recently

published CH_4 data along the EPICA Dronning Maud Land (EDML) ice core (75°S , 0°E , 2892 m a.s.l. , $64\text{ kg m}^{-2}\text{ yr}^{-1}$) (EPICA Community Members, 2006) and a stack of Greenland CH_4 records (Blunier et al., 2007). We then evaluate different accumulation and temperature scenarios against the objective that the Δ age at EDC and EDML obtained by the densification model should produce 1) two consistent gas age scales at EDC and EDML; and 2) a North-South synchronisation compatible with the one obtained from the ^{10}Be peak during the Laschamp event.

2 Data and models used

2.1 Ice chronologies

When evaluating Δ age and Δ depth with a firn densification model, a chronology for the ice has to be imposed.

For the NorthGRIP core, we use the GICC05 chronology obtained by annual layer counting from 0 to 42 kyr BP (Andersen et al., 2006; Rasmussen et al., 2006; Svensson et al., 2006; Vinther et al., 2006). The GICC05 age at the location of the ^{10}Be peak is 41.2 ± 1.6 kyr BP, and matches recent independent estimates within a few centuries (Svensson et al., 2006). Note that the uncertainty on the time spent between two nearby depth levels is smaller than the error on the absolute ages, the latter being cumulative with depth.

The new EDC ice chronology (hereafter referred to as EDC3, Parrenin et al., 2007a) is based on a relatively simple ice flow model applicable to ice domes. Several control age windows are used (from absolutely dated horizons and from comparison with other paleoclimate records) to constrain the free parameters of the model via an inverse method (Parrenin et al., 2001). For the last 50 kyr, EDC3 is matched onto GICC05 (Parrenin et al., 2007a) at several tie points: during the last 6 kyr (by ^{10}Be - ^{10}Be synchronization), during the last deglaciation (by methane-isotope synchronization) and during the Laschamp event (by ^{10}Be - ^{10}Be synchronization).

The corresponding chronology for EDML (hereafter EDML1, Ruth et al., 2007) has been derived by synchronizing the EDML and EDC ice cores using volcanic horizons and dust peaks. The tie points are based on continuous sulphate, electrolytic conductivity, dielectric profiling, particulate dust and Ca^{2+} data available for both cores (Severi et al., 2007). Due to common changes in the Patagonian dust source strength and the hemispheric significance of major volcanic eruptions, this procedure is justified. For the last 75 kyr (the period of interest in this study), the synchronization is mainly based on unambiguous volcanic markers recorded in the sulphate parameter, providing a synchronization to better than ± 100 years (on average ± 35 years, Ruth et al., 2007).

2.2 Temperature and accumulation rate parameterizations

Δ age estimates from a firn densification model (Pimienta et al., 1987; Arnaud et al., 2000; Goujon et al., 2003) require knowing the history of surface temperature and accumulation rate at the site of deposition. Below we present the temperature and accumulation rate parameterizations that will be used further on.

Accumulation rate A and temperature T are deduced from the deuterium content of the ice δD , through the following relationships:

$$T = T^0 + \alpha \Delta \delta D_{\text{corr}} \quad (1)$$

$$A = A^0 \exp(\beta \Delta \delta D_{\text{smo}}) \quad (2)$$

where A^0 and T^0 are surface accumulation rate and temperature for the present. $\Delta \delta D_{\text{corr}}$ corresponds to the present-day value δD_0 isotope corrected for the variations in temperature and isotope at the source of the air masses (Parrenin et al., 2007). The latter is determined through isotopic reconstructions of benthic foraminifera (Bintanja et al., 2005). $\Delta \delta D_{\text{smo}}$ is a 50-yr running average of $\Delta \delta D_{\text{corr}}$ (to remove the noise of water isotopic ratios unrelated with accumulation rate changes). α represents the spatial slope of the present-day isotopic thermometer and β represents the glacial-interglacial amplitude of the accumulation rate change. The β value is estimated at 0.0157 for EDC (Parrenin et al., 2007) and 0.045 for EDML (EPICA Community Members, 2006). This correction factor will be described and used later on in the manuscript.

At EDML, only $\delta^{18}\text{O}$ of ice was measured and a synthetic δD record is obtained following:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (3)$$

The present-day isotopic content, temperature and accumulation rates are respectively $\delta D_0 = -396.5\text{‰}$, $T^0 = 217.5\text{ K}$, $A^0 = 2.84\text{ cm-IE/yr}$ (cm ice equivalent per year) for EDC (Parrenin et al., 2007) and $\delta D_0 = -351.22\text{‰}$, $T^0 = 228.65\text{ K}$, $A^0 = 6.4\text{ cm-IE/yr}$ for EDML (EPICA, Community Members, 2006).

Furthermore, a positive correction was applied to the EDC accumulation rate during the early Holocene, in order to match EDC3 onto GICC05 during the last deglaciation (see Parrenin et al., 2007, for more details).

The average glacial accumulation rate at EDML drill site calculated with Eq. (2) is about 2.9 cm-IE/year (EPICA Community Members, 2006), a value not far from the present one for Dome C (2.84 cm-IE/year) (Parrenin et al., 2007).

2.3 Methane records

We use CH_4 records from EDC and EDML back to 55 kyr BP (Fig. 1) (EPICA Community Members, 2006). For EDC, the resolution of the existing methane data (Spahni et al., 2005;

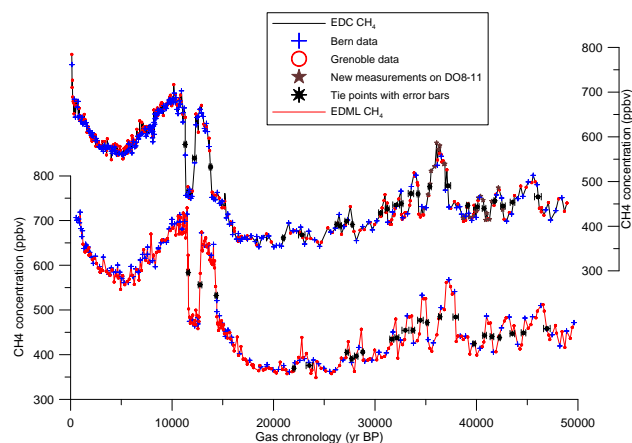


Fig. 1. Methane concentrations at EDML (red line, bottom) and EDC (black line, top) during the last 55 kyr BP. The EDC methane record consists of results published by Spahni et al. (2005), Flückiger et al. (2002), Monnin et al. (2001) (Bern data, blue cross), new data doubling the time resolution (LGGE data, red dots) and additional new data specifically improving the time resolution between the DO #8 and #11 events (LGGE data, brown stars). The EDML methane data, already published in EPICA Community Members (2006), have been measured at LGGE and Bern.

Black stars and their error bars correspond to the CH_4 tie points. Gas ages have been computed with the Goujon/Arnaud model (Goujon et al., 2003) according to scenario 1.

Flückiger et al., 2002) has been doubled (leading to an average temporal resolution of 93 years, and up to 40 years for the Holocene) and extra samples were analyzed around DO 8 to 11 corresponding to the location of the ^{10}Be peak (resolution of about 108 yr, see Supplement_1 at <http://www.clim-past.net/3/527/2007/cp-3-527-2007-supplement.zip>). The measurements were performed at Bern and Grenoble with a wet extraction technique. Details of the method can be found in Chappellaz et al. (1997). For consistency with previously published EDC and EDML CH_4 data sets, the CH_4 mixing ratios obtained at LGGE are increased by 6 ppbv to be in accordance with the Bern values (Spahni et al., 2005). The measurement uncertainty is ± 10 ppbv (Chappellaz et al., 1997). Numerical values are available from the NOAA World Data Center for Paleoclimatology (<http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/data.html>).

2.4 The 41 kyr ^{10}Be peak in Greenland and Antarctic ice cores

^{10}Be has been measured in detail on the EDC (Raisbeck et al., 2002; Raisbeck et al., 2007) and GRIP (Yiou et al., 1997) ice cores, depicting the full structure of the peak at 41 kyr BP. Two sub-peaks can be clearly identified in this structure and serve as synchronization markers between both cores. The position uncertainty of the two sub-peaks during the Laschamp event is about $\pm 1.1\text{ m}$ (Raisbeck et al.,

Table 1. Δ age and Δ depth estimates at EDC and EDML at the location of the ^{10}Be sub-peaks.

Definitions of depths d_1 and d_2 , and ages a_1 and a_2 at NorthGRIP are given in the legend of Fig. 2. For EDML- d_1 , the error bar represents the uncertainty of the ^{10}Be position in EDC, plus that in the EDC-EDML synchronisation. Ages a_1 and a_2 are on the GICC05 chronology, and the error bar on a_2 is estimated as the uncertainties on the synchronisation with EDC and EDML.

		(EDC or EDML)- d_1	(EDC or EDML)- d_2	GRIP- d_1 (m)	NGRIP- d_1 (m)	NGRIP- d_2 (m)	a_1 (yr BP)	a_2 (yr BP)	Δ age (yr)	Δ depth (m)
EDC	Peak 1	735.5 \pm 1.1	782.8 \pm 2	2231.9 \pm 1.1	2110.1 \pm 1.1	2032.2	40820	36860 \pm 150	3960 \pm 290	47.3 \pm 2.3
	Peak 2	744.8 \pm 1.1	792.3 \pm 2	2246.2 \pm 1.1	2127.5 \pm 1.1	2052.6	41700	37660 \pm 150	4040 \pm 290	47.5 \pm 2.3
EDML	Peak 1	1368.4 \pm 2.2	1389.8 \pm 4	2231.9 \pm 1.1	2110.1 \pm 1.1	2092.2	40820	39740 \pm 150	1080 \pm 240	21.4 \pm 4.6
	Peak 2	1383.3 \pm 2.4	1406.4 \pm 4	2246.2 \pm 1.1	2127.5 \pm 1.1	2104.5	41700	40480 \pm 150	1220 \pm 220	23.1 \pm 4.6

2007). The ^{10}Be record at NorthGRIP is not completed yet. Therefore the position of the ^{10}Be sub-peaks at NorthGRIP is based on a GRIP-NorthGRIP volcanic synchronization (Rasmussen et al., 2007). The uncertainty associated with this GRIP-NorthGRIP synchronization is small and neglected here.

Measurements of the ^{10}Be peak are not yet available for the EDML ice core. Here we use the EDC-EDML volcanic synchronization (Severi et al., 2007) to determine its probable location in the core. The estimated depths of the two ^{10}Be sub-peaks in the EDML core are shown in Table 1. The uncertainty on this synchronisation is small and estimated to be respectively ± 0.23 m and ± 0.35 m at EDML (Ruth et al., 2007).

2.5 Firn densification modelling

In order to determine Δ age and Δ depth, different firn densification models have been developed previously. The first empirical steady state firn densification model based on ice deformation studies was developed by Herron and Langway (1980). This model was then improved by Pimienta (1987) (hereafter referred to as Pimienta-Barnola model) who explicitly took into account the pressure in the physical formulation. This model was applied for past climatic conditions at Vostok by Barnola et al. (1991). Schwander et al. (1997) further incorporated the heat transfer in a similar model. Heat transfer consists of diffusion and advection of temperature in the firn, and leads under present day conditions to an average temperature at the close-off depth slightly warmer than at the surface. Note that the same model is used in Blunier et al. (2007). Arnaud et al. (2000) then developed a more advanced densification model which considers two densification stages: pure sliding of snow grains for density lower than ~ 0.55 g/cm 3 , and pure deformation of grains for density higher than ~ 0.55 g/m 3 . Goujon et al. (2003) then incorporated the heat transfer into this model. Very recently, Salamatin et al. (2007) proposed a model similar to the Arnaud model but considers both densification processes (sliding and deformation) simultaneously from the surface down

to the close-off depth. Here we use the Goujon/Arnaud firn densification model (Goujon et al., 2003).

3 Empirical constraints on EDC and EDML Δ ages

Two types of empirical constraints on the EDC and EDML Δ ages are used. The first is based on EDC-EDML ice (sulphate) and gas (methane) synchronization during the last glacial period (Sect. 3.1). The second involves their synchronisation to NorthGRIP during the Laschamp event (Sect. 3.2).

3.1 EDC-EDML CH $_4$ synchronisation

As the ice of the two EPICA ice cores is well synchronized via volcanic horizons (± 35 years, Severi et al., 2007; Ruth et al., 2007), a correct estimate of Δ age/ Δ depth at both sites should lead to synchronised CH $_4$ records in the gas phase. We use the sharp methane transitions to define match points between the two cores, taken at middle slope of each CH $_4$ sharp increase and decrease (Table 2). The comparison of the EDML and EDC gas ages for these events allows evaluation of the accuracy of the two modelled Δ ages and Δ depths.

Note that contrary to the information inferred by comparison to NorthGRIP during the Laschamp event (see next section), this constraint is only relative. Namely, it cannot provide independent validation on the absolute numbers of Δ age, because systematic errors in both cores could lead to an incidental agreement of their gas timescales. The accumulation rate being more than twice as large at EDML than at EDC, its Δ age is smaller and better constrained. Consequently, the EDML-EDC methane synchronization brings more constraints on the EDC Δ age.

In the following, this empirical constraint will be referred to as the EDC-EDML constraint.

3.2 Δ age and Δ depth constraints during the Laschamp event

Δ age and Δ depth at the depth of the ^{10}Be peak in the two EPICA cores is estimated by linking both their ice

Table 2. Depth of the methane tie points for the EDML-EDC gas synchronisation. Tie points are located at the middle of each sharp transition. The specified uncertainty (2σ) on the match has been determined as a function of depth, and then translated to ages using the EDC3 and EDML1 chronologies.

Events	EDML depth (m)	CH ₄ (ppbv)	EDC depth (m)	CH ₄ (ppbv)	Uncertainties on the synchronisation
					EDML-EDC (yrs)
1st transition (PB_YD)	717.6	583.6	418.2	583.0	124.6
2nd transition (YD_BO)	766.4	556.3	442.7	552.2	172.7
3th transition (BO_LGM)	830.2	532.3	476.1	532.6	122.3
DO2 end	1032.9	369.7	579.9	373.9	98.4
DO2 onset	1072.9	375.7	599.9	380.9	321.3
DO3 end	1148.0	405.0	635.4	404.0	141.1
DO3 onset	1155.1	390.9	639.1	401.0	127.3
DO4 end	1162.7	396.7	645.9	411.0	170.1
DO4 onset	1174.2	405.7	651.9	403.7	56.7
DO5 end	1224.0	434.5	681.6	429.8	196.7
DO5 onset	1233.7	437.7	688.1	438.4	199.7
DO6 end	1248.6	454.3	697.5	447.5	343.2
DO6 onset	1261.1	454.5	702.1	450.7	170.5
DO7 end	1272.9	476.8	712.5	473.1	268.0
DO7onset	1286.4	471.7	719.7	472.2	98.0
DO8 end	1308.5	484.9	732.0	488.4	146.4
DO8 onset	1338.6	484.3	751.3	490.7	271.0
DO9 peak	1374.6	424.5	774.7	446.7	117.6
DO10 end	1391.4	442.9	784.1	443.4	183.6
DO10 onset	1404.6	440.5	790.6	439.8	183.6
DO11 end	1416.0	438.1	801.5	456.9	75.4
DO11 onset	1435.8	447.1	810.1	445.2	223.0
DO12 end	1452.9	448.9	820.4	453.5	223.0
DO12 onset	1491.3	458.5	848.1	465.9	330.0

and gas signals to NorthGRIP. The ice link is obtained by ^{10}Be - ^{10}Be synchronization for both ^{10}Be sub-peaks during the Laschamp event. The gas link is obtained by matching the EPICA CH₄ records to the NorthGRIP isotopic record, assuming that these two records are synchronous during the rapid DO transitions (Huber et al., 2006; Flückiger et al., 2004).

3.2.1 The Δ age method

The method is illustrated in Figs. 2, 3a for EDC and 3b for EDML. One of the ^{10}Be sub-peaks is found at the ice depths DC- d_1 at EDC and NG- d_1 at NorthGRIP. The corresponding GICC05 age is a_1 . The age of the methane at the same EDC depth DC- d_1 is younger than the age a_1 with a difference of Δ age. We synchronise this methane event with its concomitant NorthGRIP isotope event, being found shallower than the ^{10}Be sub-peak at a depth NG- d_2 and with a GICC05 age a_2 . Therefore, the age difference $a_1 - a_2$ is an indirect measurement of the Δ age at the EDC depth DC- d_1 .

At EDC, at the depth of the ^{10}Be peak, one finds DO #8 in the gas phase. At EDML, one finds DO #9 due to the smaller Δ age.

The overall uncertainty of this Δ age corresponds to the square root of the sum of the squares of the uncertainties on:

1. the ^{10}Be NorthGRIP-EDC synchronisation;
2. the isotope-methane NorthGRIP-EDC synchronisation;
3. the GICC05 age difference $a_1 - a_2$, that is to say the number of uncertain annual layers between the NG- d_1 and NG- d_2 depths (which is much smaller than the uncertainty on the absolute age at these depths). Consequently, the precision of our Δ age estimate is directly dependent on the precision of the GICC05 age scale.
4. the uncertainties on the linear interpolation between NorthGRIP and EDC on the ^{10}Be synchronisation

EDC Δ age with this method is found to be 3960 ± 290 yr and 4040 ± 290 yr for the two EDC ^{10}Be sub-peaks (see Table 1,

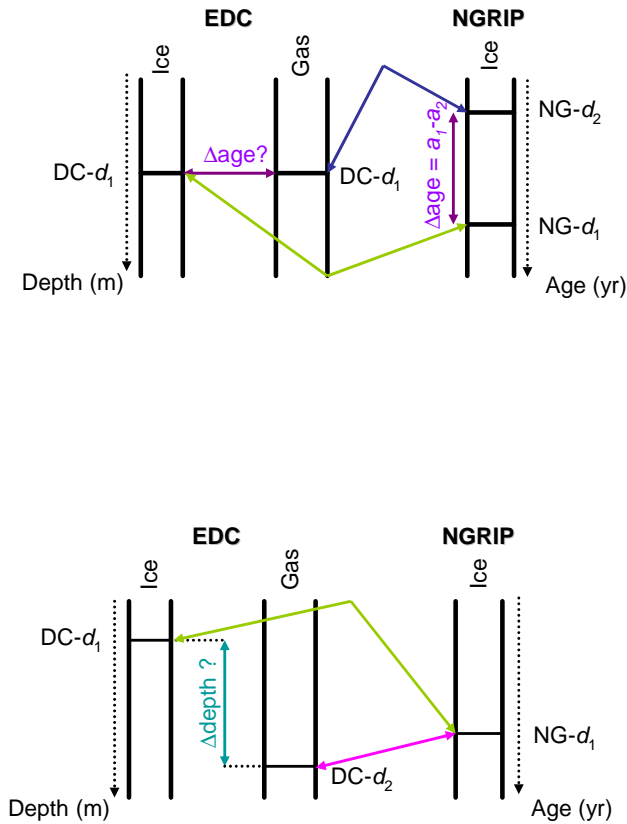


Fig. 2. Sketch of the Δ age and Δ depth determination methods for EDC (DC).

Top panel: Δ age method. The green arrow represents the ^{10}Be - ^{10}Be tie point and the blue arrow corresponds to the methane/NorthGRIP (NG)-isotope stratigraphic link, assuming that these two records are synchronous during the rapid DO transitions (Huber et al., 2006).

Bottom panel: Δ depth method. The green arrow represents the ^{10}Be - ^{10}Be tie point and the red arrow corresponds to the methane/NorthGRIP-isotope stratigraphic link, assuming that these two records are synchronous during the rapid DO transitions (Huber et al., 2006).

and Supplement_1 at <http://www.clim-past.net/3/527/2007/cp-3-527-2007-supplement.zip> for more details).

The same procedure is applied for EDML, adding the uncertainty due to the EDML-EDC synchronization through volcanic horizons. EDML Δ age is found to be 1080 ± 240 yr and 1220 ± 220 yr.

In the following, these empirical constraints will be referred to as the EDC-g Δ age and EDML- Δ age constraints, respectively.

3.2.2 The Δ depth method

The method is illustrated in Figs. 2 and 3. We start again by considering the EDC ice depth DC- d_1 of the ^{10}Be sub-

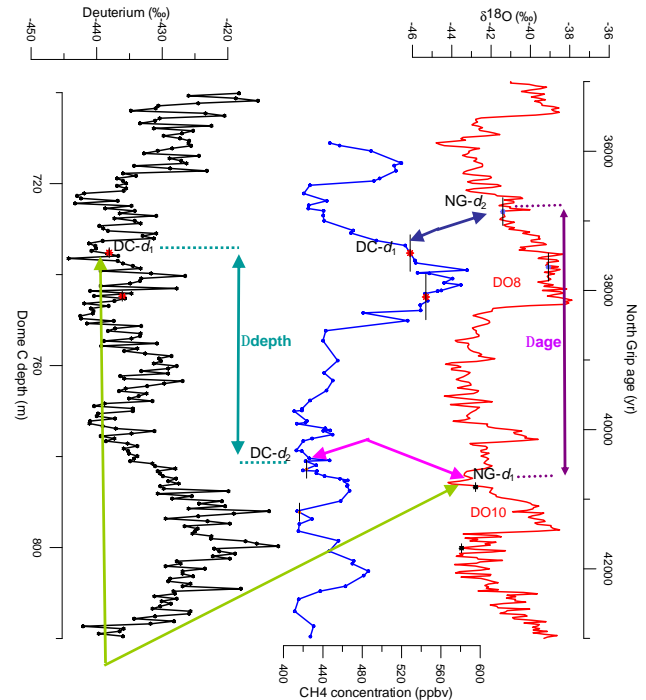


Fig. 3a. ^{10}Be - ^{10}Be and methane/isotope stratigraphic links between EDC and NorthGRIP. The same method is applied for the second sub-peak. EDC deuterium data (Jouzel et al., 2007) are in black. EDC methane data (this study) are in blue. NorthGRIP $\delta^{18}\text{O}$ (NorthGRIP community members, 2004) is in red.

peak, and the corresponding NorthGRIP ice depth NG- d_1 . Assuming that CH_4 and the Greenland isotopes change synchronously, the methane variation corresponding to the NorthGRIP isotope variation at depth NG- d_1 is found in the EDC ice deeper than the ^{10}Be peak, at the depth DC- d_2 . The gas age at DC- d_2 is identical to the ice age at DC- d_1 , and the depth difference DC- d_2 -DC- d_1 is an indirect measurement of Δ depth. With this method, uncertainties in the age scales are not relevant.

The uncertainty on the Δ depth evaluation corresponds to the square root of the sum of the squares of uncertainties of the ^{10}Be NorthGRIP and EDC synchronisation, and the isotope-methane NorthGRIP-EDC synchronisation. The uncertainties introduced by the linear interpolation between NorthGRIP-EDC on the ^{10}Be synchronisation are negligible.

At EDC, Δ depth for the two ^{10}Be sub-peaks amounts to 47.3 ± 2.3 m and 47.5 ± 2.3 m (see Table 1, and Supplement_1 at <http://www.clim-past.net/3/527/2007/cp-3-527-2007-supplement.zip> for more details).

The same procedure is applied to EDML, adding the uncertainty on the EDML-EDC synchronisation. Δ depth then amounts to 21.4 ± 4.6 m and 23.1 ± 4.6 m.

In the following, these empirical constraints will be referred to as the EDC- Δ depth and EDML- Δ depth constraints, respectively.

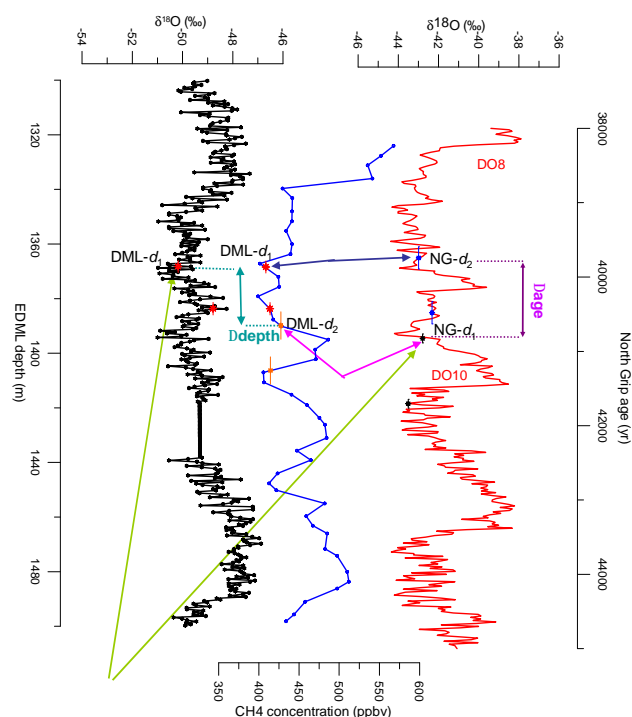


Fig. 3b. Same for EDML.

EDML deuterium data (EPICA Community Members, 2006) are in black. EDML methane data (this study) are in blue. NorthGRIP $\delta^{18}\text{O}$ (NorthGRIP community members, 2004) is in red.

4 Testing firn densification model scenarios

In this section, we test different temperature and accumulation rate scenarios at EDC and EDML against the Δage and Δdepth empirical constraints described in Sect. 3: EDC-EDML methane synchronization, and Δage and Δdepth at the location of the ^{10}Be peak. Numerical values are given in Supplement_2 (EDC) and 3 (EDML) (<http://www.clim-past.net/3/527/2007/cp-3-527-2007-supplement.zip>).

4.1 Scenario 1: EDC3 and EDML1 temperature and accumulation rate histories

With the EDC3 chronology (Parrenin et al., 2007a), the surface temperature history is deduced from the isotopic content of the ice without correction for source temperature variations. The β coefficient in Eq. (2) has then been determined in order that the resulting chronology agrees with the absolute age of the ^{10}Be peak at 41 kyr BP. The inferred value is 0.0157. The accumulation rate has been further slightly modified in order to synchronize the EDC3 age scale onto GICC05 at several tie points (Parrenin et al., 2007a). For EDML, source temperature variations were not considered either and β has been set to 0.015 (EPICA community members, 2006).

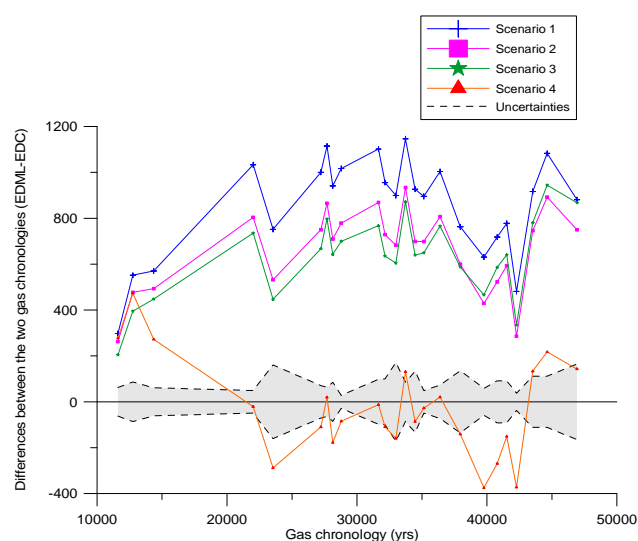


Fig. 4. Differences between the EDML and EDC gas chronologies for each methane tie point. The uncertainty (discontinuous line) on the methane synchronisation tie points is shown with the grey area. For a description of the scenarios, refer to Sect. 4.

The α coefficient in Eq. (1) representing the spatial slope of the present-day isotopic thermometer is estimated empirically at EDC as $0.1656\text{ K}/\text{‰}$ from the present day-surface measurements between Dumont d'Urville and Dome C (Lorius and Merlivat, 1977). For EDML, the equivalent, this time relating temperature to $\delta^{18}\text{O}$, is estimated empirically as $1.220\text{ K}/\text{‰}$ from the relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and surface temperature at Dronning Maud Land (EPICA community members, 2006).

Overall, the EDC3 and EDML1 climatic inputs to the densification model provide a poor agreement with the empirical constraints (Table 3 and Fig. 4). The EDML gas time scale is always older than the EDC gas time scale (see Fig. 4), with an average difference of 850 yr. The difference ranges from 300 yr (Younger Dryas/ Holocene transition) to 1150 yr (onset of DO #6). This implies that either the EDC Δage is overestimated or the EDML one is underestimated. The discrepancy being smaller during the last deglaciation than during the last glacial period, the modelling error appears to increase during cold conditions (Fig. 4).

At the time of the two ^{10}Be sub-peaks, the EDC (EDML) modelled Δage amounts to 5050 yr and 5010 yr (1370 and 1320 yr), i.e. 20 (15%) larger than the empirically derived values of 3960 and 4040 yr (1080 and 1220 yr) and outside their confidence interval of 290 and 290 yr (240 and 220 yr). The comparison follows the same trend for the Δdepth constraints. The EDC (EDML) modelled estimates amounts to 55.3 and 55.0 m (22.9 and 22.9 m) and are larger by 15% (larger by about 6%) than the empirical values.

Table 3. Comparison between the outputs of firm densification modelling scenarios and empirical constraints as derived in Sect. 3. Cf. Sect. 4 for a description of the scenarios.

Scenarios	Scenario 1		Scenario 2		Scenario 3		Scenario 4		Empirical values	
Drilling sites	EDC	EDML	EDC	EDML	EDC	EDML	EDC	EDML	EDC	EDML
Δ age for both sub-peaks [yr]	5050	1370	4820	1330	4820	1370	3970	1270	3960 \pm 290	1080 \pm 240
	5010	1320	4800	1280	4810	1320	4020	1220	4040 \pm 290	1220 \pm 220
Differences between modelled and empirical Δ age [yr]	1090	290	860	250	860	290	10	190		
	970	100	760	60	770	100	-20	0		
Δ depth for both sub-peaks [m]	55.3	22.9	53.2	22.2	54.1	22.9	44.5	21.2	47.3 \pm 2.3	21.4 \pm 4.6
	55.0	22.9	52.6	22.8	53.5	22.9	44.3	21.7	47.5 \pm 2.3	23.1 \pm 4.6
Differences between modelled and empirical Δ depth [m]	8.0	1.5	5.9	0.8	6.8	1.5	-2.8	-0.2		
	7.5	-0.2	5.1	-0.3	6.0	-0.2	-3.2	-1.4		
Mean differences between two chronologies (EDML-EDC) [m]	850		660		630		30			

4.2 Scenario 2: EDC3 and EDML1 accumulation rate histories, reduced amplitude of glacial-interglacial temperature change

In scenario 1, the modelled Δ age at both EDML and EDC is too large during the ^{10}Be peak. One way to resolve this discrepancy is to reduce the amplitude of the glacial-interglacial temperature change. Relatively warmer temperatures lead to a faster densification process, a shallower close-off depth and a reduced Δ age. In scenario 2 we keep the EDC3 and EDML1 accumulation rates unchanged (Sect. 3.1) and we reduce the glacial-interglacial temperature amplitude to a factor $\alpha=0.1403 \text{ K}/\%$.

This scenario generally gives a slightly better agreement than scenario 1 with the empirical constraints derived in Sect. 3 (Table 3 and Fig. 4). The difference between the EDC and EDML gas age scales is slightly reduced, with an average of 660 yr. During the ^{10}Be sub-peaks Δ age at EDC (EDML) is 4820 yr and 4800 yr (1330 and 1280 yr), around 20% (10%) higher than the empirical values. Δ depth at EDC (53.2 and 52.6 m) remains significantly larger than the empir-

ical values. For EDML, the Δ depth (22.2 and 22.8 m) is still a little bit larger than the empirical values.

4.3 Scenario 3: EDC3 and EDML1 accumulation rate histories, EDC temperature corrected for source effects

In this scenario, the EDC3 temperature history is corrected for variations in the mean ocean isotopic composition, but not for source temperature variations. Vimeux et al. (2002) showed for the Vostok ice core that taking into account source temperature variations reduces the amplitude of the glacial-interglacial surface temperature change by up to 2°C. In scenario 3, we apply such a correction using the deuterium excess record (Stenni et al., 2003, and new data, B. Stenni, personal communication). In general, temperatures are warmer during the glacial period compared to scenario 1. The EDC accumulation rate history is kept identical to scenario 1, as well as the EDML temperature and accumulation rate histories.

Overall, this scenario gives results very close to scenario 2 (Table 3 and Fig. 4). The agreement between the EDC and

EDML gas age scales is slightly improved, with an average shift of 630 yr. During the ^{10}Be sub-peaks, the EDC Δage is 4820 yr and 4810 yr, around 20% higher than the empirical values. The EDC Δdepth (54.1 m and 53.5 m) remains significantly larger than the empirical values. For EDML, this scenario 3 is the same as scenario 1.

4.4 Scenario 4: EDC3 and EDML1 temperature histories, reduced amplitude of glacial-interglacial accumulation rate changes

Another way to reduce Δage is to increase the past accumulation rate. In scenario 4, we choose β to be 0.0094 for EDC and 0.0120 for EDML, the temperature histories remaining identical to scenario 1. These values have been obtained by a manual trial and error method, in order to minimize the discrepancy between model and empirical constraints.

Overall this scenario provides an excellent agreement with the EDC-EDML empirical constraint, with an average shift of only 30 yr (Table 3, Figs. 4, 5a). There are two notable exceptions: during the last deglaciation, the EDML gas chronology is older than the EDC one by a few centuries, and vice versa during DO #9.

During the ^{10}Be sub-peaks, EDC (EDML) Δage is 3970 yr and 4020 yr (1270 and 1220 yr), in excellent agreement with the empirical values and well within their confidence intervals.

Δdepth at EDC (44.5 m and 44.3 m) and EDML (21.7 m and 21.7 m) are now significantly smaller, and also in good agreement with the empirical values. Indeed, Δdepth is equal to the product of the close-off depth in ice equivalent (CODIE) times the thinning function. In this scenario, we increased the glacial accumulation rate while keeping the same ice chronology, and thus implicitly decreased this thinning function, thus leading to smaller Δdepths .

In Fig. 5b, the EPICA gas chronologies are compared to the NorthGRIP one. The Antarctic ice age time scales were fitted to NorthGRIP time scale at the ^{10}Be peak (Parrenin et al., 2007). Disagreements between the GICC05 and the EDC or EDML gas age time scale away from the ^{10}Be peak thus may result either from an error in the Antarctica-Greenland ice synchronisation, or/and from an error in the Δage estimates at the Antarctic sites. As expected, EDC and NorthGRIP chronologies agree well at the time of DO #8 (EDC gas trapped at the depth of the ^{10}Be peak), i.e. at the depth of the ^{10}Be -peak empirical constraint.

5 Discussion

The comparison between our empirical constraints on EDC and EDML Δage and Δdepth and different firn densification modelling scenarios indicate that the official EDC3 and EDML1 ice chronology, temperature and accumulation rate histories are clearly inconsistent with the EDML-EDC

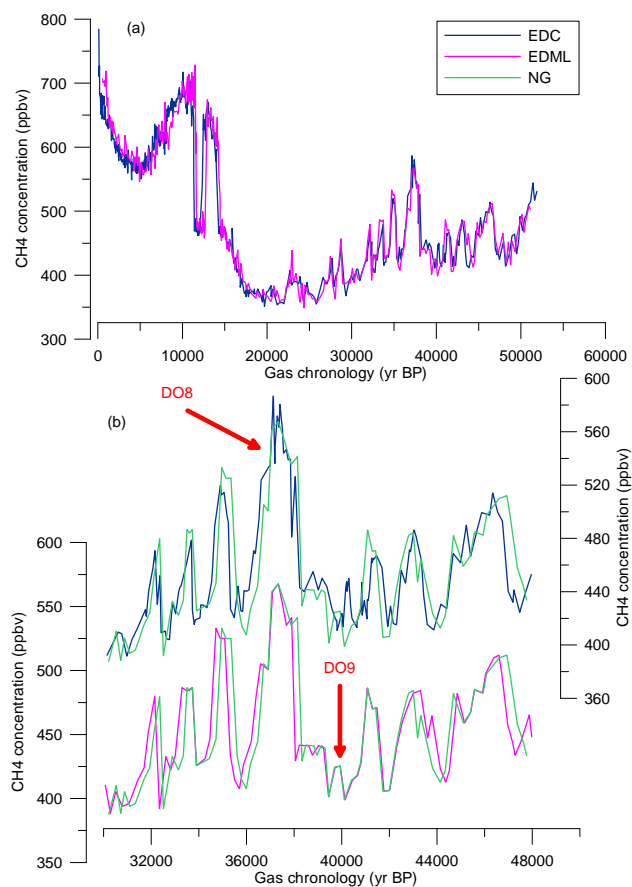


Fig. 5. Comparison between EDC methane (blue curve), EDML methane (pink curve) and NorthGRIP isotope (green curve). NorthGRIP age scale is GICC05. EDC and EDML gas age scales are from scenario 4 (see Sect. 4.4).

methane synchronization constraint. Either the EDC glacial Δage is greatly overestimated or the EDML glacial Δage is greatly underestimated. Such an inconsistency of EDC modelled gas ages has already been suggested by comparing them to the Byrd ice core constraints (Schwander et al., 2001). The shift between the two gas chronologies roughly resembles the isotopic signal (being inversely correlated, Fig. 4).

Comparison between model and empirical Δage constraints based on methane synchronization was also done for the Vostok (low accumulation rate) and Byrd ice cores (high accumulation rate) (Blunier et al., 2004; Bender et al. 2006). Results are not unambiguous; and systematic overestimation of Δage by the model has not been considered. At Vostok, the thinning of ice is related to the thickness of the ice column upstream from the drilling site, where the ice originates from. As shown by Parrenin et al. (2004), differences of up to 20% in the thinning function at Vostok can be obtained depending on the scenario on the ice flow. This makes Vostok a less suitable site than EDC to constraint Δage and Δdepth based on the ice and gas chronological tie points. At EDC, if the

dome location remained stable, the total thinning is approximately linearly related to the depth of ice layers (Parrenin et al., 2007).

The origin of the inconsistency between model outputs and the observation lies 1) either in the parameterization of the surface temperature; or 2) in the parametrization of the surface accumulation rate; or 3) in the calculation of the thinning function at both sites; or 4) in the physical representation of the densification process in the model; or 5) any combination of the four previous options.

A test with different temperature scenarios (scenarios 2 and 3) only removes a fraction of the disagreement with empirical constraints. These scenarios reduce the glacial-interglacial amplitude of temperature change by about 15%, which seems to be a maximum bound according to different evidences presently available for the East Antarctic plateau (Jouzel et al., 2003; Blunier et al., 2004). Salamatin et al. (1998) and Tsyganova and Salamatin (2004) suggest on the other hand a large underestimate of the temperature change, which would make even worse the disagreement between modelled and observed Δ age and Δ depth. To our knowledge, there is no other study proposing smaller amplitude of glacial-interglacial temperature change than the one deduced from the standard isotope/temperature relationship in Antarctica. In summary, only a small fraction of the disagreement can thus originate from the temperature scenario.

Using larger glacial accumulation rates at both EDC and EDM (scenario 4) than those classically deduced from water isotopes, we are able to get a much improved agreement between firn densification model outputs and Δ age empirical constraints. But at EDC, it represents an average accumulation rate of 63% of the present-day value during the last glacial maximum, corresponding to an increase of more than 30% with respect to the EDC3 official scenario. The annual layer thickness in the EDC3 chronology is the product of the accumulation rate (the initial annual layer thickness) and the thinning function (evaluated with a mechanical ice-flow model, Parrenin et al., 2007). The EDC3 chronology is constrained within ~ 1 kyr at the location of the ^{10}Be peak 41 kyr BP, being synchronized onto the NorthGRIP annual layer-counted GICC05 age scale (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006). Increased glacial accumulation rates as in scenario 4 are thus physically compatible with the ice core chronology only if they are compensated by a proportional decrease in the thinning function. However, the latter varies between 1 at the surface and 0.75 at 850 m of depth (~ 50 kyr BP) and it is considered very well constrained under ice-flow conditions for the upper quarter of an ice dome (Parrenin et al., 2007). A correction of about 30% of the thinning function in this EDC depth range thus seems to be unrealistic.

It could be argued that the EDM-EDC methane disagreement results from an underestimated Δ age at EDM. However, EDM Δ age during the last glacial amounts to 1000–1500 yr, and a mean underestimate of 800 yr (50 to 80%) is

not feasible. We conclude that the firn densification model overestimates Δ age at EDC during the last glacial period.

A possible origin of disagreement between model and empirical constraints is a missing phenomenon in the firn densification model. As already suggested by the $\delta^{15}\text{N}$ data at Vostok (Sowers et al., 1992), firn densification models could lead to an overestimate of the close-off depth for the very cold and low accumulation conditions of the glacial Antarctic plateau, for which no present-day analogue exists so far. There are 3 possible sources of modelling errors. First, surface density may be underestimated during glacial times. Indeed, surface density depends on the characteristics of the surface: megadunes, glazed surfaces and areas with relative densities of ~ 0.5 have been observed on the East Antarctic plateau and make this option plausible. Second, the densification velocity may be underestimated for glacial conditions. The densification model of Salamatin et al. (2007), simultaneously calculating grain sliding and plastic deformation along the firn column, indeed leads to faster densification than the model of Goujon et al. (2003). Third, the density at the close-off depth may be less during glacial times. The density at the bottom of the non-diffusive zone is relatively well constrained by the total air content measurements, and we thus do not expect important changes. But the depth difference between the Lock-In Depth (where gases stop diffusing) and the COD (where gases are on average definitely trapped) may be significantly larger than today for glacial conditions. At this stage, we have no strong argument to favour any of these options.

What is not satisfying in any of the scenarios above is that the modelled COD is much too large compared to the observed LID calculated from $\delta^{15}\text{N}$ data for EDM (Landais et al., 2006). We made the following experiment in attempt to bring both Δ age and COD in agreement with the observation. We reduced COD from scenario 1 (with a largely overestimated Δ age) by a given factor so that it is in better agreement to the $\delta^{15}\text{N}$ derived LID during the glacial (data not shown here). By this totally empirical correction it is possible to get a generally good agreement with the empirical values, about similar to scenario 4 with respect to Δ age. However, the limitation of this approach is that the physics in this process is not explained and that the variations of $\delta^{15}\text{N}$ parameter is not fully understood for glacial conditions for a lot of different sites (EDM; Landais et al., 2006, EDC, Berkner; Capron et al., 2007).

Whatever the physical explanation, our re-evaluation of Δ age at EDC has potentially large consequences on one of the key questions regarding climate and carbon cycle dynamics: the relative timing between Antarctic climate and CO_2 mixing ratio changes. Current estimates of the time relationship between the two signals at the start of the last deglaciation based on detailed EDC measurements, point to a CO_2 lag of 800 ± 600 yr compared to the δD increase (Monnin et al., 2001). This conclusion based on a Δ age calculation similar to scenario 1 has to be revisited, as this scenario applied

to the ^{10}Be peak at 41.2 kyr BP leads to a Δage overestimate of more than 1000 yr. Indeed the gas age difference between EDC and EDML shows an overestimate for the entire glacial period and the last deglaciation. We conclude that the CO_2 deglacial increase took place with a significantly smaller lag over Antarctic temperature than previously suggested. The consequences of such a suggestion are far beyond the scope of this paper and should certainly wait for confirmation through other time markers in the ice allowing a direct chronological fit between EDC and the Greenland ice. Furthermore CO_2 measurements on the EDML core with a much smaller Δage will allow estimation of the timing of CO_2 and temperature rise with much more confidence. However, with the information at hand through our study, it is likely that the EDC Δage and therefore the CO_2 lag on East Antarctic temperature has also been overestimated around 18 kyr BP.

6 Conclusions

An improved time resolution of CH_4 measurements on the EDC and EDML ice cores, notably over DO #9 and 10, allowed us to evaluate the compatibility of the EDC and EDML gas chronologies. The combination of EDC-EDML gas synchronisation through CH_4 and ice synchronisation through volcanic horizons provides a constraint on the gas age-ice age difference at both sites. At the location of the 41 kyr ^{10}Be event, the ice synchronisation of EDC with NorthGRIP allows us to empirically evaluate this Δage (as well as the Δdepth) for EDC and EDML.

The EDC Δage and Δdepth produced by the firn densification model can match our new empirical constraints only through larger accumulation rate at EDC and EDML during the last glacial period, compared with current estimates. However, it requires modification of the EDC chronology, which would change either the age of the 41 kyr ^{10}Be event, or the modelled EDC thinning function, both of them being robust estimates. Although the exact causes of the Δage overestimate remain unknown, our work implies that the suggested lag of CO_2 on Antarctic temperature at the start of the last deglaciation has probably been overestimated.

Independent estimates of paleo-accumulation rates via chemical tracers would remove the current doubt on the accumulation rate scenario. In addition, the precision of our method could be improved through direct synchronisation of a future detailed CH_4 record from NorthGRIP with its Antarctic counterparts. Finally, a similar study of the Japanese Dome Fuji ice core, also situated on a dome and characterized by a slightly larger accumulation rate relative to EDC, would help to better understand the physics behind the densification process on the East Antarctic plateau during glacial conditions.

Acknowledgements. This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European

Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistic support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land). This is EPICA publication no. 182.

Edited by: E. W. Wolff

References

- Ahn, J., Wahlen, M., Deck, B. L., Brook, E. J., Mayewski, P. A., Taylor, K. C., and White, J. W. C.: A record of atmospheric CO_2 during the last 40 000 years from the Siple Dome, Antarctica ice core, *J. Geophys. Res.*, 109, 13 305, doi:10.1029/2003JD004415, 2004.
- Andersen, K. K., Svensson, A., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Bigler, M., Röthlisberger, R., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Dahl-Jensen, D., Vinther, B. M., and Clausen, H. B.: The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 ka. Part 1: constructing the time scale, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 3246–3257, 2006.
- Anklin, M., Barnola, J.-M., Schwander, J., Stauffer, B., and Raynaud, D.: Processes affecting the CO_2 concentration measured in Greenland ice, *Tellus Ser., B(47)*, 461–470, 1995.
- Arnaud, L., Barnola, J.-M., and Duval, P.: Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets. *Physics of Ice Core Records*, T. Hondoh, Sapporo, Hokkaido University Press, 285–305, 2000.
- Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. S.: CO_2 -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*, 43 B, 83–90, 1991.
- Bender, M. L., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.-M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., and Parrenin, F.: Gas age-ice age differences and the chronology of the Vostok ice core, 0–100 ka, *J. Geophys. Res.*, 111, D21115, doi:10.1029/2005JD006488, 2006.
- Bender, M. L., Sowers, T., Dickson, M.-L., Orchardo, J., Grootes, P., Mayewski, P. A., and Meese, D. A.: Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100 000 years, *Nature*, 372, 663–666, 1994.
- Bintanja, R., Van De Wal, R. S. W., and Oerlemans, J.: Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years, *Nature*, 437, 125–128, 2005.
- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J. M., Loulergue, L., and Schwander, J.: Synchronization of ice core records via atmospheric gases, *Clim. Past*, 3, 325–330, 2007, <http://www.clim-past.net/3/325/2007/>.
- Blunier, T., Schwander, J., Chappellaz, J., Parrenin, F., and Barnola, J.-M.: What was the surface temperature in central Antarctica during the last glacial maximum?, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 218, 379–388, 2004.
- Blunier, T. and Brook, E. J.: Timing of Millennial-Scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science*, 291, 109–111, 2001.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausens, H. B., Hammer, C. U., and Johnsen, S. J.: Asynchrony of Antarctic and

- Greenland climate change during the last glacial period, *Nature*, 394, 739–743, 1998.
- Blunier, T., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Dällenbach, A., Indermühle, A., and Tschumi, J.: Timing of the Antarctic Cold Reversal and the atmospheric CO₂ increase with respect to the Younger Dryas event, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2683–2686, 1997.
- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J., and Lipenkov, V. Y.: Timing of atmospheric CO₂ and Antarctic temperature changes across termination III, *Science*, 299, 1728–1731, 2003.
- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Jouzel, J., and Parrenin, F.: Estimation of temperature change and of gas age-ice age difference, 108 kyr B.P., at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31 893–31 901, 2001.
- Capron, E.: Mémoire de Master 2, Interaction Climat Environnement (UVSQ), Analyse de la composition isotopique de l'air piégé dans la glace de Berkner Island (Antarctique de l'Ouest) pendant la dernière déglaciation, p.30, 2007.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.-M., Schwander, J., Raynaud, D., and Stauffer, B.: Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *J. Geophys. Res.*, 102(D13), 15 987–15 997, 1997.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Schwander, J., and Stauffer, B.: Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP, *Nature*, 366, 443–445, 1993.
- Eisen, O., Rack, W., Nixdorf, U., and Whilhelms, F.: Characteristics of accumulation around the EPICA deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica, *Ann. Glaciol.*, 41, 41–46, 2005.
- Epica, C. M.: One-to-one interhemispheric coupling of polar climate variability during the last glacial, *Nature*, 444, 195–198, doi:10.1038/nature05301, 2006.
- Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastrianni, D., and Deck, B. L.: Ice core records of atmospheric CO₂ around the last three glacial terminations, *Science*, 283, 1712–1714, 1999.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T. F., and Dahl-Jensen, D.: N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: insight into global processes, *Global Biogeochem. Cy.*, 16, 227–230, 2002.
- Flückiger, J., Dällenbach, A., Blunier, T., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Variations in atmospheric N₂O concentration during abrupt climatic changes, *Science*, 285, 227–230, 1999.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., and Ritz, C.: 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, 4792, doi:10.1029/2002JD003319, 2003.
- Guillou, H., Singer, B. S., Laj, C., Kissel, C., Scaillet, S., and Jicha, B. R.: On the age of the Laschamp geomagnetic excursion, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 227, 331–343, 2004.
- Herron, M. M. and Langway, C. C.: Firn densification: an empirical model, *J. Glaciol.*, 25, 373–385, 1980.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Gallet, J.-C., Hoffmann, G., Nouet, J., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Fischer, H., Johnsen, S. J., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G. M., Raynaud, D., Schwander, J., Spahni, R., Souchez, R., Selmo, E., Schilt, A., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stauffer, B., Stocker, T. F., Tison, J.-L., Werner, M., and Wolff, E.: Orbital and millennial antarctic climate variability over the last 800 000 years, *Science*, 317, 793–796, 2007.
- Jouzel, J., Vimeux, F., Caillon, N., Delaygue, G., Hoffmann, G., Masson-Delmotte, V., and Parrenin, F.: Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 4361, doi:10.1029/2002JD002677, 2003.
- Jouzel, J., Alley, R. B., Cuffey, K. M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., Johnsen, S. J., Koster, R. D., Peel, D., Shuman, C. A., Stievenard, M., Stuiver, M., and White, J.: Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26 471–26 487, 1997.
- Landais, A., Barnola, J.-M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T. D., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D. M., and Morgan, V.: Firn-air d¹⁵N in modern polar sites and glacial–interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica?, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 49–62, 2006.
- Landais, A., Caillon, N., Goujon, C., Grachev, A. M., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., and Leuenberger, M.: Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225, 221–232, 2004.
- Lorius, C. and Merlivat, L.: 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, August/September 1975, volume 118 of IAHS, Publication, IAHS, Vienna, 1977.*
- Mazaud, A., Laj, C., and Bender, M. L.: A geomagnetic chronology for antarctic ice accumulation, *Geophys. Res. Lett.*, 21(5), 337–340, 1994.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination, *Science*, 291, 112–114, 2001.
- Neftel, A., Oeschger, H., Staffelbach, T., and Stauffer, B.: CO₂ record in the Byrd ice core 50 000–5000 years BP, *Nature*, 331, 609–611, 1988.
- North Greenland, Community Members: High resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 2805, 1–5, 2004.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, M., Wolff, E., and Yoshida, N.: Ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Clim. Past Discuss.*, 3, 19–61, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/19/2007/>.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G. M., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P.,

- Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C., and Wolff, E.: The EDC3 agescale for the EPICA Dome C ice core, *Clim. Past Discuss.*, 3, 575–606, 2007a.
- Parrenin, F., Remy, F., Ritz, C., Siegert, M. J., and Jouzel, J.: New modeling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core, *J. Geophys. Res.*, 109, D20102, doi:10.1029/2004JD004561, 2004.
- Parrenin, F., Jouzel, J., Waelbroeck, C., Ritz, C., and Barnola, J.-M.: Dating the Vostok ice core by an inverse method, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31 837–31 851, 2001.
- Pimienta, P.: Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes; applications aux glaces des calottes polaires, Grenoble, Université Joseph Fourier, 1987.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Jouzel, J., and Stocker, T. F.: Direct North-South Synchronization of abrupt climate change records in ice cores using ^{10}Be , *Clim. Past Discuss.*, 3, 755–769, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/755/2007/>.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., and Jouzel, J.: Cosmogenic ^{10}Be as a high-resolution correlation tool for climate records, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, A623, 2002.
- Rasmussen, S. O., Seierstad, I. K., Andersen, K. K., Bigler, M., Dahl-Jensen, D., Jonhsen, S. J.: Synchronization of the NGRIP, GRIP, and GISP2 ice cores across MIS 2 and palaeoclimatic implications. *Quat. Sci. Rev.*, INTIMATE special issue, accepted, 2007.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A., Steffensen, J. P., Vinther, M., Clausens, H. B., Siggard-Andersen, M. L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fisher, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., and Ruth, U.: A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination, *J. Geophys. Res.*, 111, D06102, doi:10.1029/2005JD006079, 2006.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., Bigler, M., Blunier, T., Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, J., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F., and Wolff, E.: EDML1: A chronology for the EDML ice core, Antarctica, over the last 150 000 years, *Clim. Past*, 3, 475–484, 2007, <http://www.clim-past.net/3/475/2007/>.
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barnola, J.-M., Hori, J. M., Duval, P., and Hondoh, T.: Basic approaches to dry snow-firn densification modelling, *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy*, 101, in press, 2007.
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Jouzel, J., Petit, J.-R., and Raynaud, D.: Ice core age dating and paleothermometer calibration based on isotope and temperature profiles from deep boreholes at Vostok station (east Antarctica), *J. Geophys. Res.*, 103(D8), 8963–8977, 1998.
- Schwander, J., Jouzel, J., Hammer, C. U., Petit, J.-R., Udisti, R., and Wolff, E.: A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core, *Geophys. Res. Lett.*, 28(22), 4243–4246, 2001.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.-M., Blunier, T., Fuchs, A., and Malaizé, B.: 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.
- Severi, M., Castellano, E., Morganti, A., Udisti, R., Ruth, U., Fischer, H., Huybrechts, P., Wolff, E., Parrenin, F., Kaufmann, P., Lambert, F., and Steffensen, J. P.: Synchronisation of the EDML1 and EDC3 timescales for the last 52 kyr by volcanic signatures matching, *Clim. Past Discuss.*, 3, 409–433, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/409/2007/>.
- Severinghaus, J. P. and Brook, E. J.: Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930–933, 1999.
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B., and Bender, M. L.: Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, 391, 141–144, 1998.
- Siegenthaler, U., Stocker, T. F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Stable carbon cycle-climate relationship during the late pleistocene, *Science*, 310, 1313–1317, 2005.
- Sowers, T.: N₂O record spanning the penultimate deglaciation from the Vostok ice core, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31 903–31 914, 2001.
- Sowers, T., Bender, M. L., Labeyrie, L., Martinson, D., Jouzel, J., Raynaud, D., Pichon, J. J., and Korotkevich, Y. S.: A 135 000 year Vostok-SPECMAP common temporal framework, *Paleoceanography*, 8(6), 737–766, 1993.
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. L.: The $\delta^{15}\text{N}$ of O₂ in air trapped in polar ice: a tracer of gas transport in the firm and a possible constraint on ice age-age differences, *J. Geophys. Res.*, 97, 15, 15 683–15 697, 1992.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T. F., Loulergue, L., Hausamann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Variations of atmospheric methane and nitrous oxide during the last 650 000 years from Antarctic ice cores, *Science*, 310, 1317–1321, 2005.
- Stauffer, B., Flückiger, J., Monnin, E., Nakazawa, T., and Aoki, S.: Discussion of the reliability of CO₂, CH₄ and N₂O records from polar ice cores, *Memoirs of National Institute of Polar Research, Special Issue (Japan), Global Scale Climate and Environment Study through Polar Deep Ice Cores*, 57, 139–152, 2003.
- Steig, E. J. and Alley, R. B.: Phase relationship between Antarctic and Greenland climate records, *Ann. Glaciol.*, 35, 451–456, 2002.
- Stenni, B., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Röthlisberger, R., Castellano, E., Cattani, O., Falourd, S., Johnsen, S. J., Longinelli, A., Sachs, J. P., Selmo, E., Souchez, R., Steffensen, J. P., and Udisti, R.: A late-glacial high resolution site and source temperature record derived from the EPICA Dome C isotope records (East Antarctica), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217, 183–195, 2003.
- Stocker, T. F. and Johnsen, S. J.: A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw, *Paleoceanography*, 18, 1087, doi:10.1029/2003PA000920, 2003.
- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Steffensen, J. P., and Vinther, B. M.: The Greenland Ice Core Chronology 2005: 15–42 ka. Part 2: comparison to others records, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 3258–3267, 2007.
- Tsyganova, E. A. and Salamatin, A. N.: Non-stationary temperature field simulations along the ice flow line “Ridge B – Vostok Station”, East Antarctica, *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy, Data of Glaciological Studies*, 97, 57–70, 2004.
- Van Ommen, T. D., Morgan, V., and Curran, M.: Deglacial and Holocene changes in accumulation at Law Dome, East Antarctica, *Ann. Glaciol.*, 39(1), 359–365, 2004.

- Vimeux, F., Cuffey, K. M., and Jouzel, J.: New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 203, 829–843, 2002.
- Vinther, M., Clausens, H. B., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Buchardt, S. L., Dahl-Jensen, D., Seierstad, I. K., Siggard-Andersen, M. L., Steffensen, J. P., Svensson, A., Olsen, J., and Heinemeier, J.: A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, 111, D13102, doi:10.1029/2005JD006921, 2006.
- Yiou, F., Raisbeck, G. M., Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Kubik, P. W., Lestringuez, J., Stievenard, M., Suter, M., and Yiou, P.: Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26 783–26 794, 1997.

V.2 Autres scénarios

Dans l'article précédent, nous discutons essentiellement 4 scénarios de paramètres climatiques d'entrée du modèle de densification. Nous proposons ici deux scénarios supplémentaires : l'un portant sur les variations de la CODIE, l'autre sur une estimation de l'accumulation passée indépendamment des isotopes de l'eau.

V.2.1 Scénario 5 : EDC3 et EDML1 températures et accumulations officielles, profondeur de close-off réduite

Dans le scénario 4 de notre article, nous avons fait varier le taux d'accumulation et implicitement la fonction d'amincissement pour diminuer les incertitudes sur le delta âge et delta profondeur. Ce scénario induit des incohérences entre la chronologie glace et gaz par rapport au scénario climatique utilisé. En effet la fonction d'amincissement est relativement bien contrainte dans le domaine de profondeur considéré sur les deux forages. Donc modifier le taux d'accumulation devrait impliquer de changer la datation glace, alors que celle-ci est par ailleurs bien contrainte notamment par le pic de ^{10}Be .

Ici, nous proposons un nouveau scénario faisant varier la CODIE pour être en accord avec les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ mais sans changer le taux d'accumulation, donc sans remettre en cause les paramètres climatiques officiels. Nous avons essayé de réduire les différences entre les contraintes empiriques et modélisées par la réduction de la profondeur du close off simulée par le modèle de densification. Nous appliquons un facteur de correction C à la profondeur de fermeture des pores modélisée en équivalent glace (CODIE) d_{mod} :

$$D_{cox} = d_{mod} * C \quad (1)$$

où D_{cox} est la CODIE corrigée. Nous assumons que le facteur de correction dépend du climat suivant la relation suivante avec le δD de la glace :

$$C = \exp(\chi \Delta\delta\text{D}) \quad (2)$$

Où $\Delta\delta\text{D}$ est la différence entre la rapport isotopique D/H mesurée en profondeur et la valeur de référence actuelle (-396.5‰), χ est un paramètre libre.

Nous avons choisi $\chi=0.005$ pour EDC (0.0026 pour EDML) afin de minimiser au maximum les différences avec les contraintes empiriques. Ce scénario donne de bons résultats entre les chronologies gaz d'EDC et d'EDML avec une différence moyenne de 10 ans (Figure 1 et Tableau 1). Aux profondeurs des deux pics de ^{10}Be , le delta âge modélisé d'EDC (EDML) est

de 4020 et 4010 ans (1300 et 1260 ans), en très bon accord avec les valeurs empiriques. Le Δ profondeur à EDC (46.9m et 47.7m) et EDML (21.6 et 21.8 m) est aussi en bon accord avec les valeurs empiriques.

Scenarios	Scenario 5		Scenario 6		Valeurs empiriques	
	EDC	EDML Sce 1	EDC	EDML Sce 1	EDC	EDML
Δ âge pour les deux sous-pics (a)	4020	1300	4520	1370	3960±290	1080±240
	4010	1260	4590	1320	4040±290	1220±220
Différences entre Δ âge modélisé et empirique (a)	60	220	560	290		
	-30	40	550	100		
Δ depth pour les deux sous-pics (a)	46.9	21.6	51.8	22.9	47.3±2.3	21.4±4.6
	47.7	21.8	52.8	22.9	47.5±2.3	23.1±4.6
Différences entre Δ profondeur modélisé et empirique (m)	-0.4	0.2	4.5	1.5		
	0.2	-1.3	5.3	-0.2		
Différences entre les chronologies (EDML-EDC)	10		570			

Tableau 1 : Comparaison entre les sorties des modèles pour les scénarios 5 (décrit ici) et 6 (décrit plus loin) et les valeurs empiriques

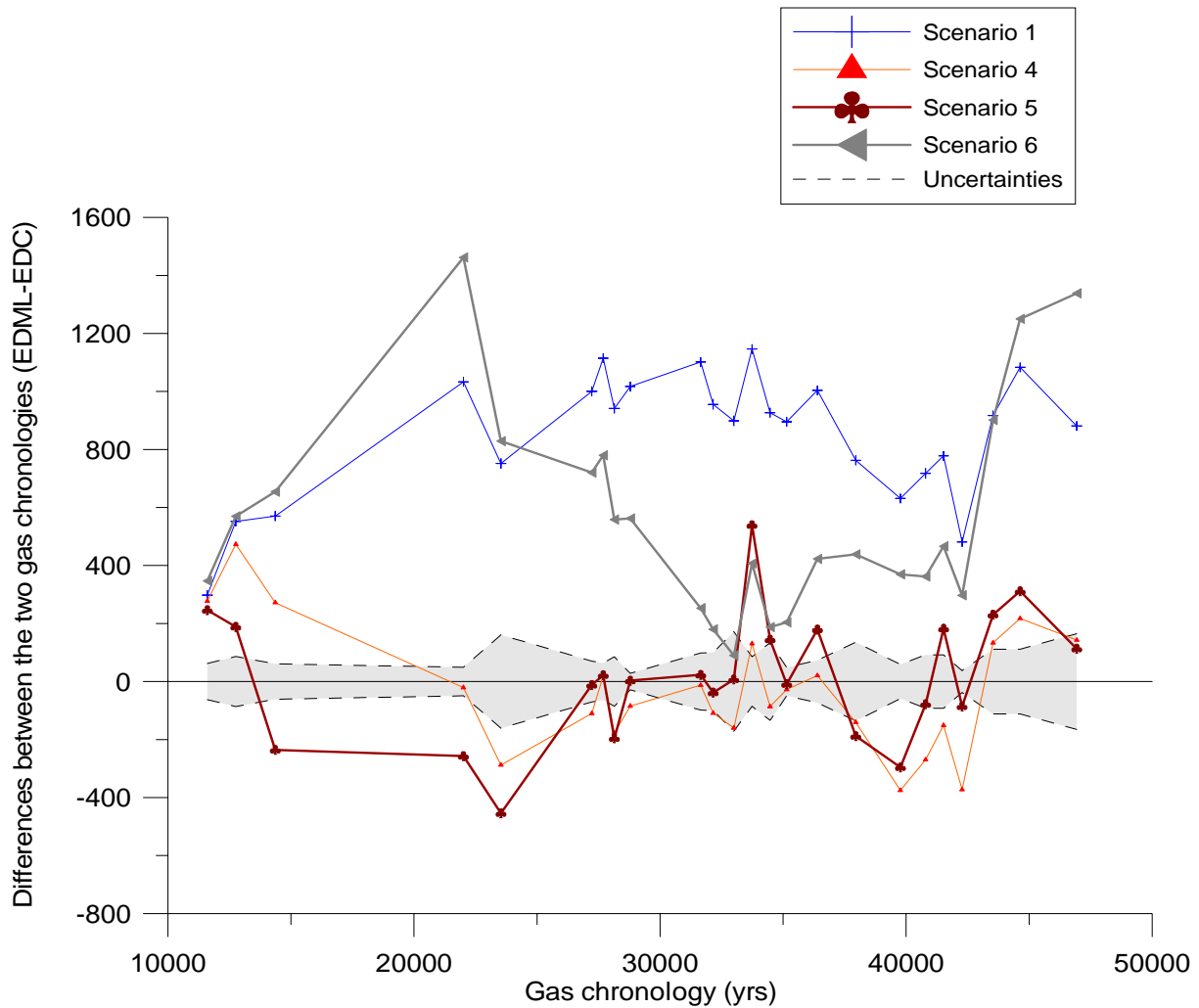


Figure 1 : Différences entre les chronologies gaz d'EDML et EDC pour les derniers 50 ka en fonction des différents scénarios d'entrée.

L'épaisseur de la colonne diffusive dans le névé peut être appréhendée à EDC en soustrayant 2 m de la zone convective au COD pour le présent (Schwander et al., 2001). Ceci suppose que le COD correspond aussi à la LID et implique une zone non-diffusive inexistante. En supposant les mêmes caractéristiques du névé EDC dans le passé, nous pouvons déduire du COD calculé par le scénario 5 une épaisseur de colonne diffusive et la comparer aux mesures de $\delta^{15}\text{N}$. En l'absence de variations rapides de températures en surface (Caillon et al., 2001), l'enrichissement en $\delta^{15}\text{N}$ à la profondeur du close off résulte exclusivement du fractionnement gravitationnel dans la zone diffusive et est relié à l'épaisseur de la colonne diffusive à travers l'équation barométrique :

$$\delta^{15}\text{N} = (z * g) / (R * T) \quad (3)$$

où g est l'accélération gravitationnelle, z est l'épaisseur de la colonne diffusive, R est la constante des gaz et T est la température moyenne du névé.

Pour EDC, l'épaisseur de la colonne diffusive déduite du scénario 5 apparaît comme étant en bon accord avec celle dérivée du $\delta^{15}\text{N}$ (Figure 2) avec une colonne moins épaisse pendant les conditions du DMG comparée à l'Holocène. Les modèles de densification, quant à eux, calculant la COD à partir des températures et accumulations réduites du DMG simulent une tendance inverse. On observe aussi un bon accord dans les tendances entre la LID simulée, les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ et le signal de température déduit des isotopes de l'eau.

Cela coule de source pour nos simulations, puisque la LID est paramétrée en fonction des isotopes ; en revanche c'est plus surprenant pour le $\delta^{15}\text{N}$. Cette observation renforce le bien-fondé d'une paramétrisation de la LID en fonction de la température. La comparaison des deux signaux montre toutefois un décalage en profondeur. Ceci pourrait résulter d'une zone convective et/ou non-diffusive plus épaisse au LGM, ce que nous n'avons pas pris en compte dans nos postulats de départ.

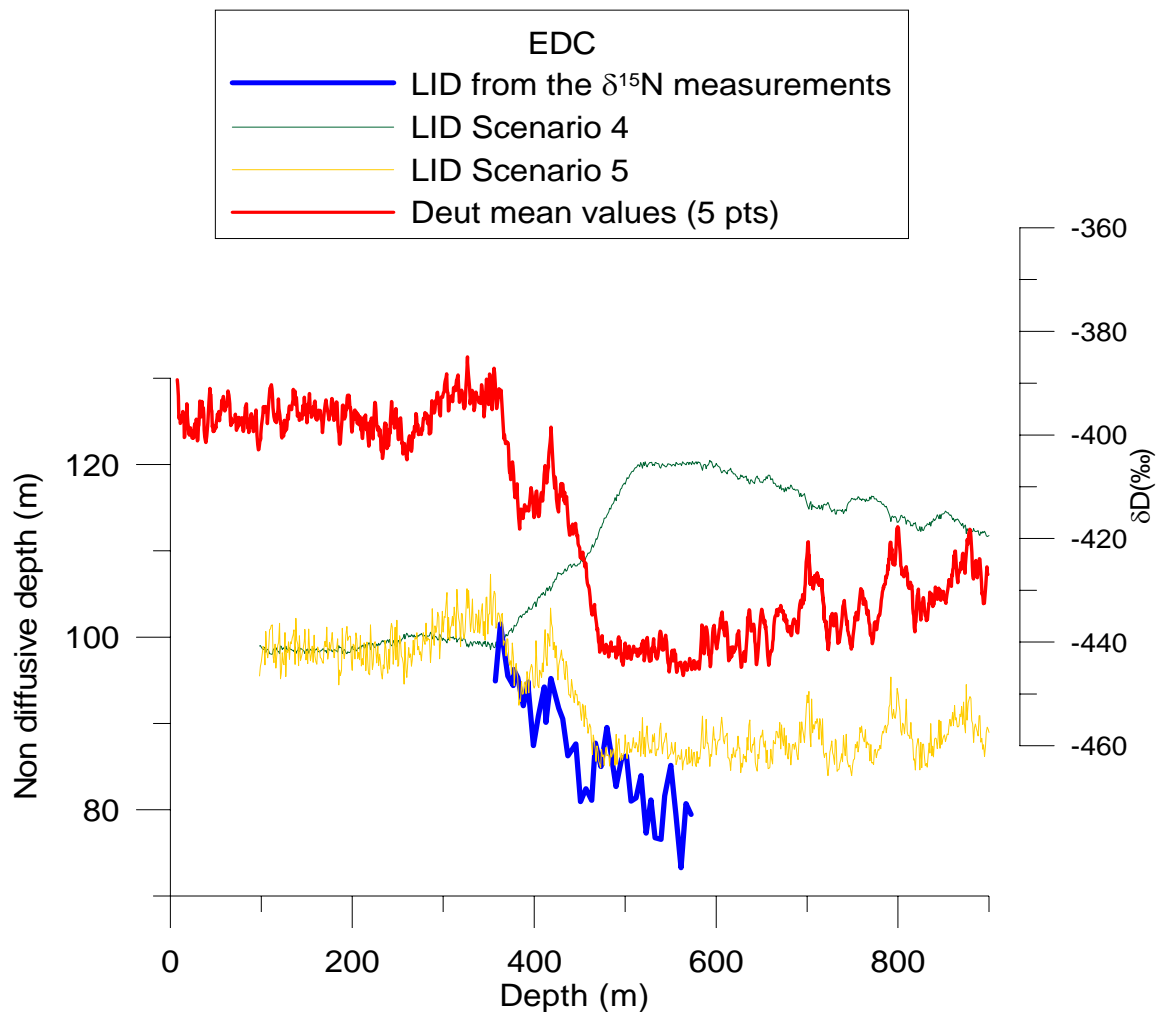


Figure 2 : Estimation de la LID et du COD par les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ (ligne bleue ; Dreyfus, 2003) en assumant une zone convective et non-diffusive négligeable. Résultats par le modèle pour le scénario 4 (ligne verte) et par le facteur de correction pour le scénario 5 (ligne jaune) pour EDC. Notez la similitude entre l'estimation du $\delta^{15}\text{N}$ et le scénario 5.

Pour EDML, l'accord entre LID simulée par le scénario 5 et les données de $\delta^{15}\text{N}$ est bon durant le DMG ; mais les deux signaux divergent largement durant la transition et le début de l'Holocène. Ceci suggère des mécanismes différents entre les deux sites EDC et EDML, affectant le $\delta^{15}\text{N}$, sans que nous soyons en mesure de les individualiser (Figure 3).

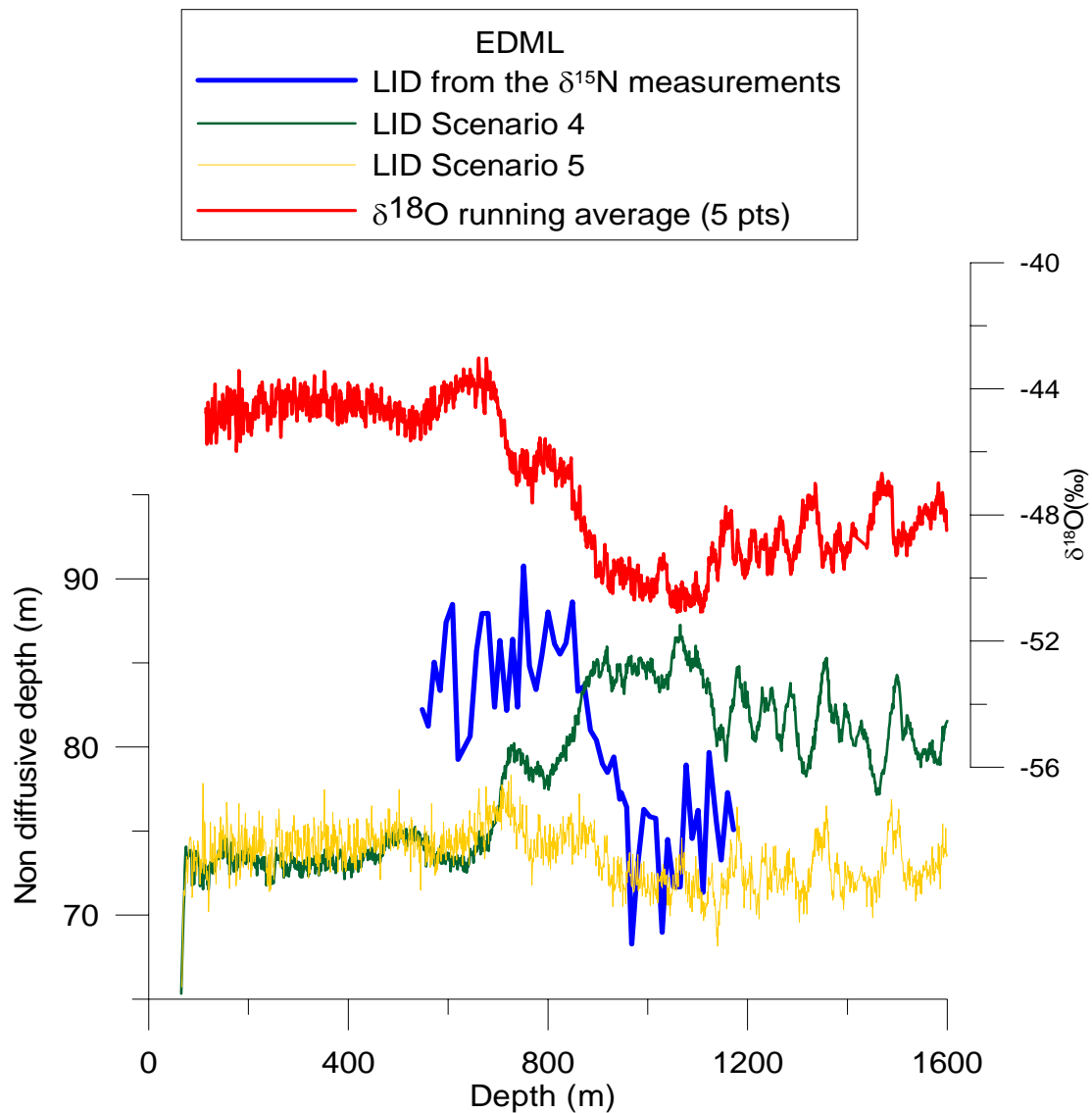


Figure 3 : Estimation de la LID et du COD par les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ (ligne bleue ; Dreyfus, 2003) en assumant une zone convective et non-diffusive négligeable. Résultats par le modèle pour le scénario 4 (ligne verte) et par le facteur de correction pour le scénario 5 (ligne jaune) pour EML

Le scénario 5 présente l'avantage par rapport au scénario 4 de proposer une estimation du delta âge et du delta profondeur sans modifier les paramètres climatiques d'entrée du modèle de densification, ni la fonction d'amincissement. Pourtant ce scénario pose aussi des problèmes physiques importants :

- physiquement, ce scénario ne peut être modélisé directement par le modèle car il semble être en désaccord avec la densité au close-off. En effet, le COD corrigé est réduit à 85 m (75 m) en moyenne à EDC (à EDML) pendant les conditions glaciaires supposant une densité au close off trop petite pour permettre la fermeture des bulles ;
- nous avons supposé que l'épaisseur de la zone convective n'avait pas évolué entre les conditions actuelles et les périodes plus froides, ce qui n'est pas nécessairement la règle. Sur les sites froids de Vostok et de Dôme F, l'épaisseur de cette zone convective évolue différemment (Kawamura et al., 2006 ; Severinghaus et al., 2006a) avec une forte augmentation à Vostok pour le DMG alors que Dôme Fuji ne semble pas expérimenter de changements mesurables. A EDC, actuellement la zone convective est négligeable mais elle a pu être bien plus importante dans le passé. A EDML, après avoir modifié la relation accumulation/isotopes, Landais et al. (2006) ont supposé une zone convective de l'ordre de 10 m d'épaisseur pendant le LGM pour mettre en accord les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ et le LID simulé par le modèle de densification ;
- le fractionnement isotopique à EDML et EDC semble montrer des tendances un peu différentes et le processus décrit ci-dessus ne peut être appliqué simultanément sur les deux sites. Des travaux complémentaires dans la compréhension du paramètre de $\delta^{15}\text{N}$ seront nécessaires pour mieux comprendre les processus dans le névé surtout pendant les périodes glaciaires,

EDML présente des caractéristiques climatiques intermédiaires entre celles du Groenland (fort taux d'accumulation, températures supérieures à -50°C) où les variations de $\delta^{15}\text{N}$ sont anti-corrélées avec la température (Goujon et al., 2003) et celles du plateau Antarctique central (faible accumulation, températures inférieures à -50°C) où les variations de $\delta^{15}\text{N}$ sont corrélées à la température (Dreyfus, 2003). Cette différence de comportement entre les deux extrêmes climatiques et la forte variabilité temporelle du $\delta^{15}\text{N}$ à EDML en font un site difficile à interpréter (Landais, comm. personnelle). Cette deuxième caractéristique du $\delta^{15}\text{N}$ à EDML ne résulte pas a priori du fractionnement thermique. En effet cette forte variabilité n'apparaît pas dans le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (Landais, comm. personnelle). Des données de $\delta^{40}\text{Ar}$ seront nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse et feront partie du travail de thèse de Emilie Capron.

V.2.2 Scénario 6 : Utilisation des concentrations en sulfate comme proxy indépendant de l'accumulation à EDC

Quand l'épaisseur des couches annuelles ne peut être mesurée dans une carotte de glace, le taux d'accumulation est reconstruit par le biais de sa relation avec les isotopes, en supposant qu'il soit proportionnel à la dérivée de la pression de vapeur saturante à la température de la couche d'inversion (Jouzel et al., 1987). Cette estimation peut toutefois être biaisée par des variations isotopiques à la source (localisation et/ou température des sources de vapeur d'eau) (Landais et al., 2006 ; Van Ommen et al., 2004). Des anomalies dans l'accumulation reconstruite à partir de marqueurs d'âge et de la fonction d'amincissement, tous deux robustes pour l'Holocène, confirment l'existence possible de biais pour des sites comme Dôme C (Parrenin et al., 2007).

Le taux d'accumulation pourrait en principe être reconstruit indépendamment des isotopes de l'eau, à partir de l'analyse d'une espèce chimique ayant un flux constant avec le temps. Dans ce cas, la concentration de l'espèce chimique dans la glace varie en fonction de l'accumulation selon la formule :

$$\text{Concentration du composé (10}^{-9}\text{ g/g ou ppb)} = 1/\text{Accumulation (g eau/cm}^2\text{/an)} * \text{Flux du composé (g/cm}^2\text{/an)} \quad (4)$$

Les variations observées des concentrations en sulfate biogénique marin (ne provenant pas du sel de mer nssSO_4^{2-} ; Non Sea Salt Sulphate) pourraient représenter un tel proxy indépendant de l'accumulation à Dôme C (Udisti et al., 2004). Le nssSO_4^{2-} (corrigé de la composante volcan) représente 95% du sulfate total sur ce site. Le flux de nssSO_4^{2-} y est stable dans une marge de $\pm 20\%$ sur les derniers 800 ka (Wolff et al., 2006). A Dôme C, actuellement le dépôt de nssSO_4^{2-} est dominé à près de 80% par le dépôt sec, proportion encore plus importante pendant les périodes froides. Pour des sites plus côtiers comme DSS ou EDML, le taux d'accumulation plus important modifie la part du dépôt sec.

En supposant un flux constant de nssSO_4^{2-} atteignant Dôme C, nous avons tout d'abord calculé le flux moyen pour une période donnée (Holocène) à partir des données de concentrations en sulfates à EDC, obtenues à haute résolution (méthode CFA ; Udisti, comm. personnelle) sur 3189 m et nettoyées de la composante volcan tel que :

$$\text{Flux Holocène} = \text{Concentration Holocène } [\text{nssSO}_4^{2-}] * \text{Accumulation Holocène} \quad (5)$$

Ce flux estimé à 257.3 g/cm²/an nous a ensuite permis de calculer l'accumulation en fonction des variations de la concentration en sulfate (Petit, comm. personnelle) sur l'ensemble des 800 ka telle que :

$$\text{Accumulation déduite du } [\text{nssSO}_4^{2-}] = \frac{\text{Flux défini pour l'Holocène}}{\text{Variations de la concentration } [\text{nssSO}_4^{2-}]} \quad (6)$$

En moyenne sur les 800 ka, nous observons une bonne corrélation entre les deux méthodes d'estimation de l'accumulation (Figure 4), avec une différence moyenne faible (de l'ordre de 2%) et pas de différence significative entre les rapports glaciaires-interglaciaires, de l'ordre de 1.66 pour l'accumulation déduite des isotopes de l'eau et de 1.69 pour l'accumulation déduite du sulfate. En focalisant sur les derniers 60 ka (Figure 5), on observe que l'anomalie d'accumulation liée aux marqueurs d'âge (Parrenin et al., 2007) pendant l'Holocène disparaît au cours de la transition ; on constate aussi une augmentation de l'accumulation entre 30 et 40 ka, peu après le pic de ¹⁰Be .

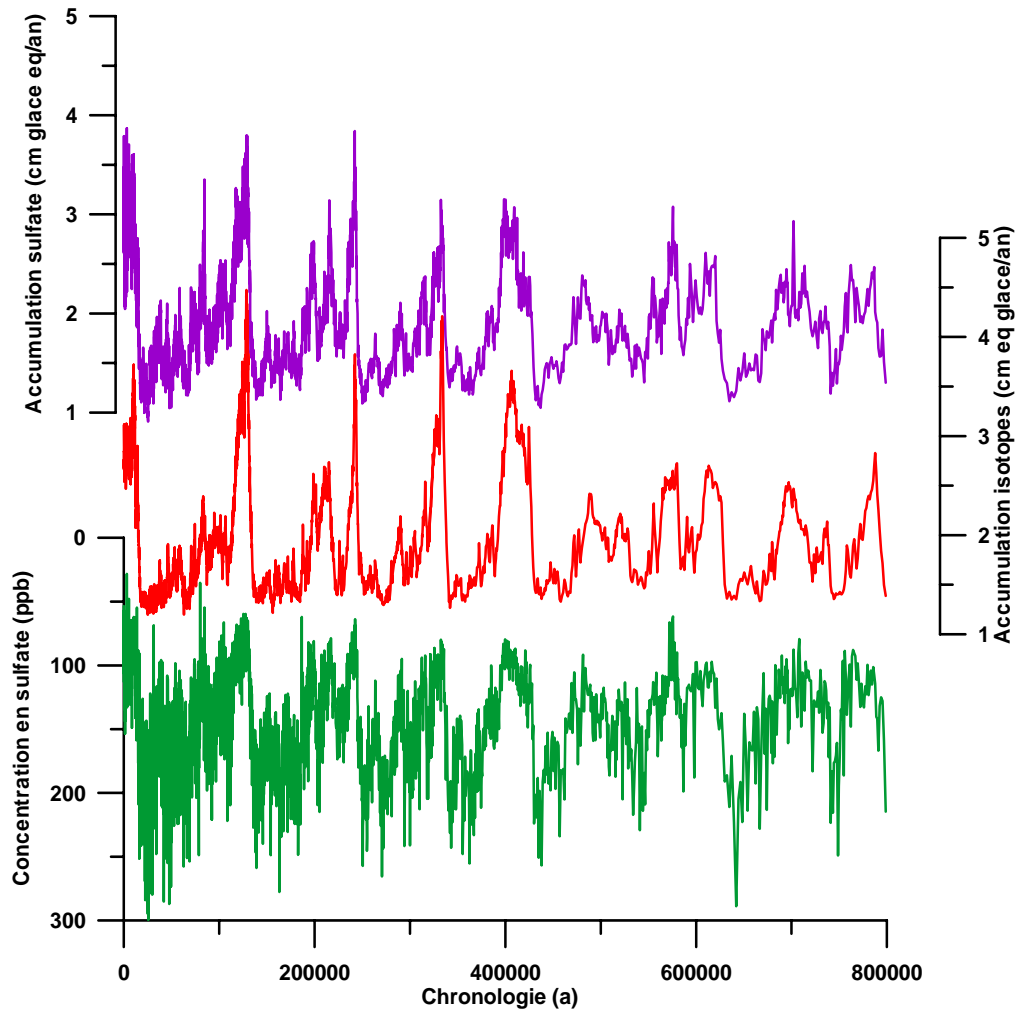


Figure 4 : De bas en haut ; Site EDC, concentration en sulfate biogénique marin (Udisti, données non publiées), accumulation déduite de l'isotope (Parrenin et al., 2007), accumulation déduite des concentrations en sulfates sur les derniers 800 ka.

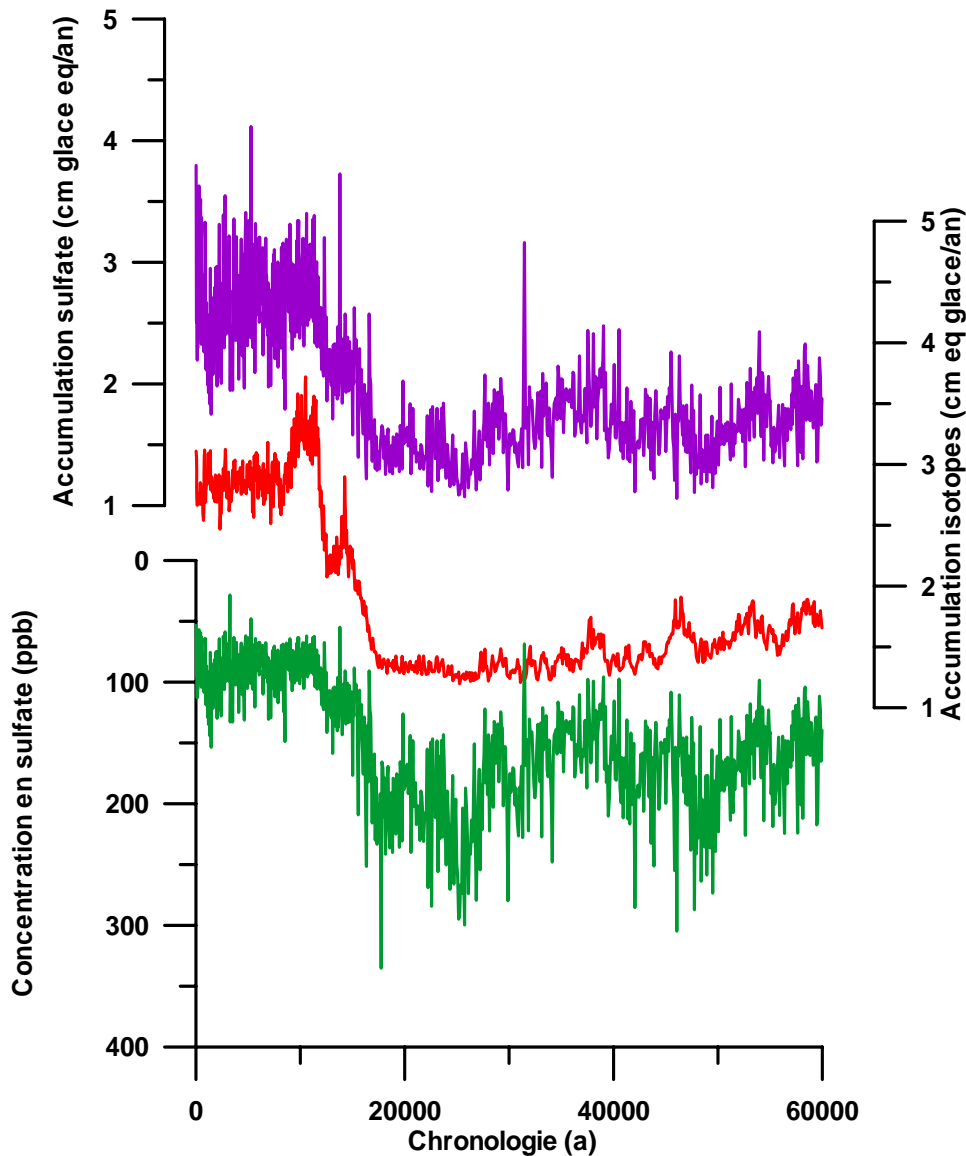


Figure 5 : De bas en haut ; Site EDC, zoom sur les derniers 60 ka, concentration en sulfate biogénique marin (Udisti, données non publiées), accumulation déduite de l'isotope (Parrenin et al., 2007), accumulation déduite des concentrations en sulfate

Ce scénario d'accumulation introduit dans le modèle de densification conduit à une nette diminution des différences de delta âge et delta profondeur (Tableau 1 et Figure 1) par rapport au scénario 1 qui utilisait l'accumulation déduite des isotopes de l'eau. Pendant l'événement de Laschamp, avec ce scénario d'accumulation déduit du sulfate, le Δ âge à EDC est de 4520 et de 4590 ans, 12% plus important que les valeurs empiriques, alors que pour le scénario 1 les valeurs modélisées étaient de l'ordre de 15% plus importantes.

Quant au Δ profondeur, il est plus important que les valeurs empiriques de l'ordre de 8-10% avec des valeurs de 51.8 et 52.8 m. Ces scénarios diminuent donc les différences avec les

valeurs de Δ âge et de Δ profondeur estimées empiriquement durant l'événement de Laschamp, mais sans pour autant aboutir à un accord avec les données empiriques. Si l'on compare maintenant les chronologies gaz d'EDML et EDC, nous constatons une nette diminution des différences entre les deux sites par rapport au scénario 1, surtout pendant MIS 3 (Figure 1). L'accumulation déduite du sulfate réduit les désaccords entre les deux âges gaz surtout entre 30 et 43 ka, suggérant donc que l'accumulation déduite des isotopes de l'eau est légèrement sous-estimée durant cette période.

Finalement, ce scénario 6 a permis de proposer deux pistes de recherche pour contraindre l'accumulation. Premièrement, nous avons pu voir que l'accumulation déduite des variations de sulfates peut être intéressante pour le site d'EDC et permettrait de réduire les incertitudes sur le delta âge durant certaines périodes qui restent à préciser.

Deuxièmement, ce scénario présuppose que les variations de concentrations en sulfate à Dôme C sont exclusivement associées aux variations du taux d'accumulation. Toutefois il faut garder à l'esprit que le flux de sulfate non lié au sel de mer atteignant Dôme C dépend de la source et de l'émission de sulfure de diméthyle (DMS), du lieu des émissions (et donc la distance de transport), de la vitesse de transport et des transformations en route, l'acide sulfurique réagissant sur le sel de mer. Cette constance dans le flux est tout à fait discutable (Legrand, comm. personnelle) car il supposerait des facteurs dominants restés constants (activité biologique marine stable) ou des facteurs de changements se compensant. Dans le cadre de cette thèse, nous n'irons pas plus loin dans cette interprétation soumise à controverse. Toutes ces informations méritent des recherches plus soutenues sur la compréhension de l'activité biologique marine, du transport jusqu'à EDC et de l'oxydation chimique lors de ce transport. De plus, l'étude ultérieure de delta âge bien contraint et de l'accumulation déduite du sulfate permettra de mieux cerner les parts relatives des variations de nssSO_4^{2-} dues au taux d'accumulation ou à d'autres paramètres.

V.3 Comparaison des 6 scénarios de delta âge pour la période 50-140 ka

L'extension de la datation glace d'EDML au-delà de 50 ka nous permet de tester les 6 scénarios pour des périodes plus anciennes. Cette datation est basée sur la corrélation des pics volcaniques et des variations de poussières avec EDC (Ruth et al., 2007 ; Severi et al., 2007)

atteint environ 150 ka (Fischer, comm. personnelle). Le fond de la carotte d'EDML aura donc besoin d'autres marqueurs pour être daté, le méthane, en accord avec d'autres marqueurs (CO₂ par exemple) pourront être très utile dans cette corrélation. Pour cette période jusqu'à 140 ka, nous avons défini des pointeurs stratigraphiques en méthane (Tableau 2 et Figure 6) sur les transitions des événements DO essentiellement, sur la grande transition du stade 5e ou lors des minima. De là, nous avons pu estimer les différences d'âge gaz-glace entre EDC et EDML pour chacun de ces pointeurs (Figure 7).

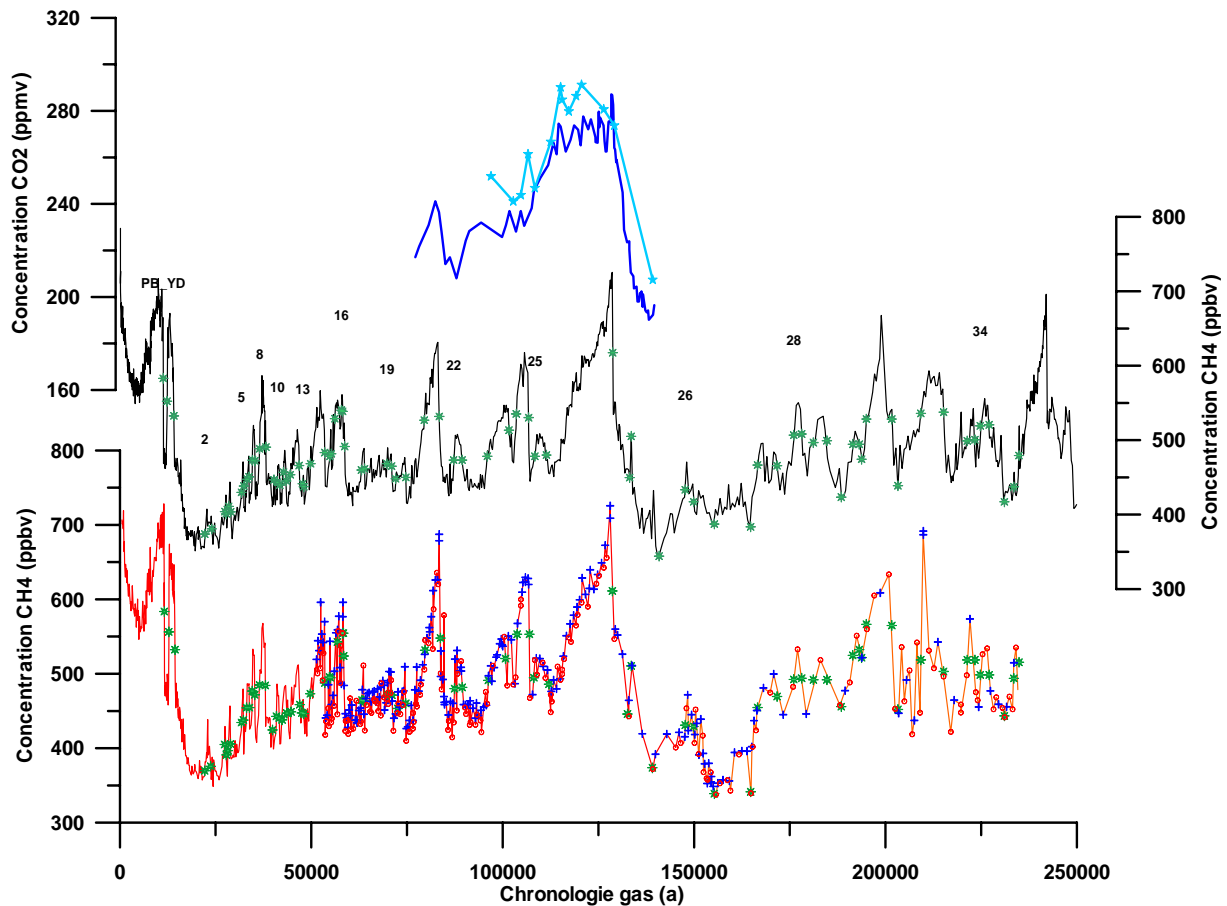


Figure 6 : De bas en haut ; Données méthane à EDML (données non publiées à partir de 50 ka, mesurées à Berne (croix bleues) et à Grenoble (ronds rouges) avec la chronologie gaz scénario 4 jusqu'à 140 ka (ligne rouge) et ébauche d'une datation pour la partie profonde de 140 à 245 ka (ligne orange). Données méthane à EDC avec la chronologie gaz du scénario 4. Les pointeurs utilisés dans la comparaison des chronologies (points verts) sont définis sur les transitions des DO (numérotés) jusqu'au stade 5e puis sur les grandes transitions ou les minimums. Les barres d'erreurs associées à ces pointeurs sont définies en rouge. Données CO₂ disponibles à EDC (bleu foncé ; Luethi et al., 2008) et EDML (bleu clair ; Barnola, comm. personnelle) pour avoir un point de comparaison supplémentaire.

Comme nous le voyons sur la figure 6, le scénario 4 utilisé sur les deux sites pour la dernière période glaciaire-interglaciaire semble en bon accord tant au niveau des enregistrements méthane qu'au niveau des enregistrements CO₂ disponibles actuellement.

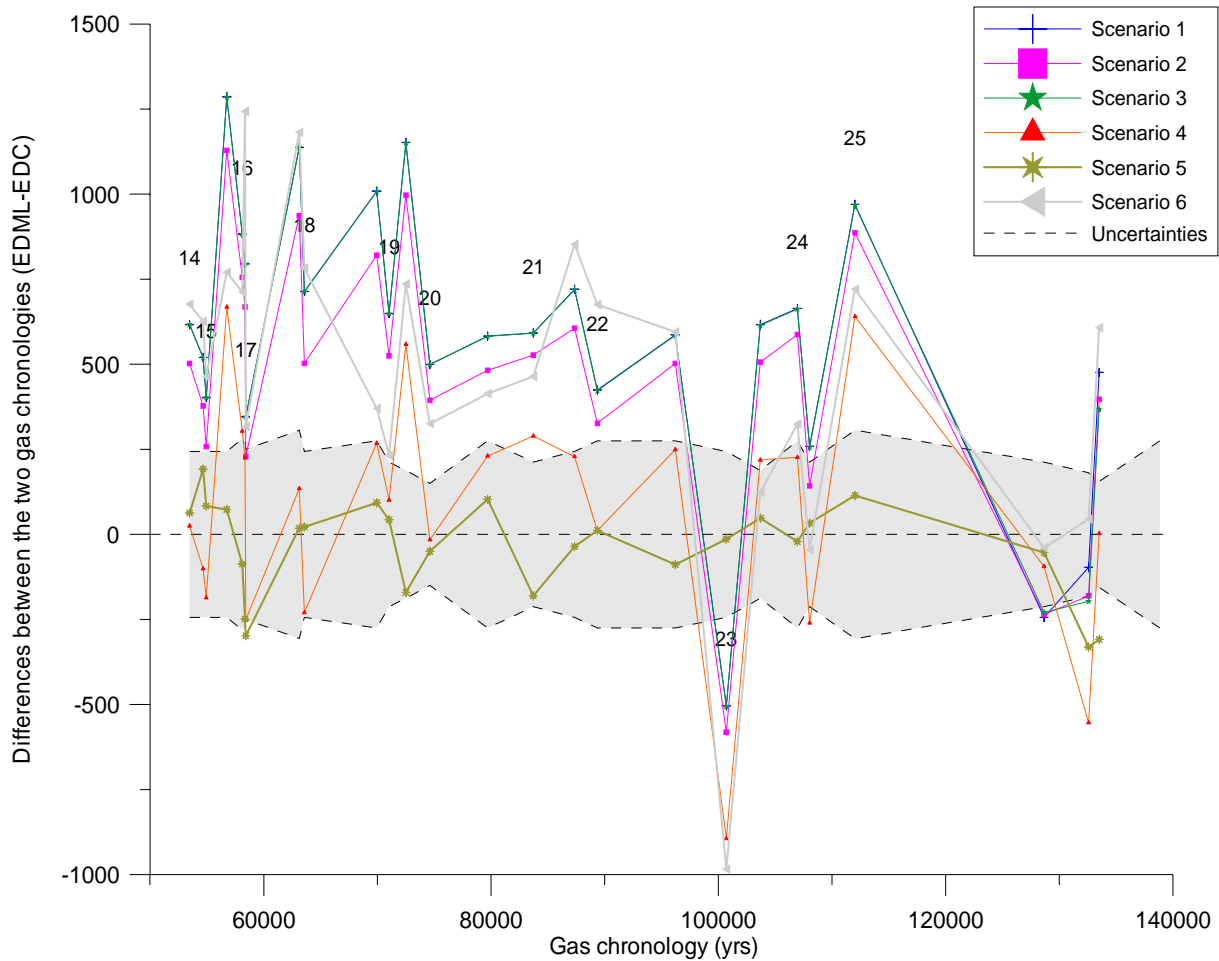


Figure 7 : Différences entre les chronologies gaz d'EDML et d'EDC pour chaque pointeur en méthane. Les incertitudes (ligne discontinue) sur la synchronisation méthane sont montrées dans la zone grisée. Pour une description des scénarios, se référer au point V.1 et V.2.

Globalement, les incertitudes entre les deux chronologies ne dépassent pas 1200 ans pour tous les scénarios. Au niveau de la transition du DO23, nous pouvons noter une grande incertitude sur tous les scénarios, ceci peut s'expliquer par la particularité du signal en méthane enregistré à EDML qui montre une fin de transition en deux temps qui n'est pas marquée à EDC. Des mesures complémentaires EDML seront nécessaires pour confirmer ce signal. Globalement, les scénarios 4 et 5 sont les meilleurs sur toute cette période et confirme la relative confiance que nous avons dans le scénario 4. Le scénario 6 avec une accumulation indépendante semble très prometteur car il est globalement meilleur que le scénario 1, dit scénario officiel.

Evénements	Prof DML	Valeurs CH4	Prof DC	Valeurs CH4	Erreurs
	[m]	[ppbv]	[m]	[ppbv]	[a]
1 ^{ère} transition (PB_YD)	717.6	583.6	418.2	583.0	124.6
2 ^{ème} transition (YD_BO)	766.4	556.3	442.7	552.2	172.7
3 ^{ème} transition (BO_LGM)	830.2	532.3	476.1	532.6	122.3
DO2 fin	1032.9	369.7	579.9	373.9	98.4
DO2 début	1072.9	375.7	599.9	380.9	321.3
DO3 fin	1148.0	405.0	635.4	404.0	141.1
DO3 début	1155.1	390.9	639.1	401.0	127.3
DO4 fin	1162.7	396.7	645.9	411.0	170.1
DO4 début	1174.2	405.7	651.9	403.7	56.7
DO5 fin	1224.0	434.5	681.6	429.8	196.7
DO5 début	1233.7	437.7	688.1	438.4	199.7
DO6 fin	1248.6	454.3	697.5	447.5	343.2
DO6 début	1261.1	454.5	702.1	450.7	170.5
DO7 fin	1272.9	476.8	712.5	473.1	268.0
DO7début	1286.4	471.7	719.7	472.2	98.0
DO8 fin	1308.5	484.9	732.0	488.4	146.4
DO8 début	1338.6	484.3	751.3	490.7	271.0
DO9 pic	1374.6	424.5	774.7	446.7	117.6
DO10 fin	1391.4	442.9	784.1	443.4	183.6
DO10 début	1404.6	440.5	790.6	439.8	183.6
DO11 fin	1416.0	438.1	801.5	456.9	75.4
DO11 début	1435.8	447.1	810.1	445.2	223.0
DO12 fin	1452.9	448.9	820.4	453.5	223.0
DO12 début	1491.3	458.5	848.1	465.9	330.0
DO13 fin	1503.1	447.4	858.7	441.5	375.0
DO13 début	1511.1	446.5	862.0	437.6	362.5
DO14 fin	1538.5	473.2	881.6	468.3	425.0
DO14 début	1601.3	487.8	925.1	483.3	487.5
DO15 début	1621.5	495.5	940.7	478.4	487.5
DO15 fin	1625.8	494.7	945.1	481.7	487.5
DO16fin	1675.7	554.5	975.0	540.3	562.5
DO16onset	1680.1	554.5	979.2	538.6	550.0
DO17fin	1653.3	542.8	955.3	528.9	487.5
DO17 début	1681.4	523.8	985.8	491.5	500.0
DO18 fin	1754.3	464.6	1030.9	459.9	612.5
DO18 début	1760.0	463.8	1038.6	461.5	487.5
DO19 fin	1846.6	472.3	1090.5	468.3	550.0
DO19 début	1862.5	471.4	1104.0	465.0	425.0
DO20 fin	1882.0	453.4	1115.0	448.2	375.0
DO20 début	1915.2	460.3	1141.9	449.9	300.0
DO21 fin	1978.0	531.6	1192.0	526.8	550.0
DO21 début	2023.4	547.9	1239.5	531.9	425.0
DO22 fin	2066.1	480.0	1280.3	473.3	487.5
DO22 début	2087.7	481.8	1301.7	473.3	550.0
DO23 fin	2149.7	491.3	1369.3	478.4	550.0
DO23 début	2188.7	520.4	1426.5	513.4	487.5
DO24 fin	2209.6	553.1	1444.4	535.2	375.0
DO24 début	2230.6	553.1	1473.4	530.2	550.0

DO25 fin	2238.5	494.7	1486.6	478.4	425.0
DO25 fin	2261.6	486.1	1510.8	480.0	612.5
	2370.8	611.3	1721.4	617.4	425.0
	2384.1	445.9	1773.2	449.7	362.5
	2386.6	510.6	1776.3	505.2	312.5
	2396.8	373.8	1816.7	344.2	550.0
DO26 fin	2416.9	431.0	1851.6	433.3	487.5
DO26 début	2430.6	429.2	1863.2	417.2	425.0
	2490.3	338.9	1890.6	387.3	425.0
	2528.2	341.4	1937.1	383.6	487.5
DO27 fin	2544.6	454.6	1945.4	466.6	362.5
DO27 début	2555.9	469.5	1970.8	465.7	437.5
DO28 fin	2564.3	492.3	1991.0	506.8	425.0
DO28 début	2569.4	493.9	2001.0	508.3	487.5
DO29 fin	2573.6	491.9	2014.1	496.8	437.5
DO29 début	2577.4	491.9	2028.9	499.3	425.0
	2580.0	455.8	2045.8	423.4	550.0
DO30 fin	2589.0	524.8	2059.1	494.4	487.5
DO30 début	2593.6	532.5	2067.5	494.4	550.0
	2594.9	521.7	2070.1	474.3	425.0
DO31 fin	2599.5	566.4	2075.9	528.3	612.5
DO31 début	2613.3	564.8	2114.6	528.3	550.0
	2617.9	452.1	2123.0	438.8	612.5
DO32 fin	2653.0	518.6	2156.5	536.0	362.5
DO32 début	2671.8	503.1	2193.2	537.6	675.0
DO33 fin	2688.1	518.6	2220.4	499.0	612.5
DO33 début	2693.5	518.6	2227.2	500.5	487.5
DO34 fin	2705.6	498.5	2231.5	519.2	675.0
DO34 début	2713.6	498.5	2239.8	520.6	587.5
	2735.4	443.4	2252.9	417.2	612.5
	2750.8	493.8	2261.8	437.3	575.0
	2762.5	515.5	2267.3	479.3	550.0

Tableau 2 : Profondeur des pointeurs en méthane pour la synchronisation d'EDML-EDC. La plupart des pointeurs sont localisés au milieu des transitions rapides des DO. L'incertitude (2σ) sur la synchronisation a été déterminée en fonction de la profondeur, puis transformée en âge.

Enfin, nous avons confirmé ici sur la période 50-140 ka ce que nous avons déjà déterminé sur la période 0-50 ka, c'est-à-dire que le scénario 4 semble être un bon candidat dans l'état actuel des connaissances dans la comparaison des chronologies d'EDC et EDML. C'est pourquoi que dans l'ébauche d'une datation pour la partie profonde d'EDML, nous avons pris comme modèle la datation du scénario 4 d'EDC.

A partir de 150 ka, la datation glace mise en place par le biais de la comparaison poussières, volcan ne peut donc plus être utilisée. Grâce au méthane, nous avons reconstruit une ébauche de datation gaz pour la partie profonde en comparant les données d'EDML avec celles d'EDC et en définissant des pointeurs qui sont tout à fait discutables sur les transitions des DO et les minima (Tableau 2). A partir des pointeurs définis en âge gaz scénario 4 à EDC, nous avons établi une interpolation linéaire pour estimer une chronologie gaz à partir de 150 ka. Nous voyons sur la figure 8 des divergences entre les deux signaux de méthane au-delà de 140 ka, surtout pour la période du MIS 6 et le DO 32. La relation profondeur-âge pour cette période au-delà de 140 ka montre des variations importantes supposant que les marqueurs utilisés sont discutables d'une part et que la glace d'EDML est probablement perturbée stratigraphiquement. Des mesures complémentaires et des données CO_2 , $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, O_2/N_2 seront nécessaires pour infirmer ou confirmer cette ébauche de datation gaz.

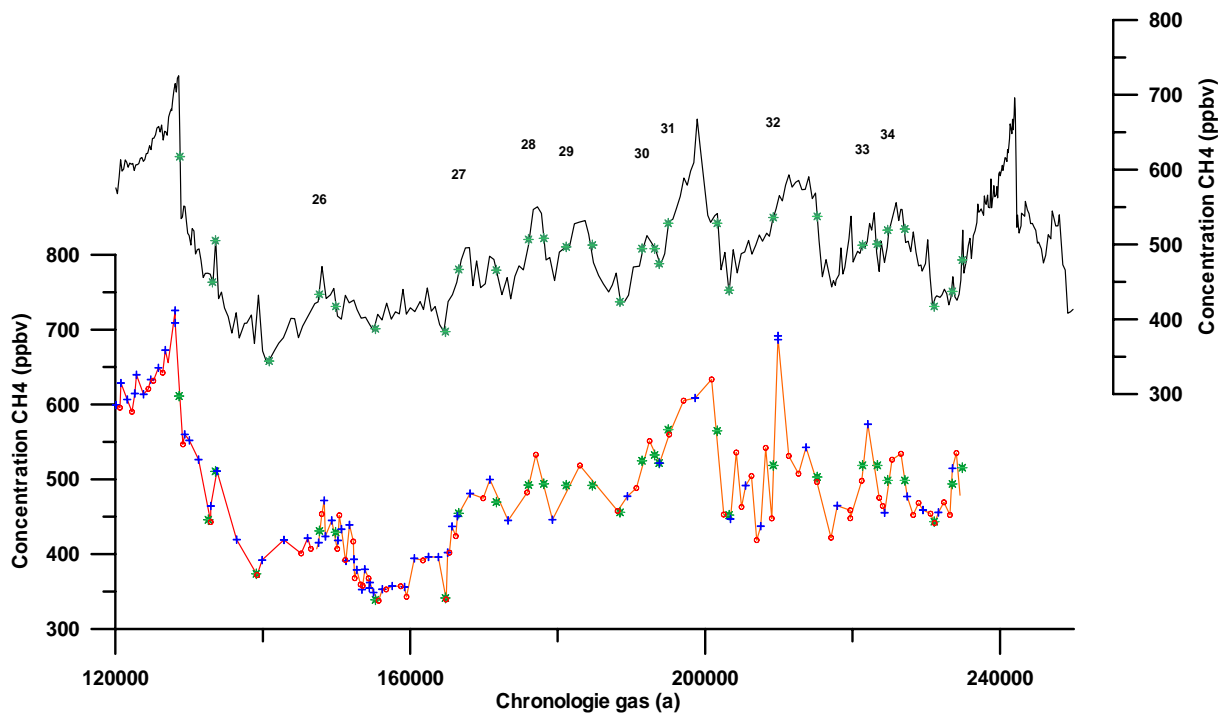


Figure 8 : Données méthane à EDML (données non publiées à partir de 50 ka, mesurées à Berne et à Grenoble) avec la chronologie gaz scénario 4 jusqu'à 150 ka (ligne rouge) et ébauche d'une datation pour la partie profonde de 150 à 245 ka (ligne orange). Données méthane à EDC avec la chronologie gaz du scénario 4. Les pointeurs utilisés dans la comparaison des chronologies (points verts) sont définis sur les transitions des DO (numérotés), sur les grandes transitions ou les minimums.

Une fois que cette chronologie gaz sera établie, il sera possible de remonter à la datation glace via une estimation du taux d'accumulation et de la température grâce au thermomètre isotopique.

V.4 Evaluation de l'amincissement estimé depuis le scénario 4 à EDC sur les derniers 800 ka

Au cours de la dernière glaciation, chaque événement rapide de l'hémisphère nord montre une réponse en méthane atmosphérique, enregistré au Groenland mais aussi à EDC malgré la plus forte atténuation du signal associé au temps plus long de fermeture des pores au close-off (Spahni et al., 2003 ; Flückiger et al., 2002). Ces événements rapides ont une contrepartie dans les isotopes de l'eau à EDC (EPICA c.m., 2006). Selon le modèle de Stocker and Johnsen (2003) et des comparaisons nord-sud basées sur le signal méthane (Blunier et al., 1998 ; Blunier and Brook, 2001), la température antarctique commence à décroître au moment même où le Groenland se réchauffe brutalement. A l'inverse, quand le Groenland subit des conditions froides d'interstadaire, l'Antarctique se réchauffe. En émettant les hypothèses 1) que le méthane représente de manière qualitative le moment où les températures de l'hémisphère nord changent brutalement (Huber et al., 2006), 2) que le rapport deutérium/hydrogène d'EDC est représentatif de l'évolution des températures antarctiques, et 3) que la bascule bipolaire observée durant la dernière glaciation est ubiquiste durant les 800 ka, nous pouvons évaluer indirectement la validité de la fonction d'amincissement d'EDC.

Nous avons défini les événements rapides en méthane au-delà de la dernière glaciation comme ayant des amplitudes supérieures à ~50 ppbv et une contrepartie dans le signal des isotopes de l'eau. Puis nous avons comparé pic à pic les différences d'âge entre les pics de méthane et le début de la décroissance du signal concomitant en δD , à partir du scénario 4 d'EDC. Si les différences d'âge sont négatives ou/et en dehors des marges d'incertitudes, cela suggère un problème dans l'évaluation de la fonction d'amincissement.

Globalement, sur les derniers 800 ka nous retrouvons des différences d'âge comprises à l'intérieur des marges d'incertitudes des pointeurs (Figure 9, 10, 11, 12) sauf pour certaines périodes que nous allons détailler.

Pour MIS 3 et 6 (Figure 9), la moyenne des différences d'âge entre les pics de température est de l'ordre de 180 et de 530 ans respectivement.

Globalement les différences sont surtout liées aux incertitudes pour définir les événements dans l'enregistrement en deutérium comme c'est le cas pour le DO 22. Pourtant sur MIS 6, les différences importantes peuvent confirmer ce qui avait déjà été déterminé par les études de fabrication (Durand et al., 2007) et par la comparaison avec les sites de Vostok et Dôme F, qui montraient des incertitudes sur la fonction d'amincissement dans cette zone.

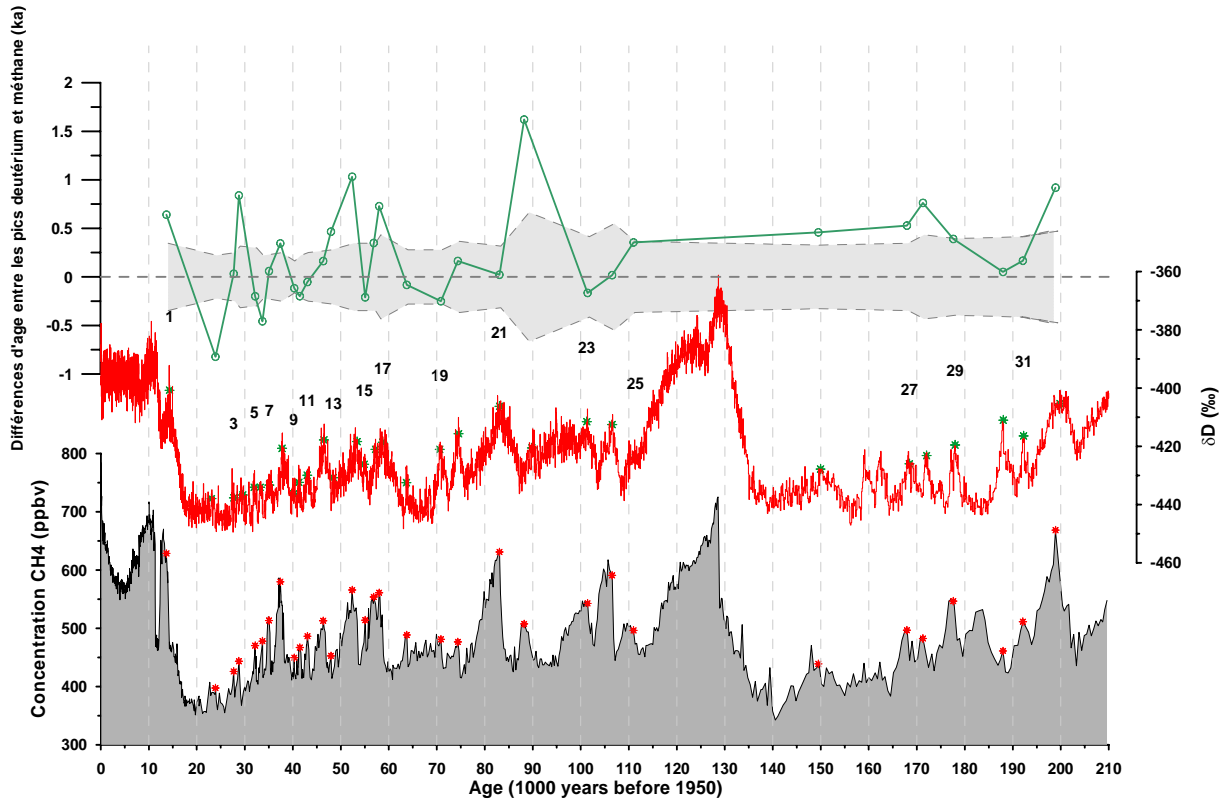


Figure 9 : de bas en haut ; données EDC de 0-200 ka en méthane (Louergue et al., 2008) et en deutérium (Jouzel et al., 2007). Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrées en méthane et en deutérium (ligne verte) dans la marge d'incertitudes (zone grisée). Les DO sont définis par les étoiles rouges sur l'enregistrement méthane et les étoiles vertes sur l'enregistrement deutérium.

Pour MIS 8, 10 (Figure 10), la moyenne des différences est pratiquement nulle pour MIS 8 et de l'ordre de 180 ans pour MIS 10.

Pour cette période là nous sommes globalement dans la moyenne, à part pour DO 39.

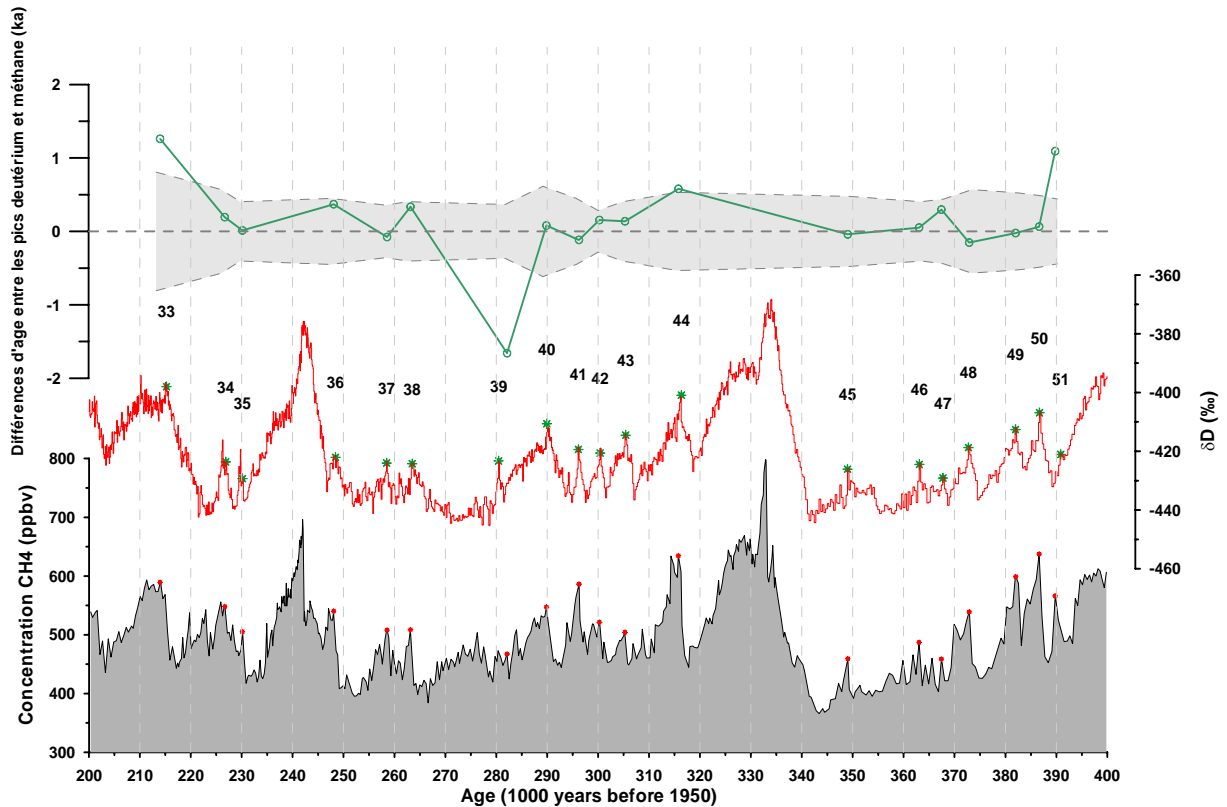


Figure 10 : de bas en haut ; données EDC de 200-400 ka en méthane (Loulergue et al., 2008) et en deutérium (Jouzel et al., 2007). Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrés en méthane et en deutérium (ligne verte) dans la marge d'incertitudes (zone grisée). Les DO sont définis par les étoiles rouges sur l'enregistrement méthane et les étoiles vertes sur l'enregistrement deutérium.

Pour MIS 12, 14 et 15, la moyenne des différences est respectivement nulle, de l'ordre de 760 et de 570 ans (Figure 11). Ici, les incertitudes sont surtout liées aux formes différentes des enregistrements en méthane et en deutérium. Pourtant pour MIS 14, nous voyons que pour tous les DO, nous avons une différence importante suggérant peut être un problème au niveau de l'amincissement dans cette zone là. Cette partie de la carotte a été calée sur l'insolation (Dreyfus et al., 2007) par le biais du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, des mesures complémentaires seront peut être nécessaires pour mieux contraindre cette zone et sa fonction d'amincissement.

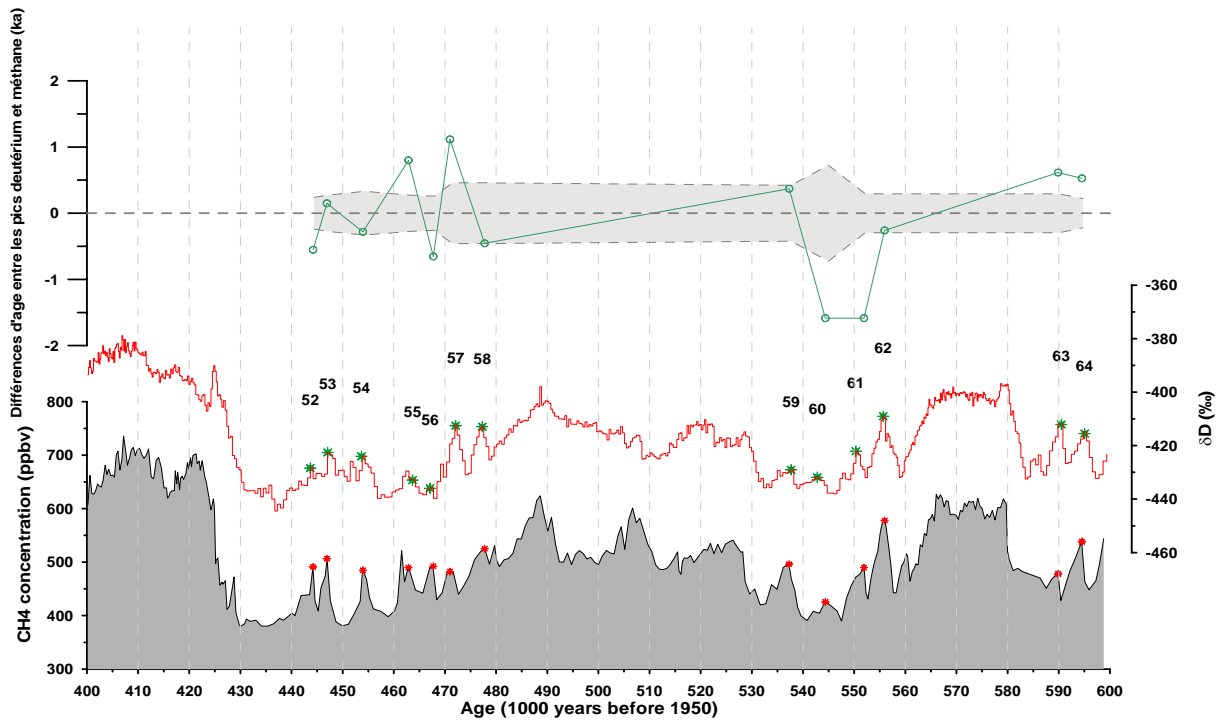


Figure 11 : de bas en haut ; données EDC de 400-600 ka en méthane (Louergue et al., 2008) et en deutérium (Jouzel et al., 2007). Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrées en méthane et en deutérium (ligne verte) dans la marge d'incertitudes (zone grisée). Les DO sont définis par les étoiles rouges sur l'enregistrement méthane et les étoiles vertes sur l'enregistrement deutérium.

Pour MIS 16 et 18 (Figure 12), la moyenne des différences est pratiquement nulle pour MIS 16 et de l'ordre de 200 pour MIS 18. Les différents événements sont bien marqués dans cette zone là. Une discussion plus poussée sur cette zone serait inutile, vu les incertitudes que nous avons dans cette zone sur la fonction d'amincissement.

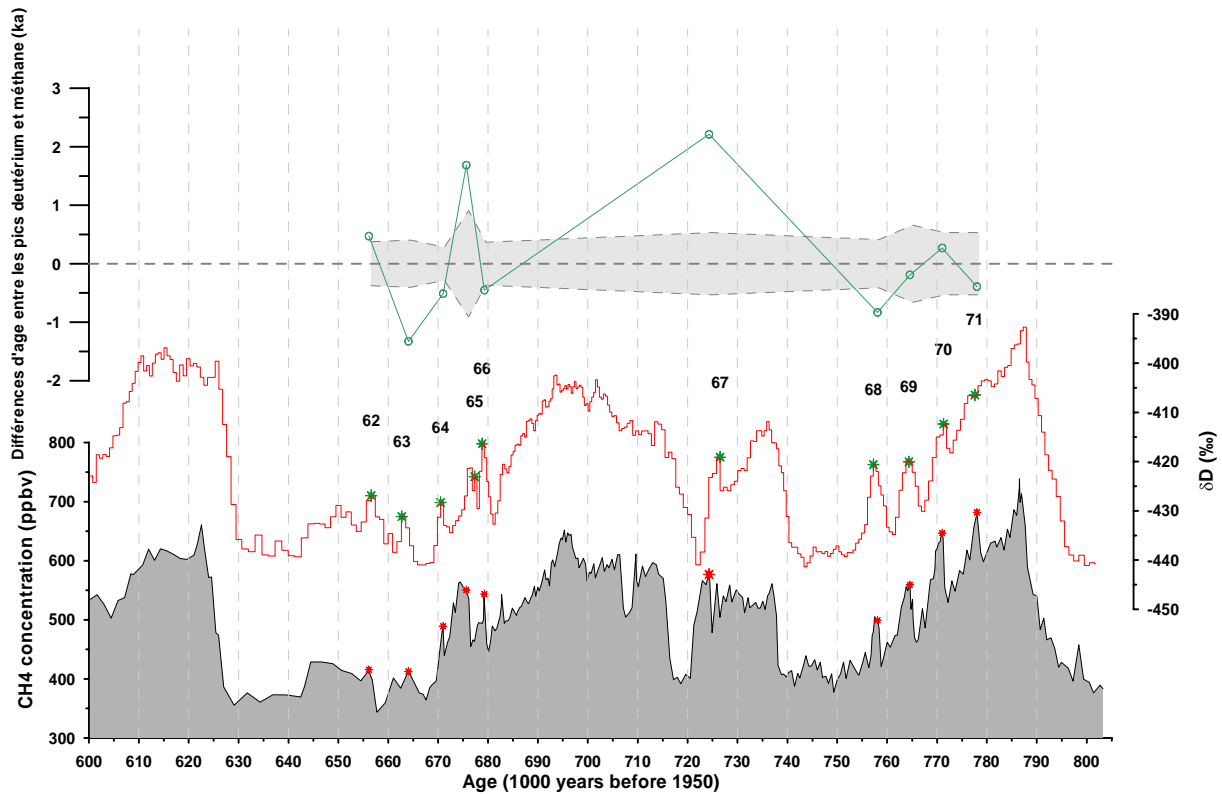


Figure 12 : de bas en haut ; données EDC de 600-800 ka en méthane (Loulergue et al., 2008) et en deutérium (Jouzel et al., 2007). Mesures de la différence d'âge entre les pics de DO enregistrés en méthane et en deutérium (ligne verte) dans la marge d'incertitudes (zone grisée). Les DO sont définis par les étoiles rouges sur l'enregistrement méthane et les étoiles vertes sur l'enregistrement deutérium.

Finalement, nous avons vu que même si les incertitudes peuvent être parfois importantes, nous n'avons pas de tendance marquée vers les zones plus profondes d'augmentation de l'amplitude des différences. Ceci suppose globalement que l'amincissement semble assez réaliste pour le scénario 4 même si pour l'instant nous avons encore des incohérences entre le scénario glace et gaz. Nous atteignons toutefois les limites de l'exercice compte-tenu des résolutions actuelles des signaux méthane et isotopes de l'eau. Des études indépendantes sur la fonction d'amincissement seront nécessaires pour mieux contraindre ce paramètre. En effet, des études préliminaires sur les variations de la fabrication des cristaux (Durand et al., 2007) ont déjà montré que dès la Terminaison II (autour de 150 ka), le site d'EDC montrait des variations de viscosité qui pouvaient induire des variations importantes d'écoulement et donc d'amincissement.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons vu d'une part les incertitudes liées aux paramètres climatiques et à la fonction d'amincissement et d'autre part les incertitudes sur le modèle de densification. Nos résultats ont montré que durant la dernière période glaciaire, il y avait une surestimation du delta âge dont nous ne connaissons pas encore la cause exacte mais qui est certainement lié aux paramètres d'accumulation et au modèle de densification. Le meilleur scénario pour l'instant, appelé scénario 4 pour EDC et EDML, en relatif bon accord avec les valeurs empiriques estimées depuis l'événement de Laschamp suppose des variations de l'accumulation importantes. Dans l'état actuel des choses, sans revenir sur la chronologie glace et/ou à la fonction d'amincissement, nous supposons que soit le modèle de densification surestime le delta âge de 25%, soit la fonction d'amincissement est sous-estimée de 25%, soit il y a combinaison entre les facteurs climatiques et le modèle. Nous avons pu déterminer à partir de données indépendantes d'accumulation (accumulation sulfate) que globalement l'amplitude glaciaire-interglaciaire de l'accumulation semble être cohérente avec celle estimée depuis l'isotope. Néanmoins, nous pouvons distinguer deux particularités au niveau de l'accumulation qui devront être prises en compte dans les futurs travaux :

- pour le début de la période Holocène, nous pouvons noter que l'artefact au niveau de l'accumulation isotopes pour être en accord avec les marqueurs d'âge est absent de l'accumulation sulfate ;
- pour la période 30-43 ka, nous voyons une augmentation de l'accumulation sulfate qui n'avait pas été détectée par l'accumulation isotopes et ceci a un impact favorable sur l'estimation du delta âge au niveau du point de ^{10}Be .

Néanmoins, l'utilisation de cette nouvelle accumulation ne nous permet pas de faire disparaître toutes les incertitudes suggérant que d'autres paramètres devront être pris en compte tels que la physique du névé dans le modèle de densification, les variations de température par rapport aux mesures dans le trou de forage, etc.

Le fractionnement isotopique de l'azote n'a pu apporter d'informations plus précises sur la LID vu les incohérences entre le modèle de densification et le $\delta^{15}\text{N}$ pour les périodes froides comme le DMG. La compréhension de ce proxy qui semble montrer des fractionnements différents en fonction du site d'études (Landais, comm. personnelle) sera nécessaire avant de l'utiliser comme une estimation indépendante de la profondeur de fermeture des pores. Une autre méthode utilisant l'enregistrement synchrone des variations de températures dans le gaz

($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{40}\text{Ar}$) et la glace ($\delta^{18}\text{O}$, δD) permettra d'estimer un delta profondeur indépendant pour les terminaisons ou les variations rapides de températures. Ceci fera l'objet de la thèse de Gabrielle Dreyfus.

Nous avons pu vérifier le paramètre de l'amincissement par le biais de la variabilité climatique rapide enregistrée en méthane et en deutérium. Nous avons pu démontré que globalement nous ne voyons pas d'augmentation des différences sur la partie profonde de la carotte suggérant que la plupart des erreurs sont liées à la différence de l'enregistrement des événements en gaz et en glace. Pourtant, durant MIS 6 et MIS 14, nous suggérons, avec cette méthode, que des incertitudes subsistent et que des études complémentaires de fabrication seront nécessaires.

Chapitre VI : L'événement à 8.2 ka dans la carotte DSS

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec Tas Van Ommen et Vin Morgan de la division Antarctique Australienne à Hobart, avec lesquels nous avons réalisé des mesures de méthane sur la carotte de DSS.

INTRODUCTION

Les carottes groenlandaises (Von Grafenstein et al., 1998) enregistrent un refroidissement rapide de l'ordre de 7.4°K (Leuenberger et al., 1999) il y a 8200 ans, avec une durée de 100-150 ans. Cet événement est considéré comme le plus important de la période Holocène (Barber et al., 1999), enregistré dans de nombreux proxies de l'hémisphère nord (Alley et al., 1997 ; Klitgaard-Kristensen et al., 1998 ; Tinner and Lotter ; 2001). Il correspond à une des rares variations climatiques rapides enregistrées pendant une période interglaciaire et constitue donc un sujet d'étude particulier dans le cadre des variations climatiques actuelles. La question de son extension spatiale et en particulier sa présence dans l'Hémisphère Sud est actuellement débattue.

Nous présentons dans ce chapitre de nouvelles données de méthane obtenues sur la carotte antarctique de DSS au Law Dôme et de la carotte groenlandaise de GRIP. Ces données permettent de corréliser les deux hémisphères et d'utiliser le point de calage méthane comme une contrainte supplémentaire sur la chronologie de Law Dôme.

Nous passerons d'abord en revue les particularités du site de DSS en terme d'estimation de la température, de l'accumulation et des contraintes chronologiques disponibles. Nous ferons un bref rappel sur les causes et les conséquences de l'événement à 8.2 ka et discuterons ensuite les nouveaux résultats en méthane à DSS et à GRIP, comme contraintes chronologiques.

VI.1 Law Dôme

VI.1.1 Présentation du site

Law Dôme (LD) est un site côtier (66°46'S, 112°48'E ; altitude 1390m) situé sur un dôme d'environ 200 km dans le secteur Est Antarctique en face de l'Océan Indien (à 100 km de la côte) (Morgan et al., 1997). La température annuelle est de -22°C et le taux d'accumulation très important (de l'ordre de 0.63 m eq-glace/an), permettant un piégeage très rapide des gaz, diminuant ainsi l'incertitude sur le delta âge. Cette forte accumulation actuelle découle de la position géographique du site, sur la trajectoire des dépressions amenées par les vents d'ouest. Ceci n'a pas toujours été le cas dans le passé : le site aurait subi un climat plus continental avant le début de l'Holocène (Van Ommen et al., 2004).

La faible épaisseur de la calotte (1200m) enregistre un signal climatique jusqu'à 80 ka, âge obtenu par comparaison avec les données de Vostok et Byrd (Morgan et al ; 2002). 93% de cette épaisseur correspond à la période Holocène. L'écoulement au sommet du dôme est actuellement très faible (<1m/an) ; on suppose qu'il en était de même dans le passé.

VI.1.2 Echelle d'âge et modèle d'écoulement

L'échelle d'âge de DSS résulte d'une combinaison du comptage des couches annuelles et de marqueurs d'âge. Entre ces marqueurs d'âges, on interpole à l'aide d'un modèle glaciologique simple (Dansgaard et al., 1969) permettant également d'estimer le taux d'accumulation de LD au cours du temps (Van Ommen et al., 2004).

Les marqueurs d'âges comprennent :

- les variations dans la composition de l'air des bulles (CH₄ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$), pour la déglaciation (19-9 kyr BP) ;
- les variations des concentrations en poussières ;
- le calage direct sur les variations de $\delta^{18}\text{O}$ dans la glace.

Les mesures de teneur en air (Delmotte et al., 1999) suggèrent que l'altitude de LD n'a pas changé significativement depuis le DMG. Les changements d'épaisseur des couches entre les marqueurs d'âge seraient donc essentiellement produits par des changements d'accumulation et non par l'écoulement. Les contraintes chronologiques disponibles indiquent que le régime actuel de forte accumulation s'est établi autour de 7 ka, avec une augmentation d'environ 80%

par rapport au début de l'Holocène. Pour le DMG, l'accumulation est estimée à moins de 10% de sa valeur moderne. Ceci peut être interprété comme un changement dans les trajectoires de transport de l'humidité (qui a une forte influence sur l'accumulation et la température). Ce schéma est appuyé par les mesures de sel de mer (sodium) montrant le passage concomitant d'un climat plutôt continental (semblable à celui des sites froids Antarctiques) à un climat maritime avec une augmentation de l'activité cyclonique.

VI.1.3 Estimation des températures

La relation isotopes/température caractérisant les sites plus continentaux (Jouzel et al., 2007) peut difficilement s'appliquer actuellement à LD car l'impact de la température de condensation locale sur le signal isotopique est réduit par rapport aux sites continentaux. Les changements dans les conditions d'humidité dominant le signal, nécessitant une correction via le deutérium excess pour remonter à la température de site. Sur les cycles saisonniers, une calibration du deutérium excess et des valeurs isotopiques a été proposée (Masson-Delmotte et al., 2003) pour le site de DE08 (plus côtier) et pourrait être appliquée à des périodes plus anciennes (une fois le deutérium excess mesuré).

Malgré ces incertitudes, une estimation des paléotempératures a été produite avec un thermomètre isotopique temporel de pente 0.44 per mil/°C (Van Ommen et Morgan, 1997). Cette estimation des températures permet de déduire le taux d'accumulation pendant le DMG et est utilisée en entrée du modèle de densification (Goujon et al., 2003).

L'événement à 8.2 kyr prend place près de la charnière temporelle entre des caractéristiques de sites continental et côtier. Ainsi l'apport d'un nouveau marqueur d'âge à 8.2 kyr par la synchronisation méthane représente une contrainte importante pour l'estimation de l'accumulation sur ce site.

VI.2 L'événement à 8.2 ka ; causes et conséquences

L'événement climatique rapide il y a 8.2 ka est le plus important des derniers 10 ka, prenant place durant une période de relative stabilité climatique. Cet événement a eu des répercussions à l'échelle globale avec un climat plus froid, plus sec et plus venteux. La cause principale semble être liée à un relargage catastrophique d'eau douce provenant de lacs pro-

glaciaires formés sur la marge sud des calottes glaciaires canadiennes. Cet apport massif d'eau douce aurait causé une diminution de l'intensité de la NADW (Oppo et al., 2003), refroidissant le climat européen. Si ce scénario venait à se répéter aujourd'hui avec la fonte de la calotte groenlandaise, l'augmentation de la quantité de précipitations due à un cycle hydrologique accéléré dans les hautes latitudes, conduisant à un apport accru d'eau douce dans l'Atlantique, des conditions plus froides et sèches s'établiraient sur une grande partie de l'Europe (Broecker, 2004).

VI.2.1 Causes

Pendant la déglaciation, la dépression isostatique a permis le développement de lacs proglaciaires au sud de la marge de la calotte laurentidienne (Teller et al., 2002). Le lac proglaciaire Agassiz ainsi formé (Figure 1) a subsisté jusqu'à son drainage final (Clarke et al., 2004), il y a 8.47 ± 0.3 ka (Barber et al., 1999 ; Rohling and Palike, 2005). Les évidences géomorphologiques de cet événement ne sont pas flagrantes aujourd'hui, le canal de drainage ayant été recouvert par les sédiments marins depuis. Le volume d'eau impliqué dans cet événement est estimé à 10^{14} m³, sur une durée de l'ordre d'une demi-année avec un débit constant de 5 Sv (Clarke et al., 2004).

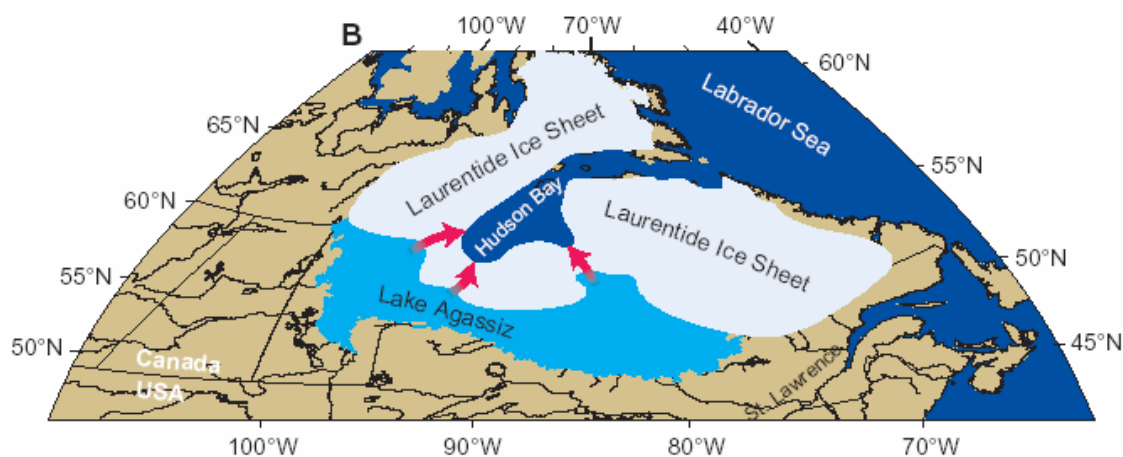


Figure 1 : Position du lac Agassiz et des calottes Laurentidiennes avant le pulse d'eau douce en mer du Labrador via la baie d'Hudson (Clarke et al., 2003)

Cette arrivée massive d'eau douce en mer du Labrador (dans l'Atlantique Nord) via le détroit d'Hudson a induit une diminution de la circulation thermohaline, permettant à la glace de mer d'hiver de s'étendre avec un refroidissement consécutif de l'Hémisphère Nord (Alley and Agustsdottir, 2005 ; Ellison et al., 2006).

VI.2.2 Chronologie, durée et amplitude de l'événement

L'événement à 8200 ans conduit à une diminution de la température de 4-8°C au Groenland central et de 1.5-3°C dans les sites marins (à partir de l'analyse de populations de foraminifères ; Klitgaard-Kristensen et al., 2001) et terrestres (Barber et al. 1999). De nouvelles données issue d'une carotte profonde au large de l'Islande montrent un événement en deux phases distinctes, reflété par l'augmentation de *N. pachyderma senestre* en deux étapes (Ellison et al., 2006). La co-variation du méthane et de la température groenlandaise implique un événement synchrone à l'échelle au moins de l'hémisphère nord (Kobashi et al., 2007), confirmé par de récentes simulations (Legrande et al., 2006).

Si de nombreux enregistrements climatiques à haute résolution révèlent cet événement à 8.2 ka, l'âge apparent et la durée sont différents selon les enregistrements, probablement suite aux incertitudes sur les échelles d'âges, aux influences climatiques régionales et à la significativité des proxys utilisés (Rohling and Palike, 2005). Le Tableau 1 résume l'ensemble des datations disponibles. La plus précise est celle proposée par Kobashi et al., (2007) ; basée sur le forage GISP2, elle est contrainte par le ^{10}Be et le ^{14}C des cernes d'arbres (Muscheler et al., 2004), et fixe le début de l'événement à 8.175 ± 0.030 ka BP.

Enregistrement paléoclimatique	Début de l'événement (a)	Durée (a)	Amplitude	Référence
$\delta^{18}\text{O}$ GISP2	8285		1 ‰	Stuiver et al., 1995
$\delta^{15}\text{N}$ /températures, GISP2	8175±0.03	150	6.6±2.2°C	Kobashi et al., 2007
CH ₄ , GISP2	8175±0.03	150	80±25 ppbv	Kobashi et al., 2007
^{10}Be GRIP- ^{14}C cernes d'arbres	8150±0.02	150		Muscheler et al., 2004
$\delta^{15}\text{N}$ GRIP			5.4-11.7°K (7.4 °K)	Leuenberger et al., 1999
CH ₄ , GRIP	8057	130	70 ppbv	Spahni et al., 2003
CH ₄ , LD	8057	130	74 ppbv	Ce travail
$\delta^{18}\text{O}$, NG	8140	160	1 ‰	Rasmussen et al., 2006
Sr et P dans spéléothème	8260	110		Baldini et al., 2002
$\delta^{18}\text{O}$ depuis foraminifères	8500	200		Barber et al., 1999
$\delta^{18}\text{O}$, 3 spéléothèmes	8170		1 ‰	Cheng et al., 2006

Tableau 1 : Chronologie, durée et amplitude de l'événement à 8.2 ka, enregistrés par différents proxys

Notre travail est basé sur la chronologie déduite de GRIP (Spahni et al., 2003) car les données publiées par Kobashi et al. (2007) n'étaient pas disponibles à cette époque.

VI.2.3 Conséquences à l'échelle régionale et globale

Une synthèse détaillée de tous les enregistrements climatiques et des simulations de cet événement a été produite par Alley et Agustsdottir (2005) et par Rohling et Palike (2005).

VI.2.3.1 Hémisphère Nord, hautes latitudes

Au Groenland, sur le site de GRIP, l'événement à 8.2 ka est associé à un refroidissement important (diminution du rapport isotopique $\delta^{18}\text{O}$ (Rohling and Pälike 2005)), une diminution du taux d'accumulation, et des concentrations en méthane (Chappellaz et al., 1993) ainsi qu'une augmentation des poussières et des aérosols marins.

VI.2.3.2 Hémisphère Nord, moyennes latitudes

Les enregistrements continentaux, tels que les spectres polliniques (Seppä et al., 2003 ; Tinner and Lotter, 2001), les spéléothèmes (Baldini et al., 2002), les sédiments lacustres (Yu et Eicher, 1998 ; Von Grafenstein et al., 1998), et les cernes d'arbres (Spurk et al., 2002) montrent des conditions climatiques plus froides (-1°C pour les températures d'été) et plus sèches (Alley and Agustsdottir, 2005). Les données marines suggèrent des températures des eaux de surface plus froides en été, et surtout en hiver (Risebrobakken et al., 2003). Une aridité marquée est observée aux Tropiques (Haug et al., 2001) avec une migration réduite de la ZCIT.

VI.2.3.3 Zone Intertropicale

La zone intertropicale montre un assèchement généralisé et une diminution de l'intensité de la mousson, observé dans des enregistrements lacustres (Gasse, 2000) ou glaciaires (Thompson et al., 2002) en Afrique. En Asie, les spéléothèmes (Cheng et al., 2006 ; Thompson et al., 2000) et les données marines (Gupta et al., 2003) suggèrent également un assèchement de la région, même si un changement d'intensité de la mousson asiatique n'est pas flagrant (Morrill et al., 2003).

VI.2.3.4 Hémisphère Sud

L'Hémisphère Sud dispose de très peu d'archives climatiques à haute résolution sur la période d'intérêt : les carottes de glace antarctiques (EDC, LD), les spéléothèmes brésiliens (Cheng et

al., 2006) et les sédiments lacustres de régions libres de glace en Antarctique (Cremer et al., 2007). Les signaux isotopiques enregistrés dans les glaces antarctiques ne montrent pas de variabilité climatique rapide durant l'Holocène (Steig et al., 1998). Les autres rares données suggèrent une période chaude et plutôt humide.

VI.3 Enregistrements de l'événement en méthane à LD et à GRIP

VI.3.1 Données méthane

Nous avons réalisé des mesures complémentaires sur les sites de LD et de GRIP par extraction humide sur des échantillons de glace de 40 g environ. La glace de LD est généralement de mauvaise qualité dans le domaine de profondeur concerné, avec des fractures pouvant contenir des résidus de fluide de forage. En plus des données existantes, nous avons mesuré (Van Ommen et al., 2004; Spahni et al., 2003), 59 (30) niveaux supplémentaires à LD (à GRIP).

Les concentrations obtenues sur la carotte de GRIP au LGGE apparaissent significativement supérieures à celles obtenues lors de la première série de mesures. Une partie de la différence pourrait provenir de la correction de contamination. Pour les premières mesures en 1997, celle-ci était estimée à 20 ppbv (Chappellaz et al., 1997) alors qu'elle n'est que de 11.6 ppbv actuellement (Bellier, 2004). Toutefois les mesures faites à Berne sur ces échantillons de GRIP montrent aussi des valeurs plus importantes et beaucoup plus bruitées que la première série de mesure. Enfin lorsque l'on compare les données de GISP2 (Kobashi et al., 2007) et de GRIP, nous observons pour la période 8-8.2 ka une différence moyenne de l'ordre de 26 ppbv entre les deux forages. Les causes de ces différences ne sont pas encore cernées et réclament des investigations plus poussées (intercalibration avec Kobashi, évolution de la carotte de GRIP stockée depuis 15 ans, pour cette portion correspondant à la « brittle zone », etc.).

Si nous ne pouvons pas utiliser les valeurs absolues pour discuter par exemple du gradient interpolaire, ces nouvelles mesures permettent toutefois une application chronologique du méthane, similaire à celle conduite entre EDML et NGRIP par exemple. Avec ces nouvelles données, la résolution temporelle de l'enregistrement est de l'ordre de 28 ans à GRIP,

doublant ainsi la résolution définie par Spahni et al. (2003), et de 27 ans à LD entre 7 et 9 ka. Sur les deux sites, le méthane montre une diminution de l'ordre de 70 ppbv (74 pour LD) en 68 ans, passant de 650 à 580 ppbv pour GRIP et de 614 à 540 ppbv pour LD. Ces amplitudes de variation sont en bon accord avec celle observée par Kobashi et al. (2007) de 80 ± 25 ppbv (Figure 2).

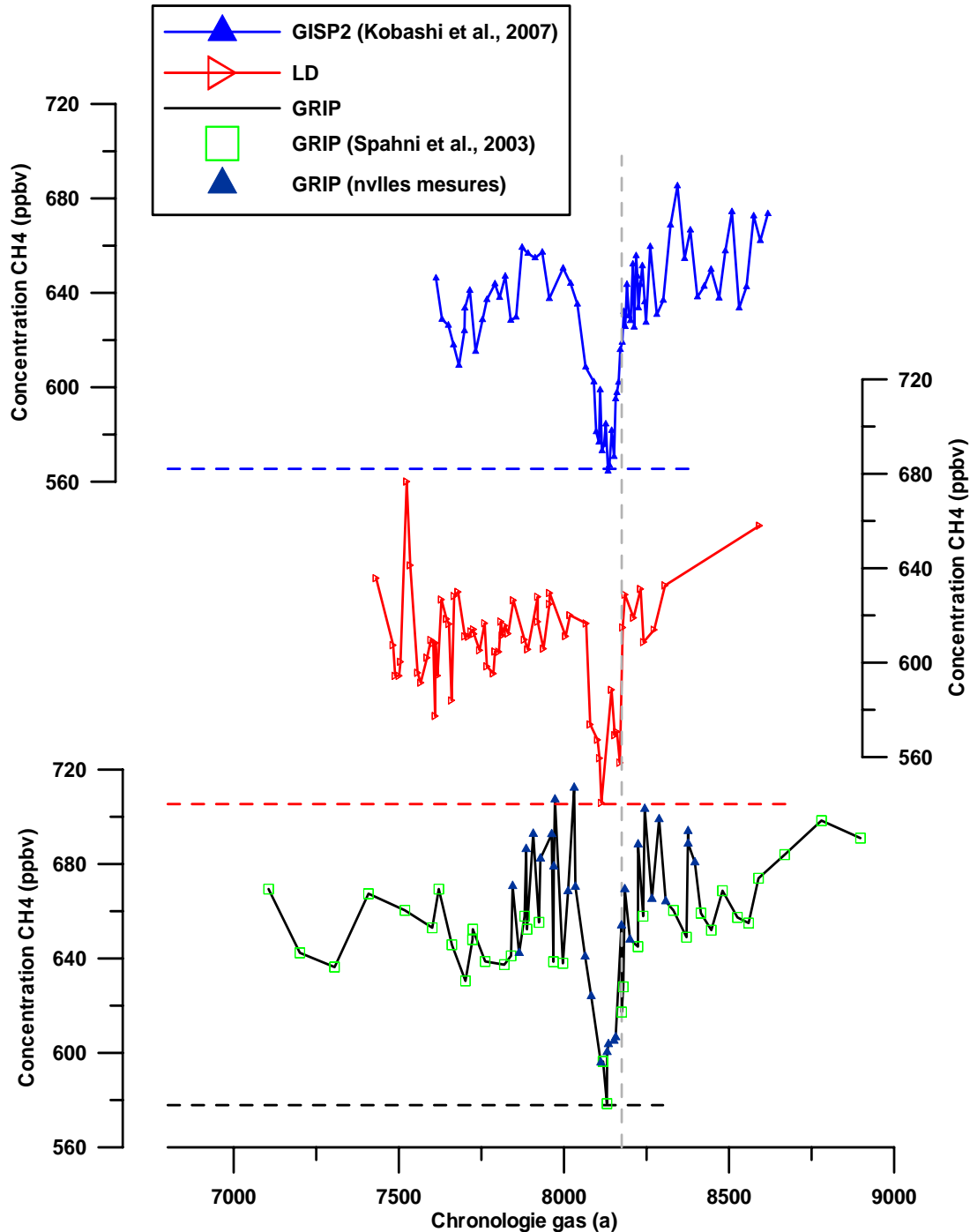


Figure 2 : De bas en haut : concentration en méthane de GRIP (ligne noire ; nouvelles données (triangles bleus), Spahni et al., 2003 (carrés verts)), LD (ligne rouge) et de GISP2 (ligne bleue) durant l'événement à 8.2 ka

Les caractéristiques climatiques (accumulation, température) des trois sites sont assez similaires, et on peut au premier ordre considérer que l'atténuation du signal par le piégeage du gaz n'affecte pas la comparaison entre les trois profils.

VI.3.2 Nouvelles contraintes pour la datation de LD

Le Tableau 3 liste l'ensemble des marqueurs d'âge disponibles aujourd'hui sur Law Dôme pour la période Holocène, pouvant contraindre l'évolution de l'accumulation (Van Ommen et al., 2004). Nos données de méthane pour l'événement 8.2 ka offrent deux autres marqueurs par rapport à la datation de GRIP (Schwander et al., 1993).

Profondeur (m)	Âge (a BP)	Type de marqueurs d'âge
437.24	737	1
606.01	1236	2
854.97	2545	2
1042.00	5387	2
1099.50	7912	4, fin de l'événement à 8.2 ka
1101.50	8262	4, début de l'événement à 8.2 ka
1111.75	9852	3,4

Tableau 2 : Marqueurs d'âge pour la chronologie de LD. Les types de marqueurs d'âges sont : 1. comptage des couches annuelles ; 2. épaisseur des couches ; 3. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ calé sur GRIP ; 4. CH_4 calé sur GRIP (Van Ommen et al., 2004)

La combinaison de l'épaisseur des couches annuelles, des marqueurs d'âge et du modèle d'écoulement (Dansgaard al., 1969) permet d'estimer les variations du taux d'accumulation entre les marqueurs d'âge.

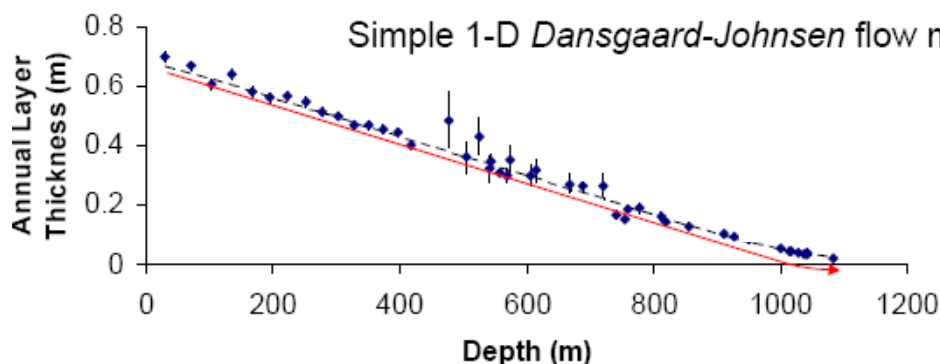


Figure 3 : Comparaison entre les épaisseurs des couches annuelles mesurées et modélisées (Van Ommen et al., 2004) prenant en compte le calage méthane sur l'événement à 8.2 ka

La prise en compte du marqueur méthane à 8.2 ka imposent de fortes variations du taux d'accumulation autour de l'événement.

Ces valeurs d'accumulation ont été calculées de deux façons :

- avec un modèle d'écoulement quasi-linéaire (Dansgaard-Johnsen et al., 1969) jusqu'au fond et les marqueurs d'âge (Van Ommen, comm. personnelle) . Le taux d'accumulation est estimé à partir d'une interpolation entre les marqueurs d'âge et l'épaisseur des couches annuelles ;
- avec un modèle calculant l'accumulation à partir de la fonction d'amincissement et de la chronologie glace (Parrenin, comm. personnelle).

Nous avons comparé ces deux techniques et obtenu des résultats assez similaires (Figure 4).

L'accumulation obtenue augmente d'un facteur 6 à partir de 8.2 ka

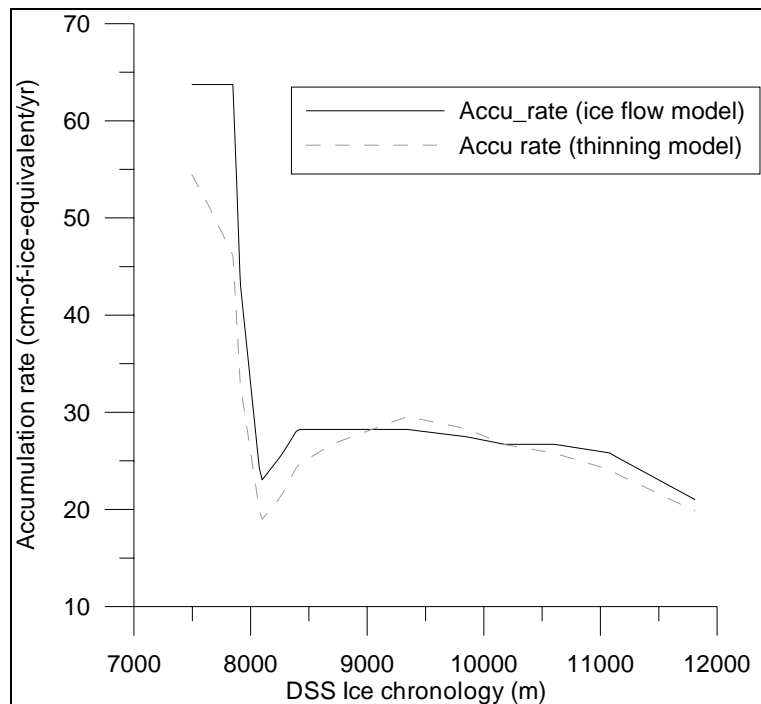


Figure 4 : Comparaison de l'accumulation déduite du modèle utilisant directement la chronologie glace (ligne grise en pointillé ;Parrenin, comm. personnelle) et du modèle d'écoulement (ligne noire continue ; Van Ommen, comm. personnelle)

Il est peu probable que ce changement d'accumulation ait été aussi brutal. Un lissage de ce changement d'accumulation a été introduit ultérieurement (Figure 5).

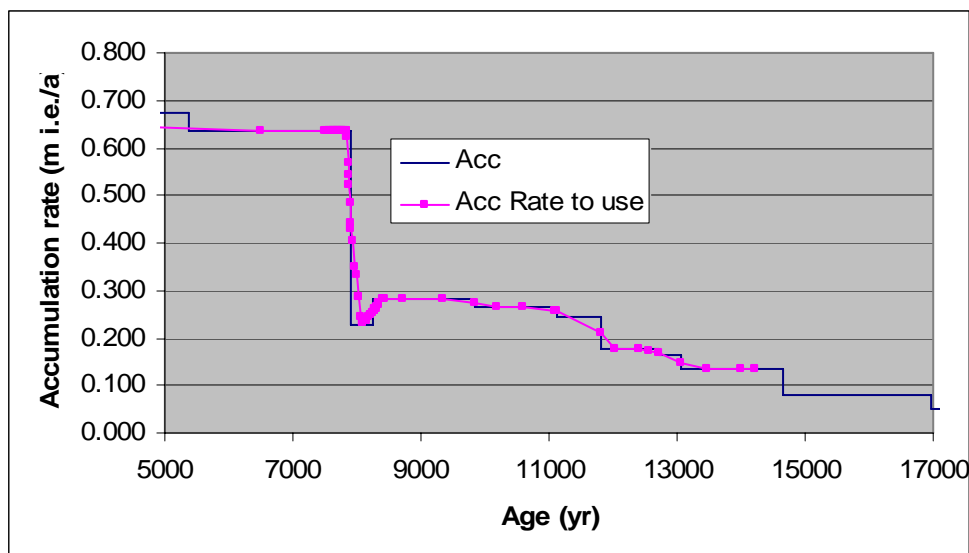


Figure 5 : Taux d'accumulation obtenu par lissage

Dans cette approche chronologique, tout le poids du calage stratigraphique est mis sur le taux d'accumulation. Pour autant, de grandes incertitudes entourent la fonction d'amincissement dans cette portion profonde du forage. Il faut donc considérer avec précaution l'amplitude des changements d'accumulation déduite de ce travail.

Cela dit les concentrations en sodium montrent une augmentation significative autour de 8.2 ka (Figure 6), liée probablement à la mise en place d'un régime climatique plus maritime. Une augmentation du taux d'accumulation concomitante paraît donc plausible.

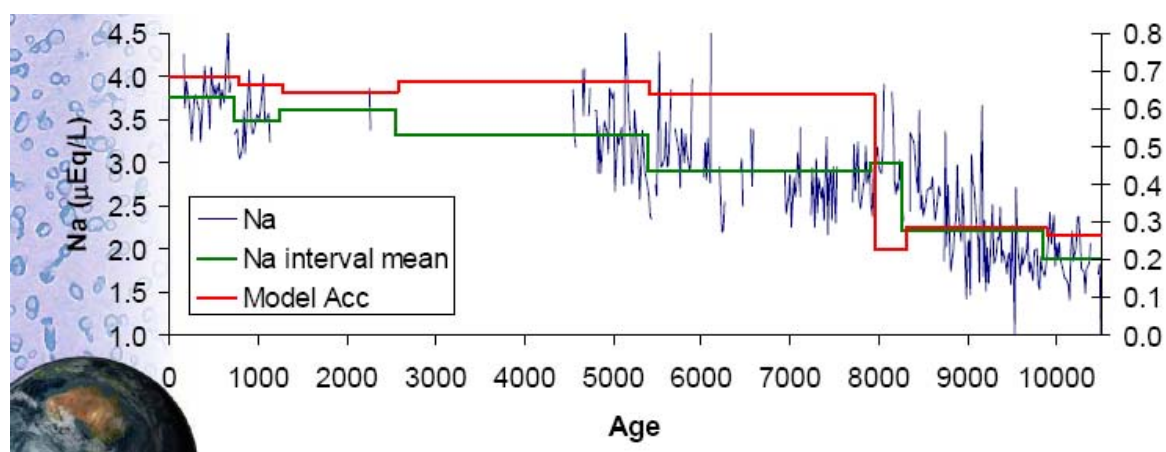


Figure 6 : Concentration en sodium (ligne bleue) à LD sur les derniers 11 ka, montrant une augmentation notable autour de 8.2 ka, à peu près parallèle à l'évolution de l'accumulation déduite du marqueur méthane

L'exercice se poursuit actuellement coté australien, en introduisant des marqueurs d'âge supplémentaires tels que des points de calage volcans. L'utilisation d'un modèle d'écoulement en mode inverse (Parrenin et al., 2001), prenant en compte les conditions basales et la topographie du socle pourrait s'avérer intéressante.

L'évolution du taux d'accumulation suggérée par notre travail mériterait d'être évaluée à partir d'autres indicateurs, tels que la concentration en poussières, le ^{10}Be ou le nombre de bulles par unité de volume.

CONCLUSION

Nos mesures à haute résolution du méthane sur le forage DSS ont permis de localiser précisément l'événement à 8.2 ka dans cette carotte à haute résolution de l'hémisphère sud. Son utilisation pour contraindre le bilan du méthane, en utilisant le gradient interpolaire, n'est pas envisageable en l'état, en raison de dérives analytiques ou d'artefacts associés à l'état des carottes DSS et GRIP. En revanche, l'événement en méthane nous permet de contraindre la chronologie de cette carotte de Law Dôme, dans une période où on ne dispose pas pour le moment d'autres marqueurs. L'interprétation préliminaire conduit à imposer une très forte variation d'accumulation de part et d'autre de l'événement à 8.2 ka. Mais la fonction d'amincissement étant mal contrainte à la profondeur concernée, cette conclusion nécessite des travaux complémentaires pour aboutir en particulier à une estimation indépendante de l'accumulation.

Conclusions et Perspectives

I. Conclusions

Les résultats que nous présentons dans cette thèse reposent essentiellement sur un large ensemble de nouvelles données de méthane recouvrant les 3260 m du forage EDC et les 2774 m du forage EDML, les deux carottes de glace EPICA. Le travail expérimental entrepris pour acquérir ces données, ainsi que leur traitement et leur validation ont constitué une part importante de ce travail durant ces trois ans, en collaboration avec l'Université de Berne qui prenait en charge environ un tiers des analyses (les deux autres tiers étant de notre ressort). Les techniques d'analyse du méthane dans la glace sont aujourd'hui suffisamment fiables et précises pour donner accès à des enregistrements pouvant être discutés dans le détail (tout en conservant à l'esprit les effets d'atténuation du signal par le processus de piégeage des gaz dans la glace) et pouvant s'intercomparer avec fiabilité pour des applications stratigraphiques. Par ce travail, nous avons pu répondre en grande partie aux interrogations constituant le socle de la thèse.

Les niveaux actuels du méthane atmosphérique ont-ils déjà été atteints au cours des derniers 800 ka ?

Nos mesures sur EDC démontrent que la concentration en méthane de l'atmosphère a évolué entre deux minima et maxima relativement stables au cours des 800'000 dernières années : 320-400 ppbv pour les minima glaciaires et 600-780 ppbv pour les maxima interglaciaires. Ces variations naturelles de la teneur en méthane couvrent donc un domaine de concentration largement inférieur aux valeurs atteintes aujourd'hui (1774 ppbv en moyenne globale). La résolution temporelle moyenne de notre profil (380 ans) rend très peu probable la possibilité que des valeurs supérieures aux 780 ppbv observés il y a 320'000 ans durant l'interglaciaire MIS 9 aient pu être atteintes au cours de la période couverte par l'enregistrement EDC. Ce constat met clairement en perspective l'impact considérable des activités humaines relativement au cycle naturel quaternaire du méthane.

Quels sont les mécanismes qui gouvernent les variations de méthane à l'échelle glaciaire-interglaciaire, et à l'échelle millénaire ? Quel est le lien avec le forçage orbital ?

La variabilité du méthane sur les derniers 800 ka est dominée par la périodicité à 100 ka, liée probablement à l'amplification du forçage d'excentricité par les composantes lentes du système climatique (calottes de glace, cycle du carbone océanique) et/ou à des résonances constructives entre les composantes orbitales obliquité et précession. Notre étude a permis de montrer une augmentation de la variance du méthane liée à la composante précession depuis 400 ka, en parallèle à une augmentation de l'intensité de la mousson indiquée par plusieurs enregistrements. En combinant ces observations à d'autres contraintes quantitatives sur le bilan du méthane (gradient interpolaire, isotopes du carbone et de l'hydrogène), nous présentons un schéma de ce bilan. En résumé, la variabilité de la mousson en région tropicale rend compte, au travers des zones humides, de la modulation à basse fréquence des niveaux de méthane (y compris les valeurs minimales glaciaires); schéma confirmé par la comparaison avec des proxies de l'humidité aux basses latitudes au cours de la dernière glaciation. Se superpose à cette modulation l'apport des zones humides des hautes latitudes lors des transitions glaciaires-interglaciaires et peut-être pour certains événements rapides. Une amplification de ces variations par la diminution du puits photochimique durant les périodes chaudes paraît probable. Conceptuellement, la variabilité naturelle du méthane est donc fortement associée aux variations du bilan hydrologique des basses latitudes et aux variations de températures aux hautes latitudes.

A l'échelle millénaire, nous avons pu identifier 74 événements rapides au cours des huit périodes glaciaires des derniers 800 ka, grâce à la combinaison des enregistrements à haute résolution du méthane et des isotopes de l'eau à EDC. Ceci confirme l'omniprésence de la variabilité climatique rapide, mais aussi de la bascule bipolaire (d'après la relation temporelle observée entre les deux signaux méthane et δD) au cours du quaternaire récent. Nous avons pu observer que l'insolation d'été reçue à différentes latitudes n'a pas de lien systématique avec l'amplitude des événements rapides en méthane ; la dernière glaciation et peut-être la période glaciaire MIS 8 sont en l'état les deux seules glaciations où ce lien apparaît. Notons toutefois que cette conclusion pourrait être affectée par la résolution du signal méthane et par le lissage dû au lent piégeage des gaz à EDC. La théorie du révolver à clathrates comme cause

de la variabilité millénaire en méthane et des augmentations rapides durant les déglaciations a été écartée.

Existe-t-il un seuil climatique pour l'apparition d'une variabilité climatique rapide ?

En utilisant la variabilité millénaire décrite par le signal méthane combinée aux maxima isotopiques en Antarctique, nous n'avons pu observer de seuil exprimé soit par la température antarctique soit par le volume de glace (déduit de la composition isotopique des foraminifères benthiques) pour son apparition. Il semblerait toutefois que cette variabilité millénaire se mette plus rapidement en place après les interglaciaires les plus chauds ou les plus longs.

Quel est le degré de validité des delta âges calculés pour les carottes EDML et EDC pour les conditions glaciaires ?

Grâce à la synchronisation de la phase gaz des carottes EPICA par le biais des teneurs en méthane, et par l'utilisation du pic de ^{10}Be associé à l'événement de Laschamp permettant le lien stratigraphique avec les carottes du Groenland (datées par comptage de couches annuelles), nous avons pu démontrer que l'utilisation des scénarios EPICA « officiels » de température, d'accumulation, et de chronologie de la phase glace induisait une large surestimation du delta âge pendant la dernière période glaciaire, aussi bien pour EDML que pour EDC. L'obtention d'une datation de la phase gaz cohérente entre les deux sites EPICA requiert de diminuer l'amplitude des variations d'accumulation glaciaires-interglaciaires, ce qui en revanche conduirait à réviser la chronologie de la phase glace par ailleurs bien contrainte. Dans l'attente d'une pleine compréhension des causes de cette surestimation du delta âge en conditions glaciaires, les datations gaz EPICA que nous avons produites constituent les références à ce jour pour la communauté du paléoclimat utilisant les données EPICA.

Peut-on réconcilier les conditions de piégeage des gaz déduites du fractionnement isotopique de l'azote moléculaire et celles calculées à l'aide d'un modèle de densification ?

Pour les périodes glaciaires dans les conditions d'EDC, nous avons montré qu'un scénario de delta âge déduit des mesures de $\delta^{15}\text{N}$ était compatible avec nos contraintes stratigraphiques basées sur la comparaison des signaux méthane d'EDC et d'EDML. Mais ce scénario crée une incompatibilité majeure avec la physique du névé et avec les simulations du modèle de densification. En l'absence de contraintes supplémentaires sur l'épaisseur de la zone diffusive en conditions glaciaires, sur la différence de densité entre la base de la zone diffusive et la zone moyenne de fermeture des pores, ou encore sur le profil de densité du névé en conditions plus froides qu'aujourd'hui, nous ne sommes pas encore en mesure de réconcilier ces deux outils.

Peut-on améliorer l'accord entre les chronologies gaz et glace d'EDC et d'EDML par une estimation de l'accumulation indépendante des isotopes de l'eau ?

Les traceurs cosmogéniques (^{10}Be , ^{36}Cl) et chimiques (sulfate) ont été proposés comme proxies permettant de déduire les variations de l'accumulation à EDC, indépendamment des isotopes de l'eau. Le sulfate semble en effet montrer un flux constant à EDC. L'utilisation de ce proxy permet de réduire le désaccord entre les chronologies gaz d'EDC et EDML, mais sans pour autant offrir des chronologies compatibles avec notre contrainte basée sur le méthane et le ^{10}Be . Des études plus approfondies sur les variations des sources de ces traceurs cosmogéniques et chimiques (y compris l'ammonium ; M. Legrand, comm. personnelle) seront nécessaires pour les utiliser de façon plus fiable pour évaluer les changements passés de taux d'accumulation.

II. Perspectives

Bilan du méthane dans le passé et lien méthane / climat

Plusieurs pistes sont à considérer pour améliorer notre compréhension quantitative du bilan du méthane aux échelles de temps glaciaire-interglaciaires et millénaires. La capacité désormais atteinte de déterminer l'évolution des rapports isotopiques du carbone et de l'hydrogène du

méthane, en plus de celle du rapport de mélange ou du gradient interpolaire, constitue un progrès indéniable. Même si ces contraintes isotopiques ne permettent pas d'isoler un seul scénario expliquant les variations temporelles du rapport de mélange, elles réduisent le champ des possibles et contraignent significativement les simulations issues de modèles simples.

Le futur devrait voir une intersection entre ces progrès analytiques offrant de nouvelles contraintes, et les modèles couplés climat-carbone actuellement en développement, qui pourront simuler à terme non seulement l'évolution du rapport de mélange, mais aussi celle des rapports isotopiques. Ces modèles constituent l'outil nécessaire pour aider à la compréhension des liens entre cycles biogéochimiques et climat, et à l'attribution d'un poids relatif aux différentes sources de gaz-trace pour des fenêtres temporelles particulières ou lors des transitions. Par exemple, la modélisation des variations de la durée de la mousson au cours du temps en lien avec la configuration orbitale, envisagée avec le modèle climatique de l'IPSL, permettra prochainement de progresser dans l'évaluation des variations des sources tropicales du méthane.

D'autres contraintes analytiques sont susceptibles d'émerger également pour certains éléments du bilan du méthane : par exemple les traceurs de l'évolution de la capacité oxydante, comme le monoxyde de carbone (et ses rapports isotopiques) ou des composés organiques volatils à relativement long temps de vie dans l'atmosphère. Des traceurs existent aussi pour les feux de biomasse par exemple, même si pour l'instant leur représentativité spatiale reste très limitée. Enfin on peut espérer que les reconstructions paléoclimatiques en domaine continental progresseront, permettant alors d'évaluer directement les changements des différentes sources de méthane.

Comme l'étude à haute résolution d'EDC l'a démontré, le lien méthane/climat mérite que cet outil indirect de description de la variabilité climatique soit appliqué encore plus loin dans le temps. Le méthane constitue de toute évidence le meilleur proxy dont on dispose dans les carottes de glace antarctiques pour reconstituer la variabilité climatique millénaire. Deux visions complémentaires sur une meilleure compréhension de cette variabilité climatique rapide se complètent :

- d'une part, l'acquisition de données méthane, isotopes de l'eau, N₂O à très haute résolution (50 ans) sur la dernière période glaciaire seront nécessaires pour déterminer les séquences des événements lors des transitions rapides. La compréhension des

processus en jeu permettra de définir s'il y a une séquence d'événements typiques et s'il y a un effet seuil climatique déterminant.

- D'autre part, avec la perspective de nouveaux forages internationaux (à Dôme A ou sur d'autres sites antarctiques à prospector), cela permettra on l'espère de dépasser le million d'années. On pourra alors évaluer les conditions orbitales et de volume des glaces ayant permis l'établissement des cycles glaciaires-interglaciaires de 100 ka lors de la Mid-Pleistocene Transition associée avec cette variabilité climatique rapide.

Contraintes chronologiques du méthane

Les analyses détaillées du méthane couvrant plusieurs événements climatiques rapides doivent être poursuivies sur d'autres sites qu'EDC et EDML, afin de couvrir une large gamme de combinaisons température / accumulation / fonction d'amincissement. Couplée à un calage des phases glace de ces forages à l'aide des repères volcaniques et poussières, cette approche offrira un jeu de contraintes important pour la modélisation de la densification du névé et du piégeage des gaz dans le passé. Parmi les sites à considérer, Dôme Fuji devrait être prioritaire ; situé sur un dôme avec une fonction d'amincissement encore proche de 1 aux profondeurs correspondant par exemple à la période MIS 3, ce site confirmera ou infirmera les scénarios d'accumulation et de température considérés ici pour le cas d'EDC. Les analyses détaillées de sites côtiers à plus forts taux d'accumulation, comme Talos Dôme et Berkner Island, aideront aussi à l'exercice. Pour une approche systématique et mathématiquement rigoureuse, l'utilisation en mode inverse du modèle de densification appliqué à différents sites antarctiques doit être envisagée. Ceci fait l'objet actuellement de la thèse de Bénédicte Lemieux au LGGE. Par ailleurs, la perspective d'une extension temporelle des enregistrements groenlandais, avec le tout prochain projet européen NEEM, permettra grâce au méthane de poursuivre les investigations sur la relation temporelle nord-sud au cours des périodes MIS 5e et MIS 6, voire au-delà.

La compréhension des processus de densification du névé ne passe pas uniquement par les contraintes fournies par le méthane. L'étude des processus par des mesures de terrain (porosité fermée, densité, taille et forme des grains et des pores, températures dans le névé) sont tout aussi indispensables. L'existence d'un laboratoire de « glaciologie » à la base franco-italienne Concordia, et la perspective de pouvoir conduire des forages du névé sur des sites autour de la base, constituent le cadre principal de ces études à venir. Sans un progrès

significatif dans ce domaine, la question des relations de phase précises entre température antarctique et évolution des gaz à effet de serre restera faiblement contrainte.

Progresser sur l'estimation des delta âges dans le passé requiert aussi d'améliorer les calculs de la fonction d'amincissement, notamment pour la partie profonde des forages. Les travaux récents conduits au LGGE ont montré le fort impact local de la fabrication de la glace dans l'estimation de cette fonction d'amincissement. La prochaine génération de modèles d'écoulement appliqués à la datation des forages devra, dans la mesure du possible, intégrer ce rôle de la structure cristalline évolutive de la glace dans sa déformation en profondeur.

Enfin, une meilleure compréhension du proxy $\delta^{15}\text{N}$, sous des conditions très différentes d'accumulation sera nécessaire pour rendre compatibles les simulations du modèle de densification et les épaisseurs de zone diffusive déduites de ce proxy.

Références Bibliographiques

A

- Aballain, O. (2002). Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane atmosphérique, à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire. Sciences de la Terre et de l'Univers. Grenoble, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I: 172.
- Ahn, J., Wahlen, M., Deck, B. L., Brook, E. J., Mayewski, P. A., Taylor, K. C. and White, J. W. C. (2004). "A record of atmospheric CO_2 during the last 40000 years from the Siple Dome, Antarctica ice core." Journal of Geophysical Research **109**(13305): doi:10.1029/2003JD004415.
- Allan, W., Struthers, H. and Lowe, D. C. (2007). "Methane carbon isotope effects caused by atomic chlorine in the marine boundary layer: Global model results compared with Southern Hemisphere measurements." Journal of Geophysical Research **112**(D04306, doi:10.1029/2006JD007369).
- Allan, W., Lowe, D. C., Gomez, A. J., Struthers, H. and Brailsford, G. W. (2005). "Interannual variation of ^{13}C in tropospheric methane: Implications for a possible atomic chlorine sink in the marine boundary layer." Journal of Geophysical Research **110**(D11306, doi: 10.1029/2004JD005650).
- Allen, J. R. M., Brandt, U., Brauer, A., Hubbertens, H.-W., Huntley, B., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J. F. W., Nowaczyk, N. R., Oberhänsli, H., Watts, W. A., Wulff, S. and Zolitschka, B. (1999). "Rapid environmental changes in Southern Europe during the last glacial period." Nature **400**: 740-743.
- Alley, R. B. and Agustsdottir, A. M. (2005). "The 8k event: cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change." Quaternary Science reviews **24**: 1123-1149.
- Alley, R. B., Brook, E. J. and Anandakrishnan, S. (2002). "A northern lead in the orbital band: north-south phasing of Ice Age events." Quaternary Science reviews **21**: 431-441.
- Alley, R. B., Mayewski, P. A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K. C. and Clark, P. U. (1997). "Holocene climatic instability: a prominent, widespread event 8200 year ago." Geology **25**(6): 483-486.
- Alley, R. B., Meese, D. A., Shuman, C. A., Gow, A. J., Taylor, K. C., Grootes, P., White, J. W. C., Ram, M., Waddington, E. D., Mayewski, P. A. and Zielinski, G. A. (1993). "Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event." Nature **362**: 527-529.
- Alley, R. B. (1987). "Firn densification by grain boundary sliding: a first model." Journal of Physic **48**(C1): 249-256.
- Andersen, K. K., Svensson, A., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Bigler, M., Röthlisberger, R., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Dahl-Jensen, D., Vinther, B. M. and Clausen, H. B. (2006). "The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15-42ka. Part 1: constructing the time scale." Quaternary Science reviews **25**(23-24): 3246-3257.
- Anklin, M., Barnola, J.-M., Schwander, J., Stauffer, B. and Raynaud, D. (1995). "Processes affecting the CO_2 concentration measured in Greenland ice." Tellus Serie B(47): 461-470.
- Arnaud, L., Barnola, J.-M. and Duval, P. (2000). Physical modeling of the densification of snow/finn and ice in the upper part of polar ice sheets. Physics of Ice Core Records. T. Hondoh. Sapporo, Hokkaido University Press: 285-305.

- Arnaud, L. (1997). Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux. Thèse au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Arzt, E., Ashby, M. F. and Easterling, K. E. (1983). "Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: four case studies." Metallurgical Trans. A **14**: 211-221.

B

- Baldini, J. U. L., Mcdermott, F. and Fairchild, I. J. (2002). "Structure of the 8200 year cold event revealed by a speleothem trace element record." Science **296**.
- Basile, I., Grousset, F. E., Revel, M., Petit, J.-R., Biscaye, P. E. and Barkov, N. I. (1997). "Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6." Earth and Planetary Science Letters **146**(3): 573-589.
- Barber, D. C., Dyke, A. S., Hillaire-Marcel, C., Jennings, A. E., Andrews, J. T., Kerwin, M. W., Bilodeau, G., Mcneely, R., Southon, J., Morehead, D. M. and Gagnon, J. M. (1999). "Forcing of the cold event of 8200 years ago by catastrophic drainage of Laurentide lakes." Nature **400**: 344-346.
- Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D. and Korotkevich, Y. S. (1991). "CO₂-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 **43 B**: 83-90.
- Bates, T. S., Kelly, K. C., Johnson, J. E. and Gammon, R. H. (1996). "A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere." Journal of Geophysical Research **101**(D3): 6953-6961.
- Bellier, B. (2004). Etude des variations du cycle du carbone au cours de l'holocene à partir de l'analyse couplée CO₂-CH₄ piégés dans les glaces polaires. Thèse au Laboratoire de glaciologie et de géophysique de l'environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Bender, M. L., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.-M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J. and Parrenin, F. (2006). "Gas age-ice age differences and the chronology of the Vostok ice core, 0-100 ka." Journal of Geophysical Research **111**(D21115, doi: 10.1029/2005JD006488).
- Bender, M. L. (2002). "Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition." Earth and Planetary Science Letters **204**: 275-289.
- Bender, M. L., Sowers, T. and Lipenkov, V. Y. (1995). "On the concentration of O₂, N₂, and Ar in trapped gases from ice cores." Journal of Geophysical Research **100**(D9): 18651-18660.
- Bender, M. L., Sowers, T., Dickson, M.-L., Orchardo, J., Grootes, P., Mayewski, P. A. and Meese, D. A. (1994). "Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100000 years." Nature **372**: 663-666.
- Bergamaschi, P., Frankenberg, C., Meirink, J. F., Krol, M., Dentener, F., Wagner, T., Platt, U., Kaplan, J. O., Körner, S., Heimann, M., Dlugokencky, E. J. and Goede, A. (2007). "Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: 2. Evaluation based on inverse model simulations." Journal of Geophysical Research **112**(D02304, doi:10.1029/2006JD007268).
- Berger, A. and Loutre, M.-F. (1991). "Insolation values for the climate of the last 10 million years." Quaternary Science reviews **10**: 297-317.
- Berger, A. and Loutre, M.-F. (2004). "Astronomical theory of climate change." J. Phys. IV France **121**: 1-35.

- Berger, A., Loutre, M.-F. and Mélice, J. L. (2006). "Equatorial insolation: from precession harmonics to eccentricity frequencies." Climate of the past **2**: 131-136.
- Berger, A., Tricot, C., Gallee, H. and Loutre, M.-F. (1993). "Water vapour, CO₂ and insolation over the last glacial-interglacial cycles." Philosophical Transactions: Biological Sciences **341**(1297): 253-261.
- Bernard, S. (2004). Evolution temporelle du méthane et du protoxyde d'azote dans l'atmosphère: contrainte par l'analyse de leurs isotopes stables dans le névé et la glace polaires. Thèse au Laboratoire de Glaciologie et de Geophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier-Grenoble 1, Spécialités Sciences de la Terre et de l'Univers.
- Bintanja, R., Van De Wal, R. S. W. and Oerlemans, J. (2005). "Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years." Nature **437**(Letters, doi:10.138).
- Biscaye, P. E., Grousset, F. E., Revel, M., Van Der Gaast, S., Zielinski, G. A., Vaars, A. and Kukla, G. (1997). "Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland." Journal of Geophysical Research **102**(C12): 26765.
- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Louergue, L. and Schwander, J. (2007). "Synchronization of ice core records via atmospheric gases." Climate of the past **3**: 325-330.
- Blunier, T., Schwander, J., Chappellaz, J., Parrenin, F. and Barnola, J.-M. (2004). "What was the surface temperature in central Antarctica during the last glacial maximum ?" Earth and Planetary Science Letters **218**: 379-388.
- Blunier, T. and Brook, E. J. (2001). "Timing of Millennial-Scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period." Science **291**: 109-111.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausens, H. B., Hammer, C. U. and Johnsen, S. J. (1998). "Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period." Nature **394**: 739-743.
- Blunier, T., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Dallenbach, A., Indermühle, A. and Tschumi, J. (1997). "Timing of the Antarctic Cold Reversal and the atmospheric CO₂ increase with respect to the Younger Dryas event." Geophysical Research Letters **24**(21): 2683-2686.
- Bond, G., Broecker, W. S., Johnsen, S. J., Mcmanus, J. F., Labeyrie, L., Jouzel, J. and Bonani, G. (1993). "Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice." Nature **365**: 143-147.
- Bordes, C. (1999). Automatisation de l'extraction du méthane des glaces polaires. Grenoble, Stage de DEA, LGGE.
- Bory, A. J. M., Biscaye, P. E., Svensson, A. and Grousset, F. E. (2002). "Seasonal variability in the origin of recent atmospheric mineral dust at NorthGRIP, Greenland." Earth and Planetary Science Letters **196**: 123-134.
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van Der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E. G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C. and White, J. W. C. (2006). "Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability." Nature **443**(doi: 10.01038/nature05132).
- Bousquet, P., D. A. Hauglustaine, et al. (2005). "Two decades of OH variability as inferred by an inversion of atmospheric transport and chemistry of methyl chloroform." Atmospheric Chemistry Physics **5**: 2635-2656.
- Broecker, W. S. (2004). "Future Global Warming Scenarios." Science **304**(Letters): 388.

- Brook, E. J., Harder, S., Severinghaus, J. P., Steig, E. J. and Sucher, C. M. (2000). "On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period." Global Biogeochemical Cycles **14**(2): 558-572.
- Brook, E. J., Sowers, T. and Orchardo, J. (1996). "Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110000 years." Science **273**(5278): 1087-1091.

C

- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J. and Lipenkov, V. Y. (2003). "Timing of atmospheric CO₂ and Antarctic temperature changes across termination III." Science **299**: 1728-1731.
- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Jouzel, J. and Parrenin, F. (2001). "Estimation of temperature change and of gas age-ice age difference, 108 kyr B.P., at Vostok, Antarctica." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31893-31901.
- Campen, K. R., Sowers, T. and Alley, R. B. (2003). "Evidence of microbial consortia metabolizing within a low latitude mountain glacier." Geology **31**(3): 231-234
- Cao, M., Marshall, S. and Gregson, K. (1996). "Global carbon exchange and methane emission from natural wetlands: application of a process-based model." Journal of Geophysical Research **101**(D9): 14399-14414.
- Castellano, E., Becagli, S., Hansson, M., Hutterli, M. A., Petit, J.-R., Rampino, M. R., Severi, M., Steffensen, J. P., Traversi, R. and Udisti, R. (2005). "Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core." Journal of Geophysical Research **110**(D06114), doi:10.1029/2004JD005259).
- Chappellaz, J. (2007). Ice core method: Methane studies. Encyclopedia of quaternary sciences. Elsevier: 1199-1207.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.-M., Schwander, J., Raynaud, D. and Stauffer, B. (1997). "Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene." Journal of Geophysical Research **102**(D13): 15987-15997.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Schwander, J. and Stauffer, B. (1993). "Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8kyr BP." Nature **366**: 443-445.
- Chappellaz, J. (1990). Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace antarctique. Spécialité Mécanique. Grenoble, Thèse de l'Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble: 200.
- Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S. and Lorius, C. (1990). "Ice core record of atmospheric methane over the past 160,000 years." Nature **345**(6271): 127-131.
- Cheng, H., Fleitmann, D., Edwards, L. R., Wang, X. F., Dykoski, C. A., Auler, A. S., Mangini, A., Wang, Y. J., Kong, X., Burns, S. J. and Matter, A. (2006). Timing of the 8.2 cooling event inferred from d18O records of three stalagmites from Brazil, China and Oman. European Geosciences Union, Vienna, Copernicus.
- Christensen, T. R., Ekberg, A., Ström, L., Mastepanov, M., Panikov, N., Öquist, M., Svensson, B. H., Nykänen, H., Martikainen, P. J. and Oskarsson, H. (2003). "Factors controlling large scale variations in methane emissions from wetlands." Geophysical Research Letters **30**.

- Clarke, G. K. C., Leverington, D. W., Teller, J. T. and Dyke, A. S. (2004). "Paleohydraulics of the last outburst flood from glacial Lake Agassiz and the 8200 BP cold event." Quaternary Science reviews **23**: 389-407.
- Clarke, G. K. C., Leverington, D. W., Teller, J. T. and Dyke, A. S. (2003). "Superlakes, megafloods and abrupt climate change." Science **301**(Perspectives, Paleoclimate).
- Colbeck, S. C. (1989). "Air movement in snow due to windpumping." Journal of Glaciology **35**: 209-213.
- Connolley, W. M. (1996). "The Antarctic temperature inversion." International Journal of Climatology **16**: 1333-1342.
- Conrad, R. and Rasmussen, R. A. (1989). Measurement and Research Techniques. Atmospheric methane: Sources, sinks and role in Global Change. M. A. K. Khalil. Berlin Heidelberg, Springer Verlag. **13**: 7-37.
- Craig, H., Horibe, Y. and Sowers, T. (1988). "Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps." Science **242**: 1675-1678.
- Cremer, H., Heiri, O., Wagner, B. and Wagner-Cremer, F. (2007). "Abrupt climate warming in East Antarctica during the early Holocene." Quaternary Science reviews **26**: 2012-2018.
- Crutzen, P. J. (1995). "On the role of ozone in atmospheric chemistry." Royal Society of Chemistry Special Publication(170): 3-22.
- Crutzen, P. J. (1995a). Ozone in the troposphere. Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere. H. B. Singh. New York, Van Nostrand Reinhold: 349-393.
- Cruz, F. W. J., Burns, S. J., Karmann, I., Sharp, W. D., Vuille, M., Cardoso, A. O., Ferrari, J. A., Silva Dias, P. L. and Viana, O. J. (2005). "Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116000 years in subtropical Brazil." Nature **434**: 63-65.
- Cuffey, K. M., Clow, G. D., Alley, R. B., Stuiver, M., Waddington, E. D. and Saltus, R. W. (1995). "Large Arctic temperature change at the Winconsin-Holocene glacial transition." Science **270**: 455-458.
- Cuffey, K. M., Alley, R. B., Grootes, P., Bolzan, J. M. and Anandakrishnan, S. (1994). "Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ isotopic paleothermometer for central Greenland using borehole temperatures." Journal of Glaciology **40**(135): 341-349.

D

- Dahl-Jensen, D., Mosegaard, K., Gundestrup, N., Clow, G. D., Johnsen, S. J., Hansen, A. W. and Balling, N. (1998). "Past temperatures directly from the Greenland ice sheet." Nature **282**: 268-271.
- Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J. and Raynaud, D. (2000). "Changes in the atmospheric CH_4 gradient between Greenland and Antarctica during the last glacial and the transition to the Holocene." Geophysical Research Letters **27**(7): 1005-1008.
- Dalrymple, C., Lettau, H. H. and Wollaston, S. H. (1966). South Pole micrometeorology program: data analysis. Studies in Antarctic Meteorology Antarctic Research Series. Agu. Washington D.C. **9**: 13-57.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausens, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Hvidberg, C. S., Steffensen, J. P., Sveinbjörnsdottir, A. E., Jouzel, J. and Bond, G. (1993). "Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record." Nature **364**: 218-220.

- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Moeller, J. and Langway, C. (1969). "One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet." Science **166**(3903): 377-381.
- Dansgaard, W. (1964). "Stable isotopes in precipitation." Tellus **16**: 436-468.
- De Garidel-Thoron, T., Beaufort, L., Bassinot, F. and Henry, P. (2004). "Evidence for large methane releases to the atmosphere from deep-sea gas hydrate-dissociation during the last glacial episode." PNAS **101**(25): 9187-9192.
- Delaygue, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Koster, R. D. and Bard, E. (2000). "Validity of the isotopic thermometer in central Antarctica: limited impact of glacial precipitation seasonality and moisture origin." Geophysical Research Letters **27**(17): 2677-2680.
- Delmonte, B., Basile, I., Petit, J.-R., Maggi, V., Revel-Rolland, M., Michard, A., Jagoutz, E. and Grousset, F. E. (2004). "Comparing the Epica and Vostok dust records during the last 220000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods." Earth Science Reviews **66**: 63-87.
- Delmonte, B. (2003). Quaternary variations and origin of continental dust in East Antarctica. Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'environnement, Grenoble Dipartimento di Scienze Ambientali, Milano. Siena, Grenoble, Milano, Università degli Studi di Siena, Dipartimento di Scienze della Terra, Scienze Polari Università Joseph Fourier-Grenoble I, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Dipartimento di Scienze Ambientali, Milano, Italia.
- Delmas, R. J. (1993). "A natural artefact in Greenland ice-core CO₂ measurements." Tellus **45B**: 391-396.
- Delmotte, M., Chappellaz, J., Brook, E. J., Yiou, P., Barnola, J.-M., Goujon, C., Raynaud, D. and Lipenkov, V. I. (2004). "Atmospheric methane during the last four glacial-interglacial cycles: Rapid changes and their link with Antarctic temperature." Journal of Geophysical Research **109**.
- Delmotte, M., Raynaud, D., Morgan, V. and Jouzel, J. (1999). "Climatic and glaciological information inferred from air content measurements of a Law Dome (East Antarctica) ice core." Journal of Glaciology **45**: 255-263.
- Ding, W., Cai, Z. and Wang, D. (2004). "Preliminary budget of methane emissions from natural wetlands in China." Atmospheric Environment **38**: 751-759.
- Dlugokencky, E. J., K. A. Masarie, et al. (1998). "Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden." Nature **393**: 447-450.
- Dlugokencky, E. J., Steele, L. P., Lang, P. M. and Masarie, K. A. (1994). "The growth rate and distribution of atmospheric methane." Journal of Geophysical Research **99**(D8): 17021-17043.
- Dreyfus, G., Parrenin, F., Lemieux, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U. and Leuenberger, M. (2007). "Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen measurements." Climate of the Past **3**: 83-93.
- 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, Rapport de Master 2.
- Dueck, T. A., De Visser, R., Poorter, H., Persijn, S., Gorissen, A., De Visser, W., Schapendonk, A., Verhagen, J., Snel, J., Harren, F. J. M., Ngai, A. K. Y., Verstappen, F., Bouwmeester, H., Voeselek, L. A. C. J. and Van Der Werf, A. (2007). "No evidence for substantial aerobic methane emission by terrestrial plants; a ¹³C-labelling approach." New Phytologist(doi:10.1111/j.1469-8137.2007.02103x).
- Durand, G., Gillet-Chaulet, F., Svensson, A., Gagliardini, O., Kipfstuhl, J., Meysonnier, J., Parrenin, F., Duval, P. and Dahl-Jensen, D. (2007). "Change of the ice rheology with

climatic transitions - implication on ice flow modelling and dating of the EPICA Dome C core." Climate of the past **2**: 1187-1219.

E

- Eisen, O., Rack, W., Nixdorf, U. and Whilhelms, F. (2005). "Characteristics of accumulation around the EPICA deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica." Annals of Glaciology **41**: 41-46.
- Ellison, C. R. W., Chapman, M. and Hall, I. R. (2006). "Surface and deep ocean interactions during the cold climate event 8200 years ago." Science **312**: 1929-1932.
- Epica, C. M. (2004). "Eight glacial cycles from an Antarctic ice core." Nature **429**: 623-628.
- Epica, C. M. (2006). "One-to-one interhemispheric coupling of polar climate variability during the last glacial." Nature **444**(doi:10.1038/nature05301): 195-198.
- Etheridge, D. M., Pearman, G. I. and Fraser, P. J. (1992). "Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core." Tellus **44B**: 282-294.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Francey, R. J. and Langenfelds, R. L. (1998). "Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability." Journal of Geophysical Research **103**(D13): 15979-15994.

F

- Ferreti, D. F., Miller, J. B., White, J. W. C., Etheridge, D. M., Lassey, K. R., Lowe, D. C., Mac Farling Meure, C. M., Dreier, M. F., Trudinger, C. M., Van Ommen, T. D. and Langenfelds, R. L. (2005). "Unexpected changes to the global methane budget over the past 2000 years." Science **309**: 1714-1718.
- Finkel, R. C. and Nishiizumi, K. (1997). "Beryllium 10 concentrations in the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core from 3-40ka." Journal of Geophysical Research **102**(C12): 26699-26706.
- Fischer, H., Behrens, M., Bock, M., Richter, U., Schmitt, J., Loulergue, L., Chappellaz, J., Spahni, R., Blunier, T., Leuenberger, M. and Stocker, T. F. (2008). "Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination." Nature **452**: 864-867.
- Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastroianni, D. and Deck, B. L. (1999). "Ice core records of atmospheric CO₂ around the last three glacial terminations." Science **283**: 1712-1714.
- Floch, G. (2002). Etude de l'évolution du méthane et de l'oxyde nitreux dans les glaces de l'Antarctique et du Groenland durant le stade marin 4. Grenoble, Stage de DEA, LGGE.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T. F. and Dahl-Jensen, D. (2004). "N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: insight into global processes." Global Biogeochemical Cycles **16**.
- Flückiger, J., Monnin, E., Stauffer, B., Schwander, J., Stocker, T. F., Chappellaz, J., Raynaud, D. and Barnola, J.-M. (2002). "High resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂." Global Biogeochemical Cycles **16** (1)(doi: 10.1029/2001GB001417): 1010.
- Frankenberg, C., Meirink, J. F., Bergamaschi, P., Goede, A., Heimann, M., Körner, S., Platt, U., Van Weele, M. and Wagner, T. (2006). "Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: Analysis of the years 2003 and 2004." Journal of Geophysical Research **111**(D07303, doi: 10.1029/2005JD006235).

- Frankenberg, C., Meirink, J. F., M., W. V., Platt, U. and Wagner, T. (2005). "Assessing methane emissions from global space-borne observations." Science **308**: 1010-1014.
- Fung, I. Y., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L. P. and Fraser, P. J. (1991). "Three-Dimensional Model synthesis of the Global Methane cycle." Journal of Geophysical Research **96**(D7): 13033-13065.
- Fuhrer, K., Neftel, A., Anklin, M. and Maggi, V. (1993). "Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, central Greenland." Atmospheric Environment **27A**(Part A: General Topics): 1873-1880.

G

- Ganopolski, A. and Rahmstorf, S. (2001). "Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model." Nature **409**: 153.
- Gasse, F. (2000). "Hydrological changes in the African tropics since the last glacial maximum." Quaternary Science reviews **19**: 189-211.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J. and Van Exter, S. (2003). "Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data." Nature **421**: 833-837.
- Gerard, G. and Chanton, J. P. (1993). "Quantification of methane oxidation in the rhizosphere of emergent aquatic macrophytes: Defining upper limits." Biogeochemistry **23**: 79-97.
- Goujon, C., Barnola, J.-M. and Ritz, C. (2003). "Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites." Journal of Geophysical Research **108**.
- Grafenstein Von, U., Erlenkeuser, H., Müller, J., Jouzel, J. and Johnsen, S. J. (1998). "The cold event 8200 years ago documented in oxygen isotope records of precipitation in Europe and Greenland." Climate Dynamics **14**: 73-81.
- Grousset, F. E., Biscaye, P. E., Revel, M., Petit, J.-R., Kennet, J. P., Joussaume, S. and Jouzel, J. (1992). "Antarctic (Dome C) ice core dust at 18kyr BP, Isotopic constraints on origins." Earth and Planetary Science Letters **111**(1): 175-182.
- Grootes, P., Stuiver, M., White, J. W. C., Johnsen, S. J. and Jouzel, J. (1993). "Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores." Nature **366**: 552-555.
- Guillou, H., Singer, B. S., Laj, C., Kissel, C., Scaillet, S. and Jicha, B. R. (2004). "On the age of the Laschamp geomagnetic excursion." Earth and Planetary Science Letters **227**: 331-343.
- Gupta, A. K., Anderson, D. M. and Overpeck, J. (2003). "Abrupt changes in the Asian southwest monsoon during the Holocene and their links to the North Atlantic Ocean." Nature **421**: 354-357.
- Gupta, P. K., Krishna Prasad, V., Sharma, C., Sarkar, A. K., Kant, Y., Badarinath, K. V. S. and Mitra, A. P. (2001). "CH₄ emissions from biomass burning of shifting cultivation areas of tropical deciduous forests-experimental results from ground-based measurements." Chemosphere-Global Change Science **3**: 133-143.

H

- Hagelberg, T. K., Bond, G. and Demenocal, P. B. (1994). "Milankovitch band forcing of sub-Milankovitch climate variability during the Pleistocene." Paleoceanography **9**(4): 545-558.

- Hammer, C., Clausen, H. B. and Tauber, H. (1986). "Pleistocene/Holocene boundary applied to the calibration of the ^{14}C time scale." Radiocarbon **28**: 284-291.
- Happell, J. D., Chanton, J. P., Whiting, G. J. and Showers, W. (1993). "Stable isotopes as tracers of methane dynamics in Everglades marshes with and without active population of methane oxidizing bacteria." Journal of Geophysical Research **98**: 14771-14782.
- Haug, G. H., Hughen, K. A., Peterson, L. C., Sigman, D. M. and Röhl, U. (2001). "Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene." Science **293**: 1304-1308.
- Haug, G. H. and Tiedemann, R. (1998). "Effect of the formation of the Isthmus of Panama on Atlantic Ocean thermohaline circulation." Nature **393**(6686): 673-676.
- Herron, M. and Langway, C. (1980). "Firn densification: an empirical model." Journal of Glaciology **25**: 373-385.
- Hein, R., Crutzen, P. J. and Heimann, M. (1997). "An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle." Global Biogeochemical Cycles **11**(1): 43-76.
- Heinrich, H. (1988). "Origin and consequences of cyclic ice-rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years." Quaternary Research **29**: 142-152.
- Hill, T. M., Kennet, J. P., Valentine, D. L., Yang, A., Reddy, C. M., Nelson, R. K., Behl, R. J., Robert, C. and Beaufort, L. (2006). "Climatically driven emissions of hydrocarbons from marine sediments during deglaciation." PNAS **103**: 13570-13574.
- Hofstede, C. M., Van De Wal, R. S. W., Kaspers, K. A., Van Den Broeke, M. R., Karlöf, L., Winther, J.-G., Isaksson, E., Lappégard, G., Mulvaney, R., Oerter, H. and Whilhelms, F. (2004). "Firn accumulation records for the past 1000 years on the basis of dielectric profiling of six cores from Dronning Maud Land, Antarctica." Journal of Glaciology **169**.
- Houweling, S., Röckmann T., Aben I., Keppler F., Krol M., Meirink J. F., Dlugokencky E. J., Frankenberg C. (2006). "Atmospheric constraints on global emissions of methane from plants." Geophys. Res. Lett., **33**, L15821, doi:10.1029/2006GL026162.
- Houweling, S., Dentener, F. and Lelieveld, J. (2000). "Simulation of preindustrial atmospheric methane to constrain the global source strength of natural wetlands." Journal of Geophysical Research **105**(D13): 17243-17255.
- Houweling, S., Kaminski, M., Dentener, F., Lelieveld, J. and Heimann, M. (1999). "Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model." Journal of Geophysical Research **104**(D21): 26137-26160.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T. F., Johnsen, S., Landais, A. and Jouzel, J. (2006). "Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH_4 ." Earth and Planetary Science Letters **243**: 504-519.
- Hutterli, M. A., McConnell, J. R., Bales, R. C. and Stewart, R., W. (2003). "Sensitivity of hydrogen peroxide (H_2O_2) and formaldehyde (HCHO) preservation in snow to changing environmental conditions: implications for ice core records." Journal of Geophysical Research **108**(D1, doi:10.1029/2002JD002528): 4023.
- Hutterli, M. A., McConnell, J. R., Chen, G., Bales, R. C., Douglas, D. D. and Lenschow, D. H. (2004). "Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole." Atmospheric Environment **38**: 5439-5450.
- Huybers, P. and Wunsch, C. (2005). "Obliquity pacing of the late Pleistocene glacial terminations." Nature **434**: 491-494.

Hvidberg, C. S., Steffensen, J. P., Clausen, H. B., Shoji, H. and Kipfstuhl, J. (2002). "The NorthGRIP ice-core logging procedure: description and evaluation." Annals of Glaciology **35**: 5-10.

I

- Ikeda, T., Fukumizu, K., Kawamura, K., Aoki, S., Nakazawa, T. and Hondoh, T. (2005). "Effects of molecular diffusion on trapped gas composition in polar ice cores." Earth and Planetary Science Letters **229**: 183-192.
- Ikeda, T., Fukazawa, H., Mae, S., Pepin, L., Duval, P., Champagnon, B., Lipenkov, V. I. and Hondoh, T. (1999). "Extreme fractionation of gases caused by formation of clathrate hydrates in Vostok Antarctic ice." Geophysical Research Letters **26**(1): 91-94.
- Indermühle, A., Monnin, E., Stauffer, B., Stocker, T. F. and Wahlen, M. (2000). "Atmospheric CO₂ concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica." Geophysical Research Letters **27**(5): 735-738.
- IPCC (2007). "Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers." Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Izett, G. A. and Obradovich, J. D. (1994). "⁴⁰Ar/³⁹Ar age constraints for the Jaramillo Normal Subchron and the Matuyama-Brunhes geomagnetic boundary." Journal of Geophysical Research **99**(B2): 2925-2934.

J

- Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J. P., Clausen, H. B., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjörnsdóttir, A. E. and White, J. W. C. (2001). "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**(4): 299-307.
- Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W. and Gundestrup, N. (1995). "Greenland temperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles." Tellus **47B**(5): 624-629.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dansgaard, W., Fuhrert, K., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B. and Steffensen, J. P. (1992). "Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core." Nature **359**: 311-313.
- Johnsen, S. J., Dansgaard, W. and White, J. W. C. (1989). "The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions." Tellus **41B**(4)(Series B, Chemical and Physical Meteorology): 452-468.
- Johnson, D. E., Jonhson, K. A., Ward, G. M. and Branine, M. E. (2000). Ruminants and Other animals. Atmospheric Methane. M. A. K. Khalil. Heidelberg, Springer Verlag: 112-133.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Gallet, J.-C., Hoffmann, G., Nouet, J., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Fischer, H., Johnsen, S. J., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G. M., Raynaud, D., Schwander, J., Spahni, R., Souchez, R., Selmo, E., Schilt, A., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stauffer, B., Stocker, T. F., Tison, J.-L., Werner, M. and Wolff, E. (2007). "Orbital and millennial antarctic climate variability over the past 800000 years." Science **317**(doi: 10.1126/science.11401038): 793-796.

- Jouzel, J., Vimeux, F., Caillon, N., Delaygue, G., Hoffmann, G., Masson-Delmotte, V. and Parrenin, F. (2003). "Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores." Journal of Geophysical Research **108**(D12).
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Falourd, S., Stievenard, M., Stenni, B., Longinelli, A., Johnsen, S. J., Steffensen, J. P., Petit, J.-R., Schwander, J., Souchez, R. and Barkov, N. I. (2001). "A new 27 ky high resolution East Antarctic climate record." Geophysical Research Letters **28**: 3199-3202.
- Jouzel, J., Vaikmae, R., Petit, J.-R., Martin, L., Duclos, Y., Stievenard, M., Lorius, C., Toots, M., Melieres, M. A., Burckle, L. H., Barkov, N. I. and Kotkyakov, V. M. (1995). "The two-step shape and timing of the last deglaciation in Antarctica." Climate Dynamics **11**: 151-161.
- Jouzel, J. (1994). "Ice cores north and south." Nature **372**.
- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J.-R., Genthon, C., Barkov, N. I., Kotlyakov, V. M. and Petrov, V. M. (1987). "Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years)." Nature **329**: 403-408.
- Jouzel, J. (1986). Isotopes in cloud physics: multisteps and multistages processes. Handbook of Environmental Isotopes Geochemistry. Elsevier. **2; the terrestrial environment**.
- Judd, A. G. (2000). Geological sources of methane. Atmospheric methane. M. A. K. Khalil. Heidelberg, Springer Verlag: 280-303.

K

- Kaplan, J. O., Folberth, G. and Hauglustaine, D. A. (2006). "Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and Holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations." Global Biogeochemical Cycles **20**(GB2016, doi:10.1029/2005GB002590).
- Kaplan, J. O. (2002). "Wetlands at the last glacial maximum: distribution and methane emissions." Geophysical Research Letters **29-6**(10.1029/2001GLO13366).
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L. E., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J. P., Hutterli, M. A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M., E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2007). "Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360000 years." Nature **448**(7156): 912-916.
- Kawamura, K., Severinghaus, J. P., Ishidoya, S., Sugawara, S., Hashida, G., Motoyama, H., Fujii, Y., Aoki, S. and Nakazawa, T. (2006). "Convective mixing of air in firn at four polar sites." Earth and Planetary Science Letters **244**: 672-682.
- Kawamura, K. and Severinghaus, J. P. (2005). "High-precision measurement of Kr-86/(82) Kr and Xe-136/Xe-129 in air to study convective mixing in polar firn." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(18): A309-309.
- Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2003). "Atmospheric CO₂ variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique." Tellus **55B**(2)(Series B): 126-137.
- Kawamura, K. (2000). Variations of atmospheric components over the past 340000 years from Dome Fuji deep ice core, Antarctica. Ph.D. thesis. Tohoku, Tohoku: 212 pp.
- Kennet, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L. and Behl, R. J. (2000). "Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during quaternary interstadials." Science **288**.
- Keppler, F., Hamilton, J. T. G., Brass, M. and Röckmann, T. (2006). "Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions." Nature **439**(doi:10.1038/nature04420): 187-191.

- Khalil, M. A. K. (2000). Atmospheric Methane: an Introduction. Atmospheric Methane. M. A. K. Khalil. Heidelberg, Springer: 1-8.
- Klitgaard-Kristensen, D., Sejrup, H. P. and Haflidason, H. (2001). "The last 18kyr fluctuations in Norwegian Sea surface conditions and implications for the magnitude of climatic change: evidence from the North Sea." Paleoceanography **16**: 455-467.
- Knutti, R., Flückiger, J., Stocker, T. F. and Timmermann, A. (2004). "Strong hemispheric coupling of glacial climate through freshwater discharge and ocean circulation." Nature **430**: 851-857.
- Kobashi, T., Severinghaus, J. P., Brook, E. J., Barnola, J.-M. and Grachev, A. (2007). "Precise timing and characterization of abrupt climate change 8,200 years ago from air trapped in polar ice." Quaternary Science reviews **26**: 1212-1222.
- Köhler, P., Fischer, H., Munhoven, G. and Zeebe, R. E. (2005). "Quantitative interpretation of atmospheric carbon records over the last glacial termination." Global Biogeochemical Cycles **19**(GB4020, doi:10.1029/2004GB002345).
- Krinner, G. (1997). Simulations du climat des calottes de glace. Thèse au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier.

L

- Labeyrie, L. (2000). "Glacial Climate Instability." Science **290**(5498, DOI: 10.1126/science.290.5498.1905): 1905.
- Lambeck, K. and J. Chappell (2001). "Sea level change through the last glacial cycle." Science **292**: 679-686.
- Lambert, G., Chappellaz, J., Foucher, J.-P. and Ramstein, G. (2006). Le méthane et le destin de la Terre; Les hydrates de méthane: rêve ou cauchemar. Les Ulis, EDP Sciences.
- Landais, A., Barnola, J.-M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T. D., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D. M. and Morgan, V. (2006). "Firm-air d¹⁵N in modern polar sites and glacial–interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica?" Quaternary Science reviews **25**: 49-62.
- Landais, A., Caillon, N., Goujon, C., Grachev, A. M., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V. and Leuenberger, M. (2004). "Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements." Earth and Planetary Science Letters **225**: 221-232.
- Landais, A. (2004). Variabilité climatique rapide en atlantique Nord: l'apport des isotopes de l'air piégé dans la glace du Groenland. Thèse au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement. Paris, Université de Paris 6, Spécialité Océanologie, Météorologie et Environnement.
- Landais, A., Chappellaz, J., Delmotte, M., Jouzel, J., Blunier, T., Bourg, C., Caillon, N., Cherrier, S., Malaizé, B., Masson-Delmotte, V., Raynaud, D., Schwander, J. and Steffensen, J. P. (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." Journal of Geophysical Research **108**(D18): 4563.
- Landwehr, J. M. and Winograd, I. J. (2001). "Dating the Vostok ice core record by importing the Devils Hole chronology." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31853-31861.
- Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Pak, B. C., Steele, L. P., Lloyd, J., Trudinger, C. and Allison, C. E. (2002). "Interannual growth rate variations of atmospheric CO₂ and its

- dC-13, H-2, CH₄, and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning." Global Biogeochemical Cycles **16**(3, doi:10.1029/2001GB001466): 21/1-21/22.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M. and Levrard, M. (2004). "A long term numerical solution for the insolation quantities of the Earth." Astronomy and Astrophysics **428**(DOI: 10.1051/0004-6361:20041335): 261-285.
- Legrande, A. N., Schmidt, G. A., Shindell, D. T., Field, D. T., Miller, C. V., Koch, R. L., Faluvegi, D. M. and Hoffmann, G. (2006). "Consistent simulations of multiple proxy responses to an abrupt climate change event." Proceedings of the National Academy of Sciences **103**: 837-842.
- Lelieveld, J. (2006). "A nasty surprise in the greenhouse." Nature **443**.
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J. and Dentener, F. (1998). "Changing concentration, lifetime and climatic forcing of atmospheric methane." Tellus **50B**: 128-150.
- Leuenberger, M. and Lang, P. M. (2002). Thermal diffusion: an important aspect in studies of static air columns such as firn air, sand dunes and soil air. Isotope Hydrology Section. I. A. E. Agency. Vienna. **Phase II**.
- Leuenberger, M., Lang, P. M. and Schwander, J. (1999). "Delta ¹⁵N 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." Journal of Geophysical Research **104**(D18): 22163-22170.
- Leuschner, D. C. and Sirocko, F. (2003). "Orbital insolation forcing of the Indian Monsoon, a motor for global climate change." Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology **197**: 83-95.
- Leuschner, D. C. and Sirocko, F. (2000). "The low latitude monsoon climate during DO cycles and Heinrich Events." Quaternary Science reviews **19**: 243-254.
- Levine, J. S., Cofer, W. R. and Pinto, J. (2000). Biomass burning. Atmospheric Methane. M. A. K. Khalil. Heidelberg, Springer Verlag.
- Lipenkov, V. Y., Salamatin, A. N. and Duval, P. (1997). "Bubbly-ice densification in ice sheets; II. Applications." Journal of Glaciology **43**: 397-407.
- Lipenkov, V. Y. (1989). "Formation and decomposition of air hydrates in glacier ice." Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy **65**: 49-58.
- Lisiecki, L. E. and Raymo, M., E. (2007). "Plio-Pleistocene climate evolution; trends and transition in glacial cycle dynamics." Quaternary Science reviews **26**: 56-69.
- Lisiecki, L. E. and Raymo, M., E. (2005). "A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic d¹⁸O records." Paleoceanography **20**(PA1003).
- Lobert, J. M., Scharffe, D. H., Hao, W. M., Kuhlbusch, T. A., Seuwen, R., Warneck, P. and Crutzen, P. J. (1991). Experimental evaluation of biomass burning emissions: nitrogen and carbon containing compounds. Global Biomass burning: Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications. J. S. Levine. Cambridge, Massachusetts, The MIT Press: 41-46.
- Lorius, C. and Merlivat, L. (1977). Distribution of mean surface stable isotope values in east Antarctica. Observed changes with depth in a coastal area. Isotopes and impurities in snow and ice. Proceedings of the grenoble symposium aug./sep. 1975. I. Publication. Vienna. **118**.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J.-M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G. M. and Chappellaz, J. (2007). "New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0-50 kyr." Climate of the past **3**: 527-540.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F. and Chappellaz, J. "Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years." Nature, **453**: 383-386.

- Loutre, M.-F., Paillard, D., Vimeux, F. and Cortijo, E. (2004). "Does mean annual insolation have the potential to change the climate ?" Earth and Planetary Science Letters **221**(1-4): 1-14.
- Lüthi, D., Lefloch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T. F. (2008). "High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present." Nature, **453**: 379-382.

M

- Macayeal, D. R. (1993). "Binge/Purge oscillations of the Laurentide ice sheet as a cause of the North Atlantic's Heinrich events." Paleoceanography **8**: 775-784.
- Masson-Delmotte, V., Landais, A., Stievenard, M., Cattani, O., Falourd, S., Jouzel, J., Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Sveinbjörnsdottir, A. E., White, J. W. C., Popp, T. and Fischer, H. (2005). "Holocene climatic changes in Greenland: different deuterium excess signals at Greenland Ice Core Project (GRIP) and NorthGRIP." Journal of Geophysical Research **110**(D14102).
- Masson-Delmotte, V., Delmotte, M., Morgan, V., Etheridge, D. M., Van Ommen, T. D., Tartarin, S. and Hoffmann, G. (2003). "Recent southern Indian Ocean climate variability inferred from a Law Dome ice core: new insights for the interpretation of coastal Antarctic isotopes records." Climate Dynamics **21**(2): 153-166.
- Masson-Delmotte, V., Vimeux, F., Jouzel, J., Morgan, V., Delmotte, M., Ciais, P., Hammer, C. U., Johnsen, S. J., Lipenkov, V. Y., Mosley-Thompson, E., Petit, J.-R., Steig, E. J., Stievenard, M. and Vaikmae, R. (2000). "Holocene climate variability in Antarctica based on 11 ice-core isotopic records." Quaternary Research **54**: 348-358.
- Marchal, O. and Chappellaz, J. (2004). "Sur les variations préindustrielles du CO₂ et du CH₄ atmosphérique." Geophysique externe, climat et environnement **336**: 691-699.
- Martinerie, P., Lipenkov, V. Y., Raynaud, D., Chappellaz, J., Barkov, N. I. and Lorius, C. (1994). "Air content paleo record in the Vostok ice core (Antarctica): a mixed record of climatic and glaciological parameters." Journal of Geophysical Research **99**: 10565-10576.
- Martinerie, P., Raynaud, D., Etheridge, D. M., Barnola, J.-M. and Mazaudier, D. (1992). "Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice." Earth and Planetary Science Letters **112**: 1-13.
- Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C. and Shackleton, N. J. (1987). "Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high resolution 0 to 300'000 year chronostratigraphy." Quaternary Research **27**(1): 1-29.
- Matthews, E. (2000). Wetlands. Atmospheric methane. M. A. K. Khalil. Heidelberg, Springer Verlag.
- Matthews, E. and Fung, I. Y. (1987). "Methane emissions from natural wetlands: Global distribution, area, and environmental characteristics of sources." Global Biogeochemical Cycles **1**: 61-68.
- Mcintosh, W. C. and Dunbar, N. (2004). High precision 40Ar/39Ar dating of a 10 ka to 492 ka sequence of englacial tephra layers at Mt Moulton, Antarctica. IAVCEI, Pucon, Chile.
- Milankovitch, M. K. (1941). "Kanon der erdberstrahlung und seine anwendung auf daseiszeiten problem." Serb. Acad. Beorg. Spec. Publ. **132**.
- Milkov, A. V. (2005). "Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings." Org. Geochem. **36**: 681-702.

- Mix, A. C., Le, J. and Shackleton, N. J. (1995). "Benthic foraminiferal stable isotope stratigraphy of site 846: 0-1.8 Ma." Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific results (Proc. Ocean Drill. Program Sci. results) **138**.
- Monnin, E., Steig, E. J., Siegenthaler, U., Kawamura, K., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Morse, D. L., Barnola, J.-M., Bellier, B., Raynaud, D. and Fischer, H. (2004). "Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene, through synchronization of CO₂ in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores." Earth and Planetary Science Letters **224**: 45-54.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D. and Barnola, J.-M. (2001). "Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination." Science **291**: 112-114.
- Morgan, V., Delmotte, M., Van Ommen, T. D., Jouzel, J., Chappellaz, J., Woon, S., Masson-Delmotte, V. and Raynaud, D. (2002). "Relative timing of deglacial climate events in Antarctica and Greenland." Science **297**: 1862-1865.
- Morgan, V., Wookey, C. W., Li, J.-J., Van Ommen, T. D., Skinner, W. and Fitzpatrick, M. F. (1997). "Site information and initial results from deep ice drilling on Law Dome, Antarctica." Journal of Glaciology **43**(143): 3-10.
- Morgan, V., Goodwin, I. D., Etheridge, D. M. and Wookey, C. W. (1991). "Evidence from Antarctic ice cores for recent increases in snow accumulation." Nature **354**: 58-60.
- Morrill, C., Overpeck, J. T. and Cole, J. E. (2003). "A synthesis of abrupt changes in the Asian summer monsoon since the last deglaciation." The Holocene **13**: 465-476.
- Mulvaney, R., Oerter, H., Peel, D. A., Graf, W., Arrowsmith, C., Pasteur, C. E., Knight, B., Littot, G. C. and Miners, W. D. (2002). "1000 year ice-core records from Berkner Island." Annals of Glaciology **35**.
- Muscheler, R., Beer, J. and Vonmoos, M. (2004). "Causes and timing of the 8200 yr BP event inferred from the comparison of the GRIP 10Be and the tree ring d10C record." Quaternary Science reviews **23**: 2101-2111.

N

- Narcisi, B., Petit, J.-R., Delmonte, B., Basile, I. and Maggi, V. (2005). "Characteristics and sources of tephra layers in the EPICA Dome C ice record (East Antarctica): Implications for past atmospheric circulation and ice core stratigraphic correlations." Earth and Planetary Science Letters **239**: 253-265.
- Neftel, A., Oeschger, H., Staffelbach, T. and Stauffer, B. (1988). "CO₂ record in the Byrd ice core 50000-5000 years BP." Nature **331**: 609-611.
- North Greenland, C. M. (2004). "High resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period." Nature **2805**: 1-5.

O

- Oppo, D. W., Mcmanus, J. F. and Cullen, J. L. (2003). "Palaeo-oceanography: deepwater variability in the Holocene epoch." Nature **422**: 277-278.

P

- Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P. (1996). "Macintosh program performs time-series analysis." EOS Trans. AGU **77**: 379.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux, B., Loulergue, L., Masson-

- Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G. M., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C. and Wolff, E. (2007). "The EDC3 age scale for the EPICA Dome C ice core." Climate of the past discussion **3**: 575-606.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, M., Wolff, E. and Yoshida, N. (2007a). "Ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica." Climate of the past discussion **3**: 19-61.
- Parrenin, F., Jouzel, J., Waelbroeck, C., Ritz, C. and Barnola, J.-M. (2001). "Dating the Vostok ice core by an inverse method." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31837-31851.
- Partin, J. W., Cobb, K. M., Adkins, J. F., Clark, B. and Fernandez, D. P. (2007). "Millennial-scale trends in west Pacific warm pool hydrology since the Last Glacial Maximum." Nature **449**(doi:10.1038/nature06164): 452-455.
- Peltier, W. R. (1998). "Postglacial variation in the level of the sea: implications for climate dynamics and solid-earth geophysics." Reviews of geophysics **36**: 603-689.
- Pépin, L., Raynaud, D., Barnola, J.-M. and Loutre, M.-F. (2001). "Hemispheric roles of climate forcings during glacial-interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31885-31892.
- Pépin, L. (2000). Variations de la teneur en CO₂ de l'atmosphère au cours des 4 derniers cycles glaciaire-interglaciaires, à partir de l'analyse de la carotte de Vostok (Antarctique). Implications sur l'évolution du climat et du cycle du carbone. Thèse au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Spécialité Géophysique, Géochimie, Géomécanique.
- Petit, J.-R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Masson-Delmotte, V., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. I., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999). "Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core, Antarctica." Nature **399**: 429-436.
- Pimienta, P. (1987). Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes; applications aux glaces des calottes polaires. Thèse au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Pinto, J. and Khalil, M. A. K. (1991). "The stability of tropospheric OH during ice ages, interglacial epochs and modern times." Tellus **43B**: 347-352.
- Prigent, C., Matthews, E., Aires, F. and Rossow, W. B. (2001). "Remote sensing of global wetland dynamics with multiple satellite data sets." Geophysical Research Letters **28**(24): 4631-4634.
- Prinn, R. G., Huang, J., Weiss, R. F., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Mcculloch, A., Harth, C., Salameh, P., O'doherty, S., Wang, R. H. J., Porter, L. and Miller, B. R. (2001). "Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades." Science **292**: 1882-1885.

R

- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Jouzel, J. and Stocker, T. F. (2007). "Direct North-South Synchronization of abrupt climate change record in ice cores using beryllium 10." Climate of the past discussion **3**: 755-769.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Cattani, O. and Jouzel, J. (2006). "¹⁰Be evidence for the Matuyama-Brunhes geomagnetic reversal in the EPICA Dome C ice core." Nature **444**(doi: 10.1038/nature 05266): 82-84.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F. and Jouzel, J. (2002). "Cosmogenic ¹⁰Be as a high-resolution correlation tool for climate records." Geochimica and cosmochimica acta Acta **66**(A623).
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Bourlès, D. L., Lorius, C., Jouzel, J. and Barkov, N. I. (1987). "Evidence for two intervals of enhanced ¹⁰Be deposition in Antarctic ice during the last glacial period." Nature **326**: 273-277.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A., Steffensen, J. P., Vinther, M., Clausens, H. B., Siggard-Andersen, M. L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fisher, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. and Ruth, U. (2006). "A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination." Journal of Geophysical Research **111**.
- Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K. and Hoyt, S. D. (1982). "Methane and carbon monoxide in snow." Journal of the Air Pollution Control Association **32**(2): 176-178.
- Ravishankara, A. R. (1988). "Kinetics of radical reactions in the atmospheric oxidation of methane." Annual Review of Physical Chemistry **39**: 367-394.
- Raynaud, D., Lipenkov, V. Y., Lemieux, B., Duval, P., Loutre, M.-F. and Lhomme, N. (2007). "The local insolation signature of air content in Antarctic ice. A new step toward an absolute dating of ice core records." Earth and Planetary Science Letters **261**: 337-349.
- Raynaud, D., Barnola, J.-M., Souchez, R., Lorrain, R., Petit, J.-R., Duval, P. and Lipenkov, V. Y. (2005). "CO₂ and Climate: the case of marine isotopic stage (MIS)11." Nature **436**: 39.
- Raynaud, D., Chappellaz, J., Ritz, C. and Martinerie, P. (1997). "Air content along the Greenland Ice Core Project core: A record of surface climatic parameters and elevation in central Greenland." Journal of Geophysical Research **102**(C12): 26607-26613.
- Raynaud, D. and Chappellaz, J. (1993). The record of atmospheric methane. Atmospheric Methane: sources, sinks and role in global change. M. A. K. Khalil. Berlin Heidelberg, NATO ASI Series. **13**: 38-61.
- Raynaud, D. and Delmas, R. J. (1977). "Composition des gaz contenus dans la glace polaire." Proceedings of the Grenoble Symposium: 377-381.
- Richardson, C., Aarholt, E., Hamran, S.-E., Holmlund, P. and Isaksson, E. (1997). "Spatial distribution of snow in western Dronning Maud Land, East Antarctica, mapped by a ground based snow radar." Journal of Geophysical Research **102**(B9): 20343-20353.
- Risebrobakken, B., Jansen, E., Andersson, C., Mjeldde, E. and Hevroy, K. (2003). "A high resolution study of Holocene paleoclimatic and paleoceanographic changes in the Nordic Seas." Paleoceanography **18**(doi: 10.1029/2002PA000764).
- Ritz, C. (1992). Un modèle thermo-mécanique d'évolution pour le bassin glaciaire antarctique Vostok-glacier Byrd: sensibilité aux valeurs des paramètres mal connus. Grenoble, Thèse de l'Université Joseph Fourier.
- Robinson, C., Raisbeck, G. M., Yiou, F., Lehman, B. and Laj, C. (1995). "The relationship between ¹⁰Be and geomagnetic field strength records in central North Atlantic sediments during the last 80 ka." Earth and Planetary Science Letters **136**: 551-557
- Rohling, E. J. and Pälike, H. (2005). "Centennial-scale climate cooling with a sudden cold event around 8200 years ago." Nature **434**: 975-980.

- Rommelaere, V. (1997). Trois problèmes inverses en glaciologie. Thèse au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier.
- Rossignol-Strick, M., Paterne, M., Bassinot, F., Emeis, K. C. and Delange, G. J. (1998). "An unusual mid-Pleistocene monsoon period over Africa and Asia." Nature **392**: 269-271.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., Bigler, M., Blunier, T., Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, J., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F. and Wolff, E. (2007). "EDML1: A chronology for the EDML ice core, Antarctica, over the last 150000 years." Climate of the past **3**: 475-484.

S

- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barnola, J.-M., Hori, J. M., Duval, P. and Hondoh, T. (2007). "Basic approaches to dry snow-firn densification modelling." Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy **101**(in press).
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y. and Hondoh, T. (2003). "Air-hydrate crystal growth in polar ice." Journal of Crystal Growth **247**: 412-426.
- Schaefer, H., Whiticar, M. J., Brook, E. J., Petrenko, V. V., Ferretti, D. F. and Severinghaus, J. P. (2006). "Ice record of $d^{13}C$ for Atmospheric CH_4 across the Younger Dryas-Preboreal Transition." Science **313**.
- Schoell, M. (1980). "The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins." Geochemica et Cosmochimica Acta **44**(5): 649-661.
- Schulz, K. G. and Zeebe, R. E. (2006). "Pleistocene glacial terminations triggered by synchronous changes in Southern and Northern Hemisphere insolation: the insolation canon hypothesis." Earth and Planetary Science Letters **249**: 326-336.
- Schwander, J., Jouzel, J., Hammer, C. U., Petit, J.-R., Udisti, R. and Wolff, E. (2001). "A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core." Geophysical Research Letters **28**(22): 4243-4246.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.-M., Blunier, T., Fuchs, A. and Malaizé, B. (1997). "Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change." Journal of Geophysical Research **102**(D16): 19483-19493.
- Schwander, J. (1996). Gas diffusion in firn. Chemical Exchange between the atmosphere and Polar Snow. N. A. Series. **Series I**: Global Environmental Change: 527-540.
- Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrié, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D. and Stauffer, B. (1993). "The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland." Journal of Geophysical Research **98**(D2): 2831-2838.
- Schwander, J. (1989). The transformation of Snow to Ice and the occlusion of gases. The environmental record in Glaciers and Ice Sheets. H. Oeschger and C. C. Langway, John Wiley & Sons Limited: 53-67.
- Sebacher, D. I., Harriss, R. C. and Bartlett, K. B. (1985). "Methane emissions to the atmosphere through aquatic plants." J. Environ. Qual. **14**(1): 40-46.
- Seppä, H., Cwymar, L. C. and Macdonald, G. M. (2003). "Post-glacial vegetation reconstruction and a possible 8200 cal yr BP event from the low arctic of continental Nunavut, Canada." Journal of Quaternary Science **18**: 621-629.
- Severi, M., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Traversi, R., Udisti, R., Ruth, U., Fischer, H., Huybrechts, P., Wolff, E., Parrenin, F., Kaufmann, P., Lambert, F. and Steffensen, J. P. (2007). "Synchronisation of the EDML and EDC ice cores for the last 52 kyr by volcanic signature matching." Climate of the past discussion **3**: 409-433.

- Severinghaus, J. P. and Battle, M. O. (2006). "Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations." Earth and Planetary Science Letters **244**: 474-500.
- Severinghaus, J. P., Kawamura, K. and Headly, M. (2006a). Evidence of deep air convection in firn at Vostok, Antarctica in the penultimate glacial maximum from precise measurements of Kr Isotopes. AGU, San Francisco.
- Severinghaus, J. P., Fahnestock, M., Albert, M., Scambos, T. and Shuman, C. A. (2004). Do deep convective zones exist in low accumulation firn ? EGU meeting, Vienna.
- Severinghaus, J. P., Grachev, A. and Battle, M. O. (2001). "Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients." Geochem. Geophys. Geosyst. **2**(2000GC000146).
- Severinghaus, J. P. and Brook, E. J. (1999). "Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice." Science **286**: 930-933.
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B. and Bender, M. L. (1998). "Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice." Nature **391**: 141-144.
- Shackleton, N. J. (2001). "Climate change across the Hemispheres." Science **291**: 58-59.
- Shackleton, N. J. (2000). "The 100,000 year ice age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide and orbital eccentricity." Science **289**: 1897-1902.
- Shindell D.T., Faluvegi, G., Bell, N., Schmidt, G.A. (2005). "An emissions-based view of climate forcing by methane and tropospheric ozone"
- Siegenthaler, U., Stocker, T. F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V. and Jouzel, J. (2005). "Stable carbon cycle-climate relationship during the late pleistocene." Science **310**: 1313-1317.
- Sigman, D. E. and Boyle, E. A. (2000). "Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide." Nature **407**: 859-961.
- Smith, L. C., Macdonald, G. J., Velichko, A. A., Beilman, D. W., Borisova, O. K., Frey, K. E., Kremenetski, K. V. and Sheng, Y. (2004). "Siberian peatlands: A net carbon sink and global methane source since the early Holocene." Science **303**: 353-356.
- Sowers, T. (2006). "Late Quaternary atmospheric CH₄ isotope record suggests marine clathrates are stable." Science **311**: 838-840.
- Sowers, T., Bernard, S., Aballain, O., Chappellaz, J., Barnola, J.-M. and Marik, T. (2005). "Records of the $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CH₄ over the last 2 centuries as recorded in Antarctic snow and ice." Global Biogeochemical Cycles **9**(doi:10.1029/2004GB002408).
- Sowers, T. (2001). "N₂O record spanning the penultimate deglaciation from the Vostok ice core." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31903-31914.
- Sowers, T., Brook, E. J., Etheridge, D. M., Blunier, T., Fuchs, A., Leuenberger, M., Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Wahlen, M., Deck, B. L. and Weyhenmeyer, C. (1997). "An interlaboratory comparison of techniques for extracting and analyzing trapped gases in ice cores." Journal of Geophysical Research **102**(C12): 26527-26538.
- Sowers, T., Bender, M. L., Labeyrie, L., Martinson, D., Jouzel, J., Raynaud, D., Pichon, J. J. and Korotkevich, Y. S. (1993). "A 135000 year Vostok-SPECMAP common temporal framework." Paleoceanography **8**(6): 737-766.
- Sowers, T., Bender, M. L., Raynaud, D. and Korotkevich, Y. S. (1992). " $\delta^{15}\text{N}$ of N₂ in air trapped in polar ice: a tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on ice age-gas age differences." Journal of Geophysical Research **97**(D14): 15683-15697.
- Sowers, T., Bender, M. L. and Raynaud, D. (1989). "Elemental and isotopic composition of occluded O₂ and N₂ in polar ice." Journal of Geophysical Research **94**: 5137-5150.

- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T. F., Loulergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V. and Jouzel, J. (2005). "Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores." Science **310**: 1317-1321.
- Spahni, R., Schwander, J., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J. and Raynaud, D. (2003). "The attenuation of fast atmospheric CH₄ variations recorded in polar ice cores." Geophysical Research Letters **30**(11).
- Spötl, C. and Mangini, A. (2002). "Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores." Earth and Planetary Science Letters **203**: 507-518.
- Spurk, M., Leuschner, H. H., Baillie, M. G. L., Briffa, K. R. and Friedrich, M. (2002). "Depositional frequency of German subfossil oaks: climatically and non climatically induced fluctuations in the Holocene." Holocene **12**: 707-715.
- Staffelbach, T., Neftel, A., Stauffer, B. and Jacob, D. (1991). "A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores." Nature **349**: 603-605.
- Staudacher, T. and Allegre, C. J. (1982). "Terrestrial xenology." Earth and Planetary Science Letters **60**: 389-406.
- Stauffer, B., Flückiger, J., Wolff, E. and Barnes, P. (2004). "The EPICA deep ice cores: first results and perspectives." Annals of Glaciology **39**: 93-101.
- Stauffer, B., Flückiger, J., Monnin, E., Schwander, J., Barnola, J.-M. and Chappellaz, J. (2002). "Atmospheric CO₂, CH₄ and N₂O records over the past 60000 years based on the comparison of different polar ice cores." Annals of Glaciology **35**: 202-208
- Steig, E. J. and Alley, R. B. (2002). "Phase relationship between Antarctic and Greenland climate records." Annals of Glaciology **35**: 451-456.
- Stenni, B., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Röthlisberger, R., Castellano, E., Cattani, O., Falourd, S., Johnsen, S. J., Longinelli, A., Sachs, A., Selmo, E., Souchez, R. O., Steffensen, J. P. and Udisti, R. (2004). "A late glacial high resolution site and source temperature record derived from the EPICA Dome C isotope records (East Antarctica)." Earth and Planetary Science Letters **217**(1-2): 183-195.
- Stenni, B., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Röthlisberger, R., Castellano, E., Cattani, O., Falourd, S., Johnsen, S. J., Longinelli, A., Sachs, J. P., Selmo, E., Souchez, R., Steffensen, J. P. and Udisti, R. (2003). "A late-glacial high resolution site and source temperature record derived from the EPICA Dome C isotope records (East Antarctica)." Earth and Planetary Science Letters **217**: 183-195.
- Stocker, T. F. (1998). "The seesaw effect." Science **282**(5386): 61-62.
- Stocker, T. F. and Johnsen, S. J. (2003). "A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw." Paleoceanography **18**(doi:10.1029/2003PA000920).
- Steig, E. J., Brook, E. J., White, J. W. C., Sucher, C. M., Bender, M. L., Lehman, S. J., Morse, D. L., Waddington, E. D. and Clow, G. D. (1998). "Synchronous climate change in Antarctica and the North Atlantic." Science **282**.
- Stuiver, M., Grootes, P. and Braziunas, T. F. (1995). "The GISP2 ¹⁸O climate record of the past 16500 years and the role of the sun, ocean and volcanoes." Quaternary Research **44**(3): 341-354.
- Sun, Y., Clemens, S. C., Zhisheng, A. and Yu, Z. (2006). "Astronomical timescale and palaeoclimatic implication of stacked 3.6 Myr monsoon records from the Chinese Loess Plateau." Quaternary Science reviews **25**: 33-48.
- Suwa, M., Von Fischer, J. C., Bender, M. L., Landais, A. and Brook, E. J. (2006). "Chronology reconstruction for the disturbed bottom section of the GISP2 and the GRIP ice cores: Implications for Termination II in Greenland." Journal of Geophysical Research **111**(D002101; doi: 10.1029/2005JD006032).

- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S., M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Steffensen, J. P. and Vinther, B. M. (2006). "The Greenland Ice Core Chronology 2005: 15-42 ka. Part 2: comparison to others records." Quaternary Science reviews **25**(23-24): 3258-3267.

T

- Teller, J. T., Leverington, D. W. and Mann, J. D. (2002). "Freshwater outbursts to the oceans from glacial Lake agassiz and their role in climate change during the last deglaciation." Quaternary Science reviews **21**: 879-887.
- Torrence, C. and Compo, G. P. (1998). "A practical guide to wavelet analysis." Bulletin of the American Meteorological Society **79**(1): 61-78.
- Thompson, A. M., Mosley-Thompson, E., Davis, M., Henderson, K. A., Brecher, H. H., Zagorodnov, V. S., Mashiotta, T. A., Lin, P. N., Mikhalenko, V. N., Hardy, D. R. and Beer, J. (2002). "Kilimanjaro ice core records: evidence of Holocene climate change in tropical Africa." Science **298**: 589-593.
- Thompson, L. G. (2000). "Ice core evidence for climate change in the Tropics; implications for our future." Quaternary Science reviews **19**: 19-35
- Thompson, A. M., Chappellaz, J., Fung, I. Y. and Kucsera, T. L. (1993). "The atmospheric CH₄ increase since the last glacial maximum. (2) Interactions with oxidants." Tellus **45B**: 242-257.
- Thompson, A. M., Hogan, K. and Hoffmann, G. (1992). "Methane reductions; implications for global warming and atmospheric chemical change." Atmospheric Environment **26A**(14): 2665-2668.
- Thonicke, K., Prentice, C. I. and Hewitt, C. D. (2005). "Modelling glacial-interglacial changes in global fire regimes and trace gas emissions." Global Biogeochemical Cycles **19**(GB3008, doi:10.1029/2004GB002278).
- Tinner, W. and Lotter, A. F. (2001). "Central European vegetation response to abrupt climate change at 8.2 ka." Geological Society of America, Geology **29**(5): 551-554.
- Trudinger, C., Etheridge, D. M., Rayner, P. J., Enting, I. G., Sturrock, G. and Langenfelds, R. L. (2002). "Reconstructing atmospheric histories from measurements of air composition in firn." Journal of Geophysical Research **107**: 4780-4793.
- Trudinger, C., Enting, I. G., Etheridge, D. M., Francey, R. J., Levchenko, V. A., Steele, L. P., Raynaud, D. and Arnaud, L. (1997). "Modeling air movement and bubble trapping in firn." Journal of Geophysical Research **102**: 6747-6763.

U

- Uchida, T., Hondoh, T., Mae, S., Duval, P. and Lipenkov, V. Y. (1994). "Effects of temperature and pressure on the transformation rate from air bubbles to air hydrate crystals in ice sheets." Annals of Glaciology **20**: 143-147.
- Udisti, R., Becagli, S., Benassai, S., De Angelis, M., Hansson, M. E., Jouzel, J., Schwander, J., Steffensen, J. P., Traversi, R. and Wolff, E. (2004). "Sensitivity of chemical species to climatic changes in the last 45kyr as revealed by high-resolution Dome C (East Antarctica) ice core analysis." Annals of Glaciology **39**: 457-466.

V

- Valdes, P. J., Beerling, D. J. and Johnson, C. E. (2005). "The ice age methane budget." Geophysical Research Letters **32**(L02704).

- Van Ommen, T. D., Morgan, V. and Curran, M. (2004). "Deglacial and Holocene changes in accumulation at Law Dome, East Antarctica." Annals of Glaciology **39**(1): 359-365 (7).
- Van Ommen, T. D. and Morgan, V. (1997). "Calibrating the ice core paleothermometry using seasonality." Journal of Geophysical Research **102**(D8): 9351-9357.
- Vinther, M., Clausens, H. B., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Buchardt, S. L., Dahl-Jensen, D., Seierstad, I. K., Siggard-Andersen, M. L., Steffensen, J. P., Svensson, A., Olsen, J. and Heinemeier, J. (2006). "A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene." Journal of Geophysical Research **111**(doi 10.1029/2005JD006921).
- Vimeux, F., Cuffey, K. M. and Jouzel, J. (2002). "New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction." Earth and Planetary Science Letters **203**: 829-843.
- Vimeux, F., Masson-Delmotte, V., Delaygue, G., Jouzel, J., Petit, J.-R. and Stievenard, M. (2001). "A 420000 year deuterium excess record from East Antarctica: information on past changes in the origin of precipitation at Vostok." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31863-31873.
- Vimeux, F., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Stievenard, M. and Petit, J.-R. (1999). "Glacial-interglacial changes in ocean surface conditions in the Southern Hemisphere." Nature **398**(6726): 410-413.
- Voelker, A. H. L. and Participants, W. (2002). "Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotopic Stage (MIS) 3: a database." Quaternary Science reviews **21**: 1185-1212.

W

- Waelbroek, C., Jouzel, J., Labeyrie, L., Lorius, C., Labracherie, M., Stievenard, M. and Barkov, N. I. (1995). "A comparison of the Vostok ice deuterium record and series from Southern Ocean." Climate Dynamics **12**: 113-123.
- Walter, B. P., Heimann, M. and Matthews, E. (2001). "Modeling modern methane emissions from natural wetlands 2. Interannual variations 1982-1993." Journal of Geophysical Research **106**(D24): 34207-34219.
- Walter, B. P. and Heimann, M. (2000). "A process-based, climate-sensitive model to derive methane emissions from natural wetlands: Application to five wetland sites, sensitivity to model parameters, and climate." Global Biogeochemical Cycles **14**(3): 745-766.
- Wagner, G., Laj, C., Beer, J., Kissel, C., Muscheler, R., Masarik, J. and Synal, H. A. (2001). "Reconstruction of the paleoaccumulation rate of central Greenland during the last 75 kyr using the cosmogenic radionuclides ^{36}Cl and ^{10}Be and geomagnetic field intensity data." Earth and Planetary Science Letters **193**: 515-521.
- Wang, P., Clemens, S. C., Beaufort, L., Braconnot, P., Ganssen, G. M., Jian, Z., Kershaw, P. and Sarnthein, M. (2005). "Evolution and variability of the Asian monsoon system: state of the art and outstanding issues." Quaternary Science reviews **24**: 595-629.
- Wang, J. S., Logan, J. A., Mcelroy, M. B., Duncan, B., Megretskaia, I. A. and Yantosca, R. M. (2004). "A 3-D model analysis of the slowdown and interannual variability in the methane growth rate from 1988 to 1997." Global Biogeochemical Cycles **18** (3)(doi:10.1029/2003GB002180): 3011.
- Wang, X., Cheng, H., Edwards, L. R., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C.-C. and Dorale, J. A. (2001). "A high resolution absolute dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China." Science **294**: 2345-2348.

- Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S. J., Parrenin, F., Shoji, H. and Yoshida, N. (2003). "Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles." *Nature* **422**: 509.
- Wolff, E., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., De Angelis, M., Boutron, C. F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M. A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T. F., Steffensen, J. P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M. L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P. and Gaspari, V. (2006). "Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles." *Nature* **440**.

Y

- Yiou, F., Raisbeck, G. M., Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Kubik, P. W., Lestringuez, J., Stievenard, M., Suter, M. and Yiou, P. (1997). "Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland." *Journal of Geophysical Research* 102(C12): 26783-26794.
- Yu, Z. and Eicher, U. (1998). "Abrupt climate oscillations during the last deglaciation in central North America." *Science* **282**: 2235-2238.

Z

- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E. and Billups, K. (2001). "Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present." *Science* **292**: 686-693.
- Zhang, Y. (2003). "Methane escape from gas hydrate systems in marine environment and methane-driven oceanic eruptions." *Geophysical Research Letters* **30**(doi:10.1029/2002GL016658): 1398.

Annexe 1 : Contraintes sur les chronologies EDC-Vostok sur les derniers 250 ka

1. Introduction

Dans le cadre d'un travail sur la synchronisation des chronologies EDC-Vostok sur les derniers 250 ka, des résultats préliminaires de chronologie gaz et glace ont été proposés grâce à l'utilisation de points de calage enregistrés dans la glace et le gaz. Ce travail a été effectué en tout début de thèse dans le cadre d'une présentation orale à l'EGU (Loulergue et al., 2005) et n'a pu être totalement finalisé (au niveau des scénarios et d'une discussion plus poussée). En effet, la nouvelle datation glace d'EDC3 est arrivée peu après, annulant ainsi toute investigation sur l'ancienne chronologie (EDC2). Ceci explique pourquoi ce travail préliminaire est encore sur l'ancienne chronologie d'EDC (EDC2, EPICA c.m., 2004) et qu'il n'utilise qu'une partie des données méthane disponibles à ce jour. Pour ces raisons, nous le présentons en annexe de thèse.

Le principe similaire à celui décrit dans le chapitre V vise à tester la synchronisation des carottes de Vostok et d'EDC via le méthane, les poussières, les pics volcaniques, les pics de ^{10}Be , et les isotopes de l'eau, en vue d'obtenir un scénario cohérent aussi bien en chronologie glace qu'en chronologie gaz pour les derniers 250 ka. Les variables du système comprennent les paramètres climatiques (accumulation et température) et la fonction d'amincissement à Vostok.

2. Matériels et méthodes

2.1 Chronologies utilisées pour cette corrélation

EDC est considéré comme la chronologie glace de référence (EDC2, Epica c.m., 2004) sur laquelle sera calé Vostok (GT4, Petit et al., 1999) via différents marqueurs.

2.2 Données

Les deux sites ont été présentés dans le chapitre II. Les données méthane d'EDC consistent en des résultats publiés (Flückiger et al., 2004 ; Monnin et al., 2001) et des mesures additionnelles faites sur l'intervalle de 500m (âge gaz EDC2=15800 ans) à 2371 m (âge gaz EDC2 = 259781 ans) à Berne et au LGGE. Les données méthane de Vostok sont des données déjà publiées (Delmotte et al., 2004 ; Petit et al., 1999). Les données en isotopes de l'eau proviennent des publications EPICA pour EDC (EPICA, c.m. 2004) et Vostok (Petit et al., 1999).

2.3 Points de calage

Pour synchroniser les chronologies glaces, nous avons établi des points de calage entre Vostok et EDC soit aux points d'inflexion, minima et maxima des isotopes de l'eau. S'y ajoutent les événements en poussière, les cendres volcaniques et les pics de ^{10}Be (définis lors de l'événement de Laschamp). Tous les pointeurs sont listés dans la table 1 en fin d'annexe.

Entre les points de calage glace, nous avons interpolé linéairement pour obtenir un enregistrement âge glace à Vostok versus profondeur basé sur la référence d'EDC. Dans la Figure 1, nous montrons le résultat de la synchronisation des deux carottes pour la phase glace.

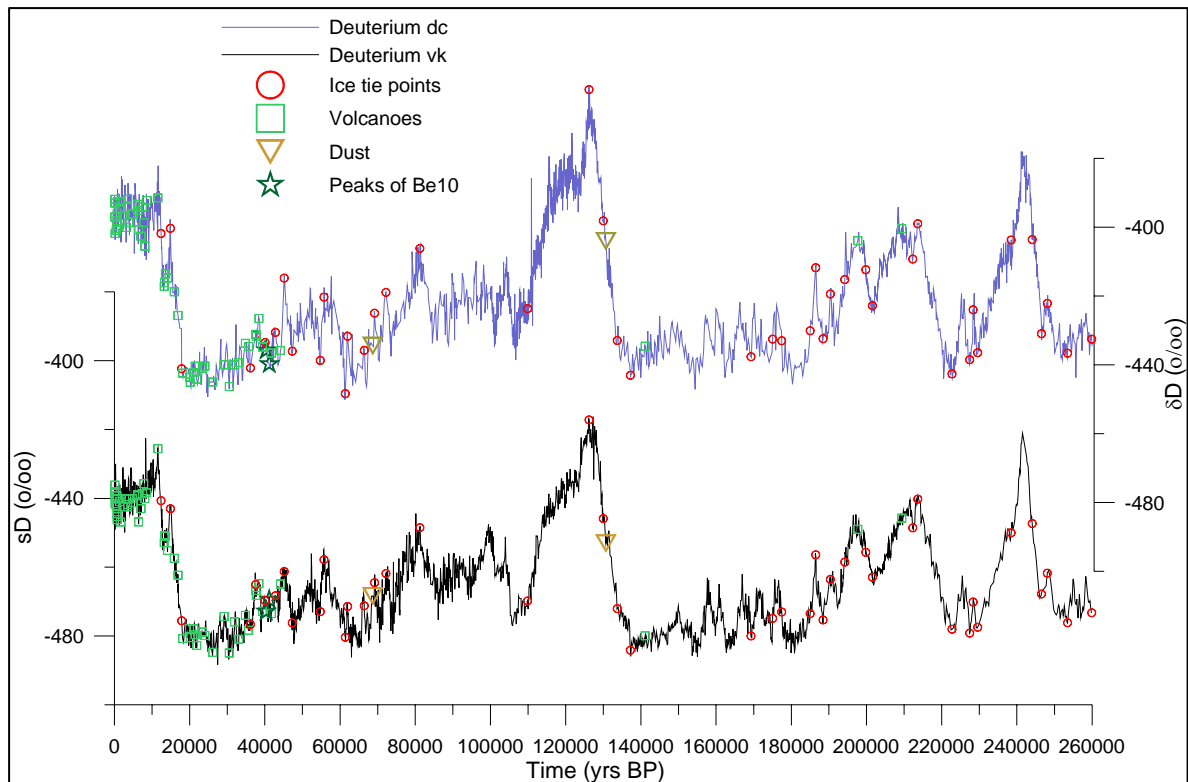


Figure 1 : de bas en haut : Enregistrement du δD de Vostok (ligne noire) et d'EDC (ligne bleue). La chronologie de Vostok est calée sur celle d'EDC (EDC2, EPICA c.m., 2004) via les marqueurs δD (ronds rouges), cendres volcaniques (carré vert ; Udisti et al., 2004), poussières (points bruns, Delmonte et al., 2004) et le double pic de ^{10}Be (étoile verte ; Raisbeck et al., 1987).

Autour de 90 ka, nous ne disposons pas de points de calage fiable dans la glace, les deux courbes isotopiques différant significativement l'une de l'autre.

Nous avons également mis en place des points de calage gaz comme vérification à posteriori sur les paramètres d'entrée du modèle. Ces points de calage ont été définis soit pour les maxima, les minima ou les points d'inflexion enregistrés en méthane. Si les chronologies glace sont synchronisées, les chronologies gaz résultantes doivent l'être aussi. Si nous voyons des différences d'âge importantes pour les pointeurs méthane que nous avons défini ici, cela suppose des incohérences dans les paramètres climatiques d'entrée (accumulation, température). Les points de calage gaz (Figure 2) sont donc une vérification à posteriori que les paramètres d'entrée du modèle de densification soient corrects.

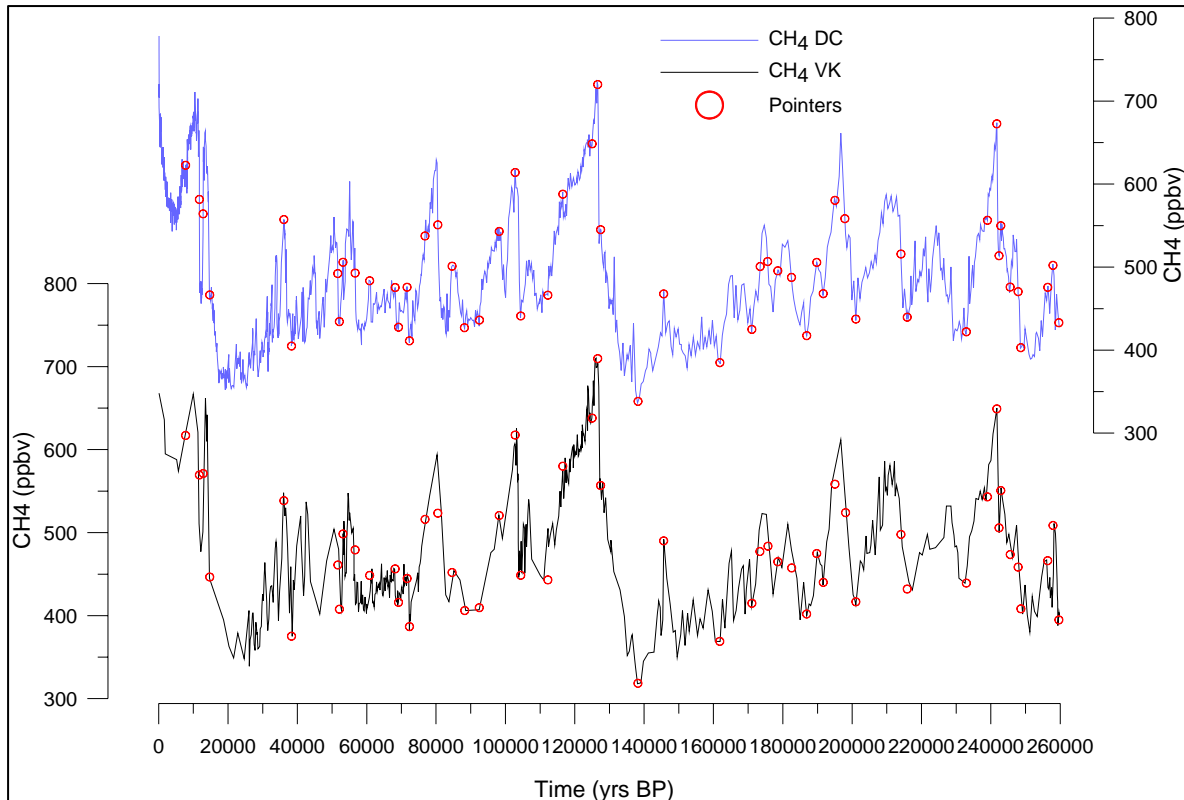


Figure 2 : de bas en haut: Méthane à Vostok (ligne noire, Petit et al., 1999) et à EDC (ligne bleue, Monnin et al., 2001 ; Flückiger et al., 2002). La chronologie gaz de Vostok est calée sur celle d'EDC via les points de calage indiqués par les ronds rouges

2.4 Modèle de densification du névé et fonction d'amincissement

Nous avons utilisé le modèle de densification de Goujon et al. (2003) couplant la physique du névé au transfert de chaleur.

Si à l'entrée du modèle de densification nous faisons varier la chronologie glace sans faire varier le taux d'accumulation, les différences obtenues dans le delta âge seront liées à la fonction d'amincissement. Inversement, si nous faisons varier l'âge glace et le taux d'accumulation de façon homogène, les différences obtenues seront liées au taux d'accumulation ou au positionnement des points de calage.

Dans le cadre de ce travail, nous avons défini EDC comme la référence et avons fait varier les paramètres d'entrée du modèle de densification pour Vostok. Ainsi nous avons testé différents scénarios de chronologie glace, de taux d'accumulation et de fonction d'amincissement.

A Vostok, La fonction d'amincissement de Vostok (Figure 3) était établi initialement avec un modèle d'écoulement simple ne prenant pas en compte la topographie du socle rocheux, ni des contraintes liées aux marqueurs d'âge (Petit et al., 1999). Une nouvelle fonction d'amincissement proposée par Parrenin et al. (2004) prend en compte à la fois les conditions basales, la topographie du socle rocheux et la divergence d'écoulement propre au site de Vostok. En utilisant uniquement notre synchronisation glace, nous avons pu comparer ces deux fonctions d'amincissement avec celle déduite de l'épaisseur moyenne des couches annuelles (obtenue par calage glace avec EDC) et corrigée de l'accumulation de Petit et al. (1999). La fonction d'amincissement ainsi obtenue se compare bien avec celle proposée par

Parrenin et al. (2004), confirmant ainsi le rôle des conditions basales et d'écoulement sur la fonction d'amincissement de ce site.

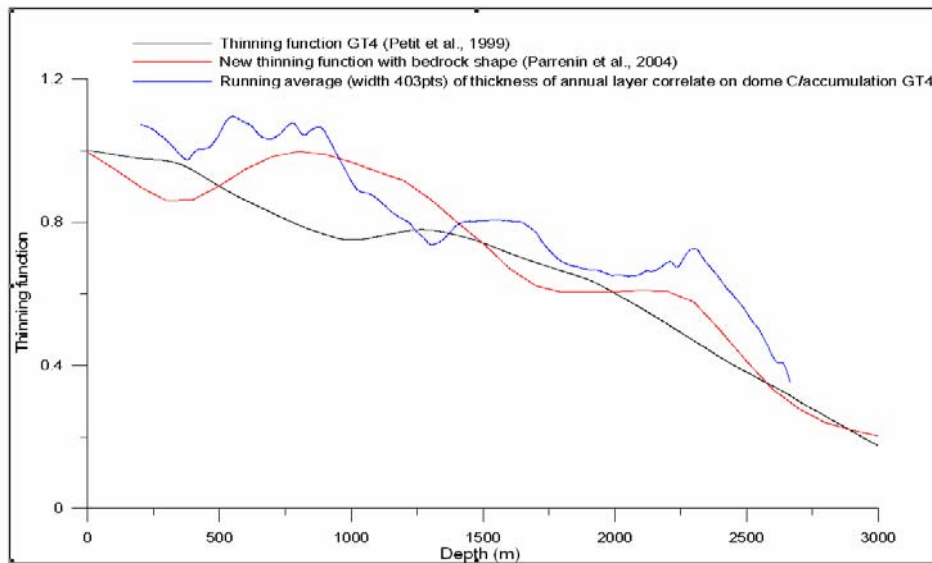


Figure 3 : Fonction d'amincissement en fonction de la profondeur : déduite du modèle d'écoulement initial (ligne noire, Petit et al., 1999) ; prenant en compte les conditions basales, la topographie du socle et la divergence d'écoulement (ligne rouge, Parrenin et al., 2004) ; estimée depuis la chronologie glace de Vostok synchronisée sur celle d'EDC et avec l'accumulation de Petit et al., 1999 (GT4).

3. Résultats et discussion

Nous avons fait varier les paramètres d'entrée du modèle de densification pour Vostok, puis testé ces différents scénarios par rapport aux points de calage méthane. Si les chronologies glace et gaz d'EDC et de Vostok sont pleinement satisfaisantes, la combinaison des paramètres de température, d'accumulation et de fonction d'amincissement doit aboutir à un parfait accord entre les chronologies gaz. Pour chaque marqueur méthane, nous avons calculé la différence entre l'âge gaz de Dôme C moins celui de Vostok.

3.1 Chronologie officielle

Avant de caler la chronologie glace de Vostok sur celle d'EDC, nous avons voulu estimer les différences en âge gaz entre les deux scénarios officiels, EDC 2 (pour Dôme C (EPICA, c.m. 2004)) et GT4 (pour Vostok (Petit et al., 1999)). La figure 4 montre la différence entre la chronologie gaz EDC2 et GT4 de Vostok, atteignant des différences de l'ordre de 8000 ans. L'essentiel de cette différence provient des biais de la chronologie glace GT4, comme la figure 3 l'a déjà indiqué indirectement pour la fonction d'amincissement.

3.2 Corrélation avec les isotopes de l'eau dans la glace

Une fois la chronologie glace de Vostok calée sur celle d'EDC avec les pointeurs en isotopes de l'eau (figure 1), la différence entre les deux chronologies gaz s'estompe très largement (Figure 4). Mais elle atteint par exemple encore plus de 5000 ans autour de 90 ka. L'absence de marqueurs temporels dans ce domaine temporel pourrait expliquer une partie de la

différence. La différence de près de 4000 ans à 150 ka provient d'un point de calage en méthane qui peut être discutable. Il correspond à un pic à la fin de MIS 6 dont l'amplitude n'est pas atteinte dans l'enregistrement à meilleure résolution d'EDC.

Nous avons voulu vérifier si la fonction d'amincissement avait un impact important sur la chronologie gaz de Vostok. Nous avons donc proposé un scénario avec une chronologie glace calée sur EDC mais sans changer l'accumulation en conséquence, supposant donc une variation de l'amincissement. Après calage des chronologies glace, que nous changions en conséquence l'accumulation ou non, cela a peu de conséquences sur la chronologie gaz, supposant un faible impact dans cette zone là de la fonction d'amincissement.

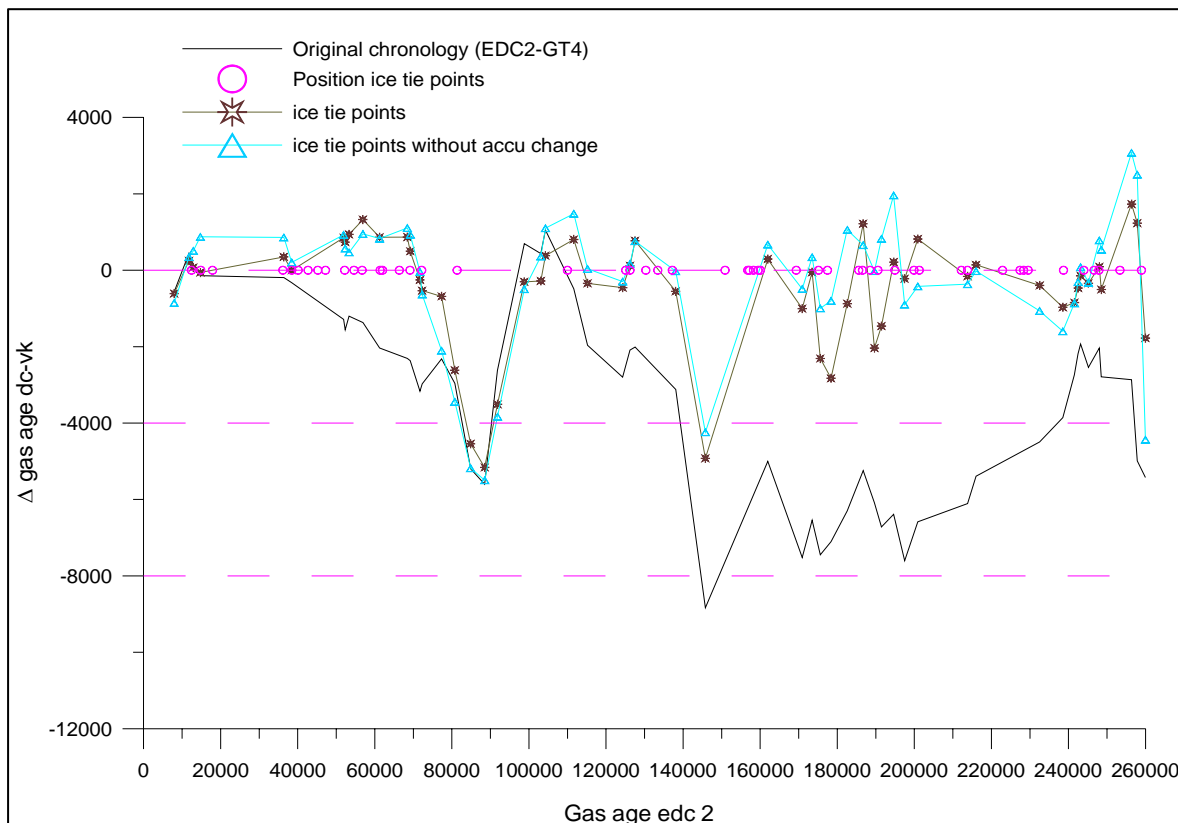


Figure 4 : Différences entre les chronologies gaz EDC et Vostok en fonction du temps. Sur la ligne « 0 » est indiquée la position des différents marqueurs glace. En noir, les différences entre les chronologies officielles, en brun les différences après synchronisation glace et variation de l'accumulation Vostok en conséquence. En bleu clair, les différences après synchronisation glace EDC2-Vostok sans faire varier l'accumulation.

3.4 Corrélation avec les volcans, poussières, et pic de ^{10}Be

En intégrant les contraintes chronologiques fournies par les couches de cendre, les pics de poussières et les pics de ^{10}Be en plus des isotopes de l'eau (Figure 6), la différence entre les chronologies gaz s'estompe autour de 90 ka. Pour la période autour de 145 ka, l'accord ne s'améliore pas (Figure 5).

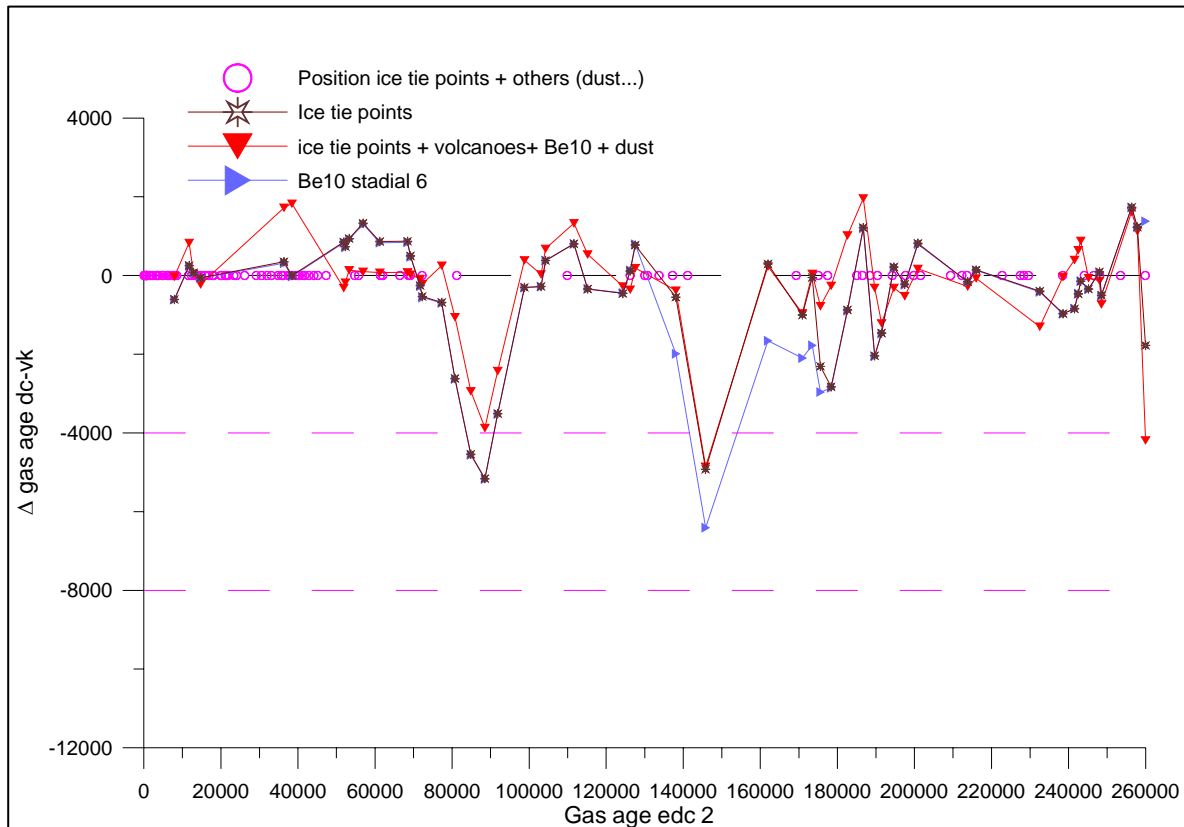


Figure 5 : Différences entre les chronologies gaz EDC et Vostok, en calant les chronologies glace à l'aide des marqueurs isotopes de l'eau, couches de cendre (Udisti et al., 2004), pics de ^{10}Be (Raisbeck et al., 1987) et poussières (Delmonte et al., 2004) (ligne rouge), comparées aux différences obtenues uniquement avec le calage par les isotopes de l'eau (en brun). La courbe bleu correspond à un scénario d'accumulation construit à partir du ^{10}Be , en supposant un flux constant, produisant une accumulation pour MIS 6, 40% plus faible que pendant l'Holocène.

3.4 Scénario de taux d'accumulation basé sur le ^{10}Be

Ce scénario d'accumulation assume un flux constant de ^{10}Be et déduit l'accumulation des concentrations de cet isotope cosmogénique. Le taux d'accumulation pour le MIS 6 devient alors 40% plus faible que durant l'Holocène (G. Raisbeck, comm. personnelle). La chronologie gaz résultante présente une différence encore plus importante durant MIS 6 (Figure 5).

3.5 Scénario avec changement de température glaciaire-interglaciaire plus importante

Salamatin et al. (1998) suggèrent un changement de température glaciaire-interglaciaire de près de 15°C , à partir des mesures de température dans le trou de forage. Pour ce scénario nous calculons la chronologie gaz avec le modèle de densification en utilisant en entrée un delta température glaciaire-interglaciaire à Vostok et à EDC accru d'un facteur $15/8$, sans modifier les chronologies glace. Ce scénario n'améliore pas non plus l'accord entre les âges gaz des deux sites (Figure 6).

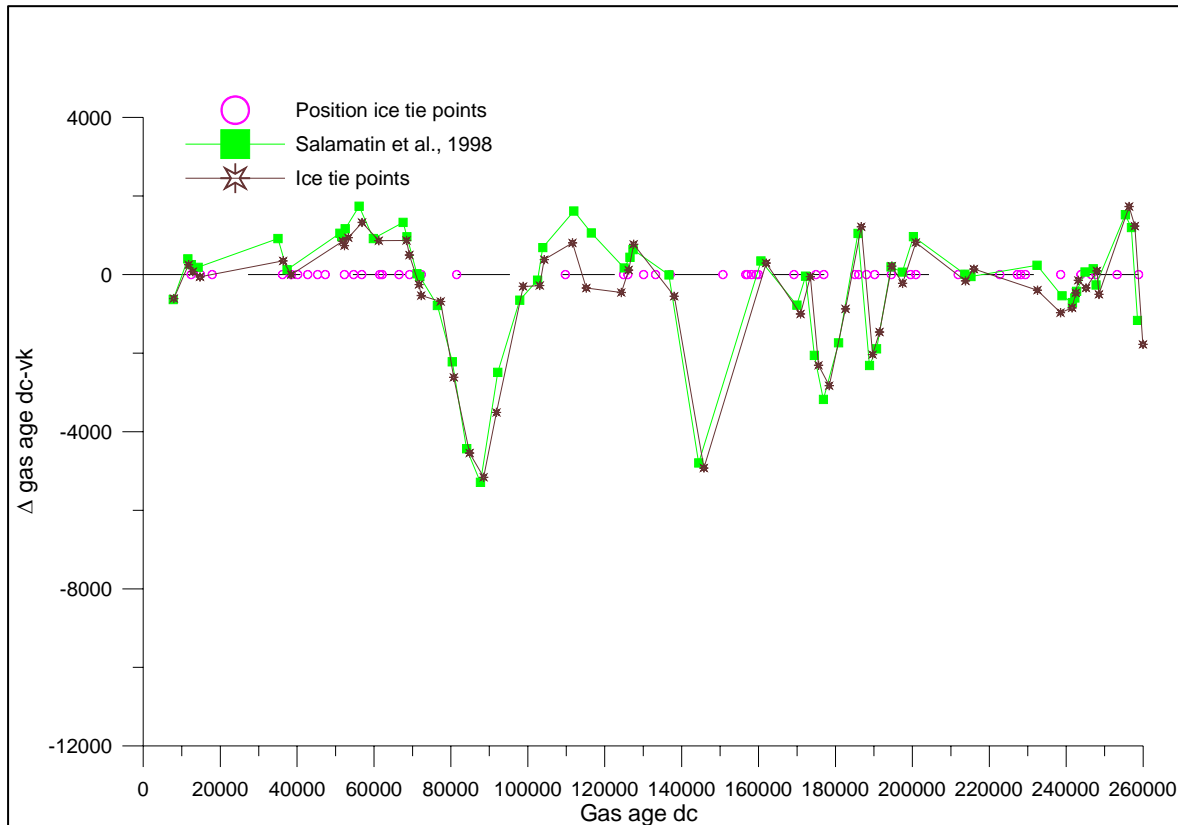


Figure 6 : Différences d'âge gaz entre EDC et Vostok en utilisant un scénario de changement de température glaciaire-interglaciaire de 15°C (Salamatin et al., 1998) (en vert), comparé au scénario de base (brun).

4. Conclusion

La comparaison des chronologies glace et gaz d'EDC et de Vostok, basée sur des marqueurs dans la glace (isotopes de l'eau, poussières, pics de béryllium-10) confirme que la nouvelle fonction d'amincissement de Parrenin et al. (2004) pour Vostok est plus réaliste que celle utilisée dans la datation officielle GT4 de Petit et al. (1999).

Différents scénarios d'entrée du modèle de densification ne permettent pas d'améliorer l'accord entre les chronologies gaz des deux forages. Même si la différence moyenne cumulée ne dépasse pas 200 ans, certaines périodes montrent encore des différences atteignant les milliers d'années, indiquant que l'une ou l'autre des deux chronologies et/ou les paramètres d'entrée du modèle doivent être modifiés. La nouvelle chronologie EDC3 a effectivement conduit à « vieillir » EDC2 d'environ 3 ka pour la période de MIS 6 (Parrenin et al., 2007).

De récents travaux sur la chronologie gaz de Vostok (Bender et al., 2006) en comparaison avec la chronologie de GISP2 ont montré que des incertitudes de l'ordre de 1 ka persistaient au niveau de la chronologie gaz de Vostok pendant les périodes glaciaires. Les raisons de ces incertitudes n'ont pu être définies précisément. Il ne faut pas oublier que la comparaison entre un site avec un écoulement et un dôme peut engendrer des variations dans les chronologies gaz et glace. De plus, le modèle de densification est destiné à la définition de delta age sur des sites à très faible écoulement et Vostok se situe donc à la limite (Barnola, comm. personnelle). Seules des comparaisons entre des dômes pourront permettre de s'affranchir de cette incertitude.

Ce travail nécessite d'être reproduit en intégrant l'ensemble de nos contraintes dans le modèle d'écoulement utilisé en mode inverse, et dans une version du modèle de densification utilisée aussi en mode inverse. Nous pourrions alors tester plus rigoureusement différents scénarios pour aboutir à un domaine plus restreint de paramètres d'entrée capables de rendre les deux chronologies glace et gaz compatibles.

Références Bibliographiques :

Arnaud, L., Barnola, J.-M. and Duval, P. (2000). Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets. Physics of Ice Core Records. T. Hondoh. Sapporo, Hokkaido University Press: 285-305.

Bender, M. L., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.-M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J. and Parrenin, F. (2006). "Gas âge-ice âge differences and the chronology of the Vostok ice core, 0-100 ka." Journal of Geophysical Research **111**(D21115, doi: 10.1029/2005JD006488).

Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Schwander, J. and Stauffer, B. (1993). "Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8kyr BP." Nature **366**: 443-445

Chappellaz, J. (1990). Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace antarctique. Spécialité Mécanique. Grenoble, Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble: 200.

Delmonte, B., Basile, I., Petit, J.-R., Maggi, V., Revel-Rolland, M., Michard, A., Jagoutz, E. and Grousset, F. E. (2004). "Comparing the Epica and Vostok dust records during the last 220000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods." Earth Science Reviews **66**: 63-87.

Delmotte, M., Chappellaz, J., Brook, E. J., Yiou, P., Barnola, J.-M., Goujon, C., Raynaud, D. and Lipenkov, V. I. (2004). "Atmospheric methane during the last four glacial-interglacial cycles: Rapid changes and their link with Antarctic temperature." Journal of Geophysical Research **109**.

Epica, C. M. (2004). "Eight glacial cycles from an Antarctic ice core." Nature **429**: 623-628.

Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T. F. and Dahl-Jensen, D. (2004). "N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: insight into global processes." Global Biogeochemical Cycles **16**.

Goujon, C., Barnola, J.-M. and Ritz, C. (2003). "Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites." Journal of Geophysical Research **108**.

Loulergue, L., Chappellaz, J., Spahni, R., Barnola, J.-M., Parrenin, F., Schwander, J. and Blunier, T. (2005). Millennial-scale climate change and the chronology of events : new input from high-resolution CH₄ records. EGU, Vienna.

Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D. and Barnola, J.-M. (2001). "Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination." Science **291**: 112-114.

Parrenin, F., Remy, F., Ritz, C., Siegert, M. J. and Jouzel, J. (2004). "New modeling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core." Journal of Geophysical Research **109**(D20102, doi:10.1029/2004JD004561).

Parrenin, F., Jouzel, J., Waelbroek, C., Ritz, C. and Barnola, J.-M. (2001). "Dating the Vostok ice core by an inverse method." Journal of Geophysical Research **106**(D23): 31837-31851.

Petit, J.-R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Masson-Delmotte, V., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. I., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999). "Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core, Antarctica." Nature **399**: 429-436.

Raisbeck, G. M., Yiou, F., Bourlès, D. L., Lorius, C., Jouzel, J. and Barkov, N. I. (1987). "Evidence for two intervals of enhanced ¹⁰Be deposition in Antarctic ice during the last glacial period." Nature **326**: 273-277.

Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Jouzel, J., Petit, J.-R. and Raynaud, D. (1998). "Ice core âge dating and paleothermometer calibration based on isotope and temperature profiles from deep boreholes at Vostok station (east Antarctica)." Journal of Geophysical Research **103**(D8): 8963-8977.

Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Delmonte, B., Jouzel, J., Petit, J.-R., Schwander, J., Stenni, B. and Wolff, E. (2004). "Stratigraphic correlations between the European Project for Ice coring in Antarctica (Epica) Dôme C and Vostok ice cores showing the relative variations of snow accumulation over the past 45 kyr." Journal of Geophysical Research **109**(D08101).

Table 1 : Marqueurs d'âge utilisés dans cette annexe, avec leur correspondance en âge EDC2 et GT4. Les barres d'erreurs sont estimées visuellement sur Vostok.

Marqueurs dans la glace:

Occurrence	Depth Dôme C	Depth Vostok	Ice or Gas	EDC 2	VOSTOK GT4	Errors Vk
Ash layers	11,23	8,55	Ice	158	158	-
Ash layers	12,34	9,43	Ice	177	175,6	-
Ash layers	12,68	9,76	Ice	177	182,2	-
Ash layers	15,36	11,86	Ice	233	227,64	-
Ash layers	29,77	23,00	Ice	532	489	-
Ash layers	34,55	26,82	Ice	647	598,78	-
Ash layers	36,96	28,67	Ice	692	649,76	-
Ash layers	38,12	29,47	Ice	739	672,63	-
Ash layers	39,22	30,42	Ice	763	701,44	-
Ash layers	40,79	31,74	Ice	788	743,6801	-
Ash layers	41,52	32,28	Ice	813	760,4	-
Ash layers	64,20	49,89	Ice	1382	1347,26	-
Ash layers	74,88	57,96	Ice	1660	1648,36	-
Ash layers	97,12	75,09	Ice	2369	2339,05	-
Ash layers	125,33	96,62	Ice	3282	3294,52	-
Ash layers	132,60	103,14	not published	3511	3591,44	
Ash layers	133,84	102,83	Ice	3543	3576,84	-
Ash layers	144,93	111,39	Ice	3901	3966,72	-
Ash layers	169,44	129,85	Ice	4764	4830,8	-
Ash layers	176,14	134,83	Ice	5010	5076,67	-
Ash layers	208,75	159,10	Ice	6164	6247	-
Ash layers	209,89	159,93	Ice	6200	6288,5	-
Ash layers	215,94	164,25	Ice	6426	6505,5	-
Ash layers	232,75	176,64	Ice	7069	7144,92	-
Ash layers	243,33	184,23	Ice	7503	7534,96	-
Ash layers	251,40	189,98	Ice	7806	7822	-
Ash layers	259,44	195,81	Ice	8120	8126,74	-
Ash layers	270,59	203,83	Ice	8557	8530,99	-
Ash layers	350,08	262,45	Ice	11568	11593,6	-
Ice tie points	367,96	268,43	Ice	12242	11907,51	4275,93
Ash layers	387,44	289,94	Ice	13232	13311,68	
Ash layers	389,45	291,41	Ice	13340	13414,88	
Ash layers	393,15	294,21	Ice	13556	13606,7	
Ash layers	404,30	302,92	Ice	14127	14214,24	
Ice tie points	418,76	310,43	Ice	14843	14712,66	3117,86
Ash layers	438,30	328,62	Ice	15921	15984,5	
Ash layers	454,19	340,83	Ice	16906	16959,23	
Ice tie points	468,02	357,74	Ice	17919	18514	4127,46
Ash layers	471,49	354,85	Ice	18157	18217	
Ash layers	492,75	372,65	Ice	19956	20006,35	
Ash layers	494,85	374,29	Ice	20122	20170,58	
Ash layers	506,21	384,03	Ice	21166	21165,94	
Ash layers	510,27	386,98	Ice	21505	21456	
Ash layers	515,00	390,77	Ice	21931	21854,85	
Ash layers	532,55	402,68	Ice	23391	23046,32	

Annexe 1 : Contraintes sur les chronologies EDC-Vostok sur les derniers 250 ka

Ash layers	540,59	409,77	Ice	24078	23756	
Ash layers	564,62	432,36	Ice	26182	26066,16	
Ash layers	599,02	460,48	Ice	29225	28832,72	
Ash layers	616,30	479,49	Ice	30610	30651,98	
Ash layers	632,70	496,49	Ice	31999	32302,61	
Ash layers	646,35	511,15	Ice	33140	33669,65	
Ash layers	666,82	535,16	Ice	34818	35844,76	
Ash layers	677,66	547,33	Ice	35694	36893,7	
Ice tie points	685,14	546,29	Ice	36358	36801,52	3798,99
Ash layers	701,12	571,76	Ice	37612	38889,72	
Ash layers	701,72	572,39	Ice	37612	38936,64	
Ash layers	703,07	573,75	Ice	37756	39040	
Ice tie points	708,46	569,04	Ice	38139	38697,8	4127,46
Ash layers	724,42	594,08	Ice	39414	40619,24	
Ash layers	726,87	596,45	Ice	39586	40803,55	
Ice tie points	730,61	595,85	Ice	39933	40756,45	3414,8
Peak of 10Be	735,50	597,15	Ice	40387	40859	
Peak of 10Be	744,50	604,50	Ice	41193	41453,5	
Ash layers	750,97	617,75	Ice	41758	42516	
Ice tie points	755,13	604,74	Ice	42207	41471,98	2553,68
Ash layers	778,36	652,77	Ice	44206	45184,36	
Ice tie points	792,58	655,07	Ice	45321	45342,55	3978,99
Ice tie points	819,84	702,04	Ice	47366	48825,36	4127,46
Ice tie points	910,95	816,96	Ice	54760	57189,08	4691,64
Ice tie points	948,14	844,62	Ice	57750	59008,58	3978,99
Ice tie points	990,27	909,31	Ice	61466	63570,04	4127,46
Ice tie points	995,74	922,37	Ice	61988	64604,38	3563,27
Ice tie points	1038,60	979,65	Ice	66490	69285,15	3682,05
Dust points	1062,00	1000,00	Ice	68849	70831	
Ice tie points	1067,81	1043,17	Ice	69290	73951,73	3978,99
Ice tie points	1099,97	1065,13	Ice	72257	75449,06	4275,93
Ice tie points	1205,71	1190,05	Ice	81325	83532,75	4691,64
Ice tie points	1491,46	1571,22	Ice	109896	111548,5	4394,7
Ice tie points	1687,60	1830,49	Ice	125938	128639	5552,77
Ice tie points	1738,22	1901,44	Ice	129839	133154,2	4691,64
Dust points	1744,00	1906,00	Ice	130484	133536	
Ice tie points	1763,27	1930,19	Ice	133112	135889,2	4840,11
Ice tie points	1785,36	1960,96	Ice	137217	139619,5	1544,08
Ash layers	1804,00	1995,34	not published	140958	144113,8	
Ice tie points	1947,45	2256,71	Ice	168754	175131,3	4810,42
Ice tie points	1975,77	2313,07	Ice	174672	181714,1	1425,31
Ice tie points	1986,65	2330,72	Ice	176849	183679,7	3830,52
Ice tie points	2020,58	2392,34	Ice	184902	191913,5	3533,57
Ice tie points	2025,88	2403,05	Ice	185843	193143,2	4246,23
Ice tie points	2035,39	2420,24	Ice	187782	195184	3711,74
Ice tie points	2045,17	2430,02	Ice	189908	196411,3	2405,21
Ice tie points	2064,98	2463,21	Ice	193659	200431,1	2137,96
Ash layers	2086,65	2501,92	not published	197230	204572,3	
Ice tie points	2099,61	2521,48	Ice	199358	206795,6	4810,41
Ice tie points	2109,32	2529,72	Ice	201384	207866,1	3681,05
Ash layers	2150,90	2589,56	not published	208860	215652,9	

Annexe 1 : Contraintes sur les chronologies EDC-Vostok sur les derniers 250 ka

Ice tie points	2168,69	2614,65	Ice	212041	218763,7	3266,33
Ice tie points	2176,44	2624,46	Ice	213457	220000	3385,11
Dust points	2201,00	2670,00	Ice	218629	227919	
Ice tie points	2214,33	2666,49	Ice	222423	227110,2	831,43
Ice tie points	2229,62	2688,23	Ice	226677	231821,3	4543,17
Ice tie points	2234,24	2694,04	Ice	228190	233122,8	3563,27
Ice tie points	2239,82	2699,10	Ice	229614	234300,1	3266,33
Ice tie points	2272,63	2738,84	Ice	237725	241746,9	3830,52
Ice tie points	2308,42	2775,11	Ice	244180	246827,9	3147,55
Ice tie points	2317,58	2783,64	Ice	246373	248576,9	2405,21
Ice tie points	2322,19	2790,77	Ice	247858	250253,9	2969,4
Ice tie points	2337,16	2815,83	Ice	252737	256791,1	3266,33
Ice tie points	2355,83	2852,19	Ice	258767	266265	2405,21

Marqueurs dans le gaz :

Methane tie points	325,34	268,09	Gas		987,65
Methane tie points	418,20	322,46	Gas		1316,9
Methane tie points	443,86	349,01	Gas		1975,3
Methane tie points	479,92	381,34	Gas		1399,2
Methane tie points	743,44	614,71	Gas		1070
Methane tie points	770,36	643,37	Gas		740,74
Methane tie points	924,98	838,37	Gas		1399,2
Methane tie points	930,69	845,47	Gas		1316,9
Methane tie points	942,97	862,05	Gas		740,74
Methane tie points	986,35	911,19	Gas		1152,3
Methane tie points	1037,68	983,38	Gas		1234,6
Methane tie points	1102,98	1075,79	Gas		1152,3
Methane tie points	1110,47	1085,92	Gas		1316,9
Methane tie points	1139,22	1125,46	Gas		987,65
Methane tie points	1144,04	1133,77	Gas		5349,8
Methane tie points	1200,36	1198,09	Gas		2551,4
Methane tie points	1238,26	1264,36	Gas		1399,2
Methane tie points	1285,50	1334,78	Gas		2139,9
Methane tie points	1321,73	1386,92	Gas		1975,3
Methane tie points	1358,99	1413,67	Gas		1070
Methane tie points	1422,98	1464,13	Gas		1316,9
Methane tie points	1462,40	1522,89	Gas		1481,5
Methane tie points	1477,76	1536,10	Gas		1481,5
Methane tie points	1541,46	1626,19	Gas		1234,6
Methane tie points	1589,64	1760,88	Gas		1810,7
Methane tie points	1694,33	1842,42	Gas		1563,8
Methane tie points	1726,30	1887,27	Gas		1646,1
Methane tie points	1816,12	2017,88	Gas		1563,8
Methane tie points	1854,21	2132,49	Gas		1070
Methane tie points	1936,22	2230,19	Gas		2304,5
Methane tie points	1980,41	2332,16	Gas		1234,6
Methane tie points	1991,43	2345,69	Gas		3127,6
Methane tie points	2001,29	2370,03	Gas		2057,6
Methane tie points	2014,34	2386,66	Gas		1481,5

Annexe 1 : Contraintes sur les chronologies EDC-Vostok sur les derniers 250 ka

Methane tie points	2028,34	2408,82	Gas	3539,1
Methane tie points	2049,54	2431,57	Gas	1316,9
Methane tie points	2062,54	2461,55	Gas	1646,1
Methane tie points	2072,17	2479,52	Gas	1481,5
Methane tie points	2087,63	2499,76	Gas	2304,5
Methane tie points	2104,96	2536,02	Gas	3950,6
Methane tie points	2123,52	2558,66	Gas	1810,7
Methane tie points	2193,65	2648,44	Gas	4197,5
Methane tie points	2203,51	2658,35	Gas	2880,6
Methane tie points	2265,70	2730,97	Gas	2551,4
Methane tie points	2286,64	2760,31	Gas	1893
Methane tie points	2305,00	2775,12	Gas	1481,5
Methane tie points	2309,08	2780,59	Gas	1234,6
Methane tie points	2315,56	2783,54	Gas	1152,3
Methane tie points	2326,70	2799,61	Gas	1893
Methane tie points	2335,99	2809,77	Gas	1810,7
Methane tie points	2338,36	2815,25	Gas	1810,7
Methane tie points	2361,48	2844,91	Gas	1563,8
Methane tie points	2365,62	2857,56	Gas	1152,3
Methane tie points	2370,96	2864,81	Gas	1481,5
Methane tie points	1718,28	1868,426	Gas	1200,5

Annexe 2 : Mesures de CO₂ et de CH₄ sur le site de Berkner: une contrainte pour l'évaluation de la continuité et la chronologie de la carotte

1. Introduction

Ce travail sur les nouveaux enregistrements de gaz à effet de serre sur la carotte de Berkner a fait l'objet d'un poster à l'EGU (Lefloch, EGU, 2007) et ma contribution s'est faite essentiellement au niveau des analyses de méthane et sur des estimations préliminaires de datation gaz. Martine Lefloch et Jean Marc Barnola ont donc utilisé le couplage des données CH₄ et CO₂ en tant qu'outils de corrélation avec les carottes d'EDC et de Byrd, dans le but d'estimer une première chronologie gaz puis glace. Nous allons voir ici qu'elles sont ces nouvelles mesures et les points principaux de ce travail de réflexion qui est encore en cours actuellement.

2. Méthodes, Résultats et Discussion

2.1 Présentation du site de Berkner et intérêt scientifique

Le site côtier de Berkner (Mulvaney et al., 2002) a déjà été présenté dans le chapitre II de cette thèse.

Les objectifs scientifiques principaux étaient donc

- d'avoir un historique du rattachement de cette île à la Péninsule Antarctique durant la dernière glaciation en étudiant ses variations d'altitude (par le biais des variations isotopiques, la teneur en air et la mesure de la température dans le trou de forage) ;
- De délivrer un enregistrement complet (couvrant les derniers 60000 ans) de la région de la mer de Weddell à haute résolution grâce au fort taux d'accumulation du site (13g eq glace cm⁻² an⁻¹) ;
- de reconstruire le forçage solaire sur les derniers 10000 ans et déterminer son importance sur la variabilité climatique millénaire.

Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir une datation. Les incertitudes sur l'écoulement, sur les relations isotopes-températures-accumulation ne permettaient pas d'obtenir une datation glace par le biais de la méthode inverse (modèle d'écoulement et d'accumulation couplés avec des marqueurs d'âge). C'est pourquoi l'utilisation de marqueurs gaz pour estimer une chronologie pour ce site semblait intéressante. Dans cette étude, une corrélation des données gaz obtenues à Berkner a été faite avec les sites d'EDC et de Byrd.

2.2 Mesures en méthane

De nouvelles données en méthane, CO₂, isotopes de l'eau et teneur en air sont actuellement disponibles sur le site de Berkner. Toutes les données gaz ont été mesurées au LGGE alors

que le deutérium a été mesuré au BAS par Rob Mulvaney. Les données CO₂ ont été mesurées par Martine Lefloch et Jean-Charles Gallet, la teneur en air par Volodia Lipenkov et le méthane par Grégory Teste et Laetitia Louergue. Je ne discuterai ici que des mesures en méthane. Pour Berkner, 147 mesures en méthane ont été effectuées avec une résolution de l'ordre de 6 m en moyenne (Figure 1). Par manque de glace, à certaines profondeurs, la résolution est moindre. L'incertitude sur les mesures est définie à 10 ppbv (1 σ).

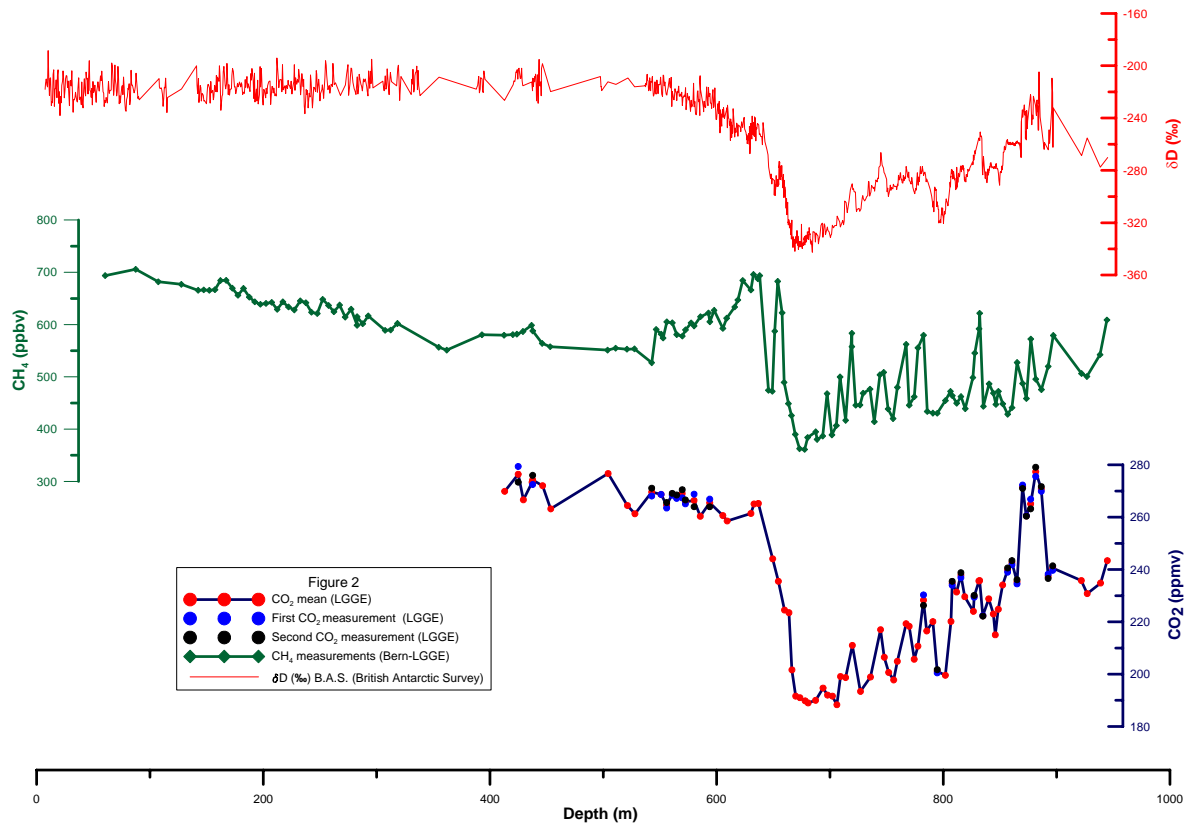


Figure 1 : Données en deutérium (ligne rouge), CH₄ (ligne verte) et CO₂ (ligne noire avec points rouge correspondant à la moyenne) sur le site de Berkner en fonction de la profondeur

A partir de ces résultats et en comparaison avec d'autres sites Antarctiques (EDC et Byrd), la période Holocène est définie avec des fortes concentrations en gaz à effet de serre de 0 à 640 m. La dernière transition avec la dernière période glaciaire entre 640 et 865 m est définie par une diminution des concentrations en gaz à effet de serre et en deutérium. La variabilité rapide est assez bien définie en méthane même si la résolution n'est pas suffisante pour définir tous les événements rapides de manière absolue. La dernière partie de 865 à 945 m montre une zone un peu particulière avec des concentrations en CO₂ caractéristiques d'un interglaciaire alors que les concentrations en méthane sont caractéristiques d'une période glaciaire.

2.3 Comparaison avec d'autres sites antarctiques et ébauche d'une datation gaz

L'idée était d'obtenir d'abord la datation gaz puis la datation glace par le biais du modèle de densification (détails techniques définis dans le poster de Martine Lefloch et article en cours de préparation). La datation gaz a été obtenue par comparaison des données CH₄ et CO₂ à celles d'EDC-Byrd pour le méthane et de Vostok-Byrd pour le CO₂ (Vostok et Byrd ont préalablement été calé sur EDC) (Figure 2). Les chronologies utilisées sont celles

d'EDC3beta4 et auront besoin d'être modifiées pour prendre en compte les dernières chronologies gaz et glace en cours (EDC3beta6 ; Parrenin et al., 2007 ; Louergue et al., 2007).

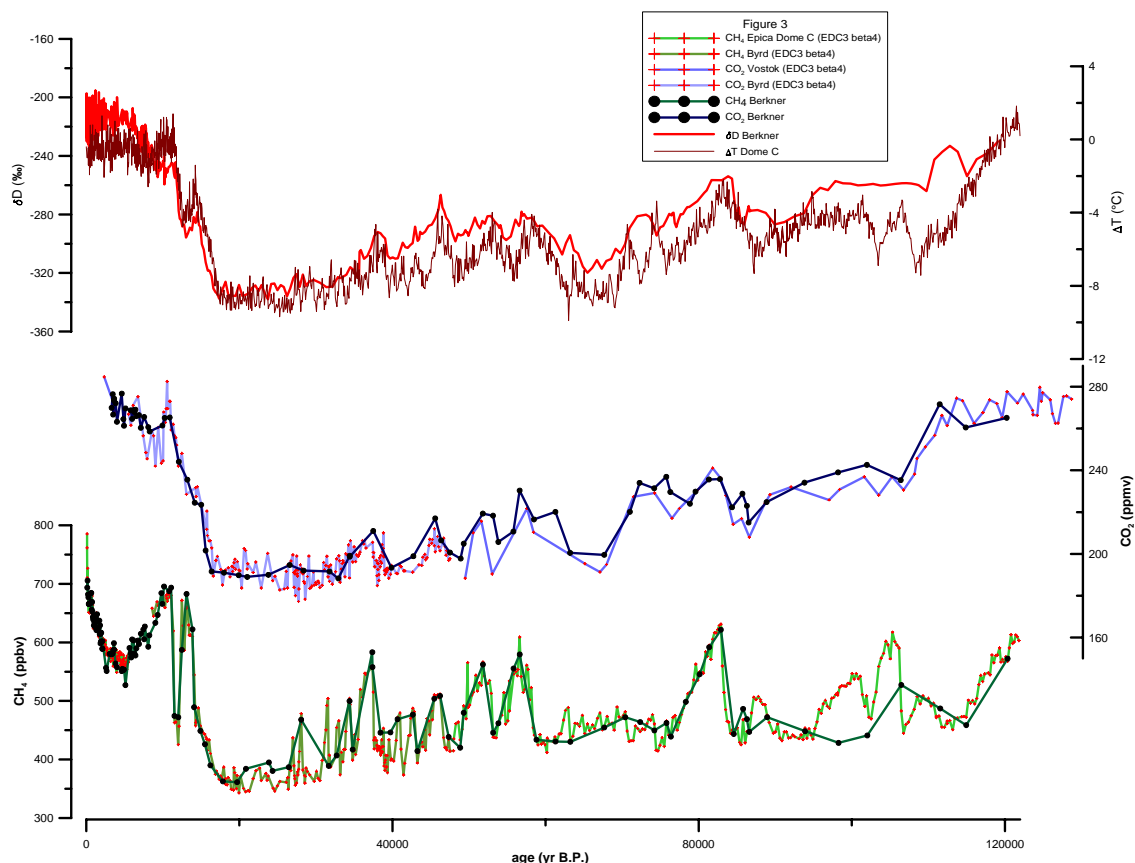


Figure 2 : De bas en haut : Données méthane à Berkner (ligne verte foncé et points noirs), à EDC (ligne verte claire, points rouges) et Byrd (ligne verte foncée et points rouges). Données CO₂ à Berkner (ligne noire), à Vostok (ligne bleue foncée), et à Byrd (ligne bleue claire). Données deutérium à Berkner (ligne rouge) et à EDC (ligne brune).

Jusqu'à 110 ka, nous voyons que les corrélations semblent en assez bon accord entre les différents enregistrements gaz ou glace. Au-delà pour la partie profonde, il est assez difficile de donner une datation précise juste par corrélation visuelle. Des diagrammes de phase CO₂-CH₄ ont été effectués sur le site de Berkner et d'EDC pour voir à quelle autre période il pouvait y avoir un enregistrement de valeurs basses en méthane synchrones de valeurs interglaciaires en CO₂. Plusieurs candidats sont possibles pour ce type d'enregistrement tels que les fins d'entrée en glaciation pour le MIS 5, voire même le MIS 11. Des données complémentaires sur cette zone et la compréhension de l'évolution de la calotte pour cette période aideront à mieux contraindre la chronologie.

3. Conclusions

Le CH₄ et le CO₂ ont montré encore une fois leur utilité dans les contraintes chronologiques et ont permis d'obtenir une chronologie gaz cohérente jusqu'à 110 ka. Le fond de la carotte de Berkner montre une zone perturbée et des recherches sont en cours pour en définir les causes

par le biais de mesures complémentaires en teneur en air, chimie, structure de la glace. De nouvelles mesures de gaz à effet de serre pourront être utiles également pour mieux contraindre cette zone.

Références Bibliographiques

Lefloch, M., Loulergue, L., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Chappellaz, J., Spahni, R. and Mulvaney, R. (2007). CO₂ and CH₄ measurements on the Berkner ice core: a constrain for evaluating the continuity and the chronology of the record. EGU, Vienna.

Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J.-M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G. M. and Chappellaz, J. (2007). "New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0-50 kyr." Climate of the past **3**: 527-540.

Mulvaney, R., Oerter, H., Peel, D. A., Graf, W., Arrowsmith, C., Pasteur, C. E., Knight, B., Littot, G. C. and Miners, W. D. (2002). "1000 year ice-core records from Berkner Island." Annals of Glaciology **35**.

Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G. M., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C. and Wolff, E. (2007). "The EDC3 age scale for the EPICA Dome C ice core." Climate of the past discussion **3**: 575-606.

Annexe 3 : “Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic ice cores” (Spahni et al., 2005)

Publié dans Science, Vol. 305, p.1317-1321

Renato Spahni, Jérôme Chappellaz, Thomas F. Stocker, Laetitia Louergue, Gregor Hausammann, Kenji Kawamura, Jacqueline Flückiger, Jakob Schwander, Dominique Raynaud, Valérie Masson-Delmotte, Jean Jouzel

Cet article publié dans Science en 2005 prend en compte toutes les données méthane et N₂O disponibles à cette époque sur les derniers 650 ka à partir de la carotte d’EDC et de Vostok (de MIS 7 à MIS 11). Renato Spahni, Bénédicte Lemieux et moi-même avons participé aux mesures du méthane sur la partie profonde de la carotte. J’ai participé à la discussion scientifique de ce papier dont les principaux résultats sont les suivants :

- La teneur atmosphérique en méthane et en N₂O n’a jamais atteint les niveaux actuels depuis 650 ka. Les variations d’amplitude avant et après 420 ka enregistrées en deutérium se confirment dans les enregistrements méthane avec de plus faibles amplitude avant 420 ka.

- Des artefacts en N₂O sont déterminés lorsque la glace contient beaucoup de poussières, typiques des époques glaciaires. C’est pourquoi lorsque les concentrations en poussières dépassent les 300 ppbw, les concentrations en N₂O enregistrées sont considérées comme des artefacts.

- La corrélation forte entre les températures antarctiques et les concentrations méthane ($r^2=0.8$) déjà définie dans d’autres études sur 400 ka (Delmotte et al., 2004 ; Petit et al., 1999) se confirme.

- La séquence des événements lors de MIS 13 ne montre pas exactement le même schéma que lors de la dernière déglaciation (Monnin et al., 2001). Durant la deuxième partie de la dernière terminaison, une importante remontée en méthane est notée que nous ne retrouvons pas dans l’enregistrement de MIS 13. Ceci peut s’expliquer par un retrait limité de la calotte vers le Nord, ne permettant pas un pulse de méthane important en seconde partie de transition climatique.

- Au niveau de MIS 11, les nouvelles données à haute résolution en méthane semblent infirmer l’hypothèse de Ruddiman (et al., 2003) qui proposait que l’augmentation marquée enregistrée en méthane serait liée à une ère anthropogénique précoce. Ruddiman proposait une mise en place de l’agriculture autour de 5 ka qui aurait eu des impacts sur les émissions de méthane.

The CO₂ record from the EPICA Dome C ice core reveals that atmospheric CO₂ variations during glacial-interglacial cycles had a notably different character before and after 430 kyr B.P. Before MIS 11, the amplitude of temperature was lower, and the duration of the warm phases has been much longer since then. In spite of these differences, the significant covariation of δD and CO₂ is valid in both periods. Before MIS 11, CO₂ concentrations did not exceed 260 ppmv. This is substantially lower than the maxima of the last four glacial cycles. The lags of CO₂ with respect to the Antarctic temperature over glacial terminations V to VII are 800, 1600, and 2800 years, respectively, which are consistent with earlier observations during the last four glacial cycles.

Our measurements have revealed an unexpected stable climate phase (MIS 15.1) during which the atmospheric CO₂ concentration was 251.5 ± 1.9 ppmv for many millennia (28,000 years, based on the EDC2 time scale), although the duration of MIS 15.1 is uncertain because of possible inaccuracies in the Dome C EDC2 time scale between MIS 12 and 15. However, the roughly 30,000-year duration of MIS 11 (and possibly MIS 15.1) demonstrates that long interglacials with stable conditions are not exceptional. Short interglacials such as the past three therefore are not the rule and hence cannot serve as analogs of the Holo-

cene, as postulated recently (24). Examining δD as a function of CO₂, we observe that the slope during the two new glacial cycles compared to the last four cycles is essentially the same. Therefore, the coupling of Antarctic temperature and CO₂ did not change significantly during the last 650 kyr, indicating rather stable coupling between climate and the carbon cycle during the late Pleistocene.

References and Notes

1. L. Augustin *et al.*, (EPICA community members), *Nature* **429**, 623 (2004).
2. J.-M. Barnola, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, C. Lorius, *Nature* **329**, 408 (1987).
3. D. M. Etheridge *et al.*, *J. Geophys. Res.* **101**, 4115 (1996).
4. B. Stauffer *et al.*, *Nature* **392**, 59 (1998).
5. H. Fischer, M. Wahlen, J. Smith, D. Mastroianni, B. Deck, *Science* **283**, 1712 (1999).
6. A. Indermühle *et al.*, *Nature* **398**, 121 (1999).
7. J. R. Petit *et al.*, *Nature* **399**, 429 (1999).
8. A. Indermühle, E. Monnin, B. Stauffer, T. F. Stocker, M. Wahlen, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 735 (2000).
9. E. Monnin *et al.*, *Science* **291**, 112 (2001).
10. K. Kawamura *et al.*, *Tellus* **55B**, 126 (2003).
11. E. Monnin *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 45 (2004).
12. U. Siegenthaler *et al.*, *Tellus* **57B**, 51 (2005).
13. J. Flückiger *et al.*, *Global Biogeochem. Cycles* **16**, 1010 (2002).
14. J. Ahn *et al.*, *J. Geophys. Res.* **109**, 10.1029/2003JD004415 (2004).
15. P. Falkowski *et al.*, *Science* **290**, 291 (2000).
16. Supplementary information concerning methods or assumptions is available on Science Online.
17. F. C. Bassinot *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**, 91 (1994).
18. J. Jouzel *et al.*, in preparation.
19. L. E. Lisiecki, M. E. Raymo, *Paleoceanography* **20**, 10.1029/2004PA001071 (2005).

20. D. W. Oppo, J. F. McManus, J. L. Cullen, *Science* **279**, 1335 (1998).
21. J. F. McManus, D. W. Oppo, J. L. Cullen, *Science* **283**, 971 (1999).
22. B. P. Flower *et al.*, *Paleoceanography* **15**, 388 (2000).
23. A. Landais *et al.*, *J. Geophys. Res.* **109**, 10.1029/2003JD004193 (2004).
24. W. F. Ruddiman, *Clim. Change* **61**, 261 (2003).
25. F. Joos, S. Gerber, I. C. Prentice, B. L. Otto-Bliesner, P. J. Valdes, *Global Biogeochem. Cycles* **18**, 10.1029/2003GB002156 (2004).
26. R. Spahni *et al.*, *Science* **310**, 1317 (2005).
27. E. W. Wolff *et al.*, in preparation.
28. D. Raynaud *et al.*, *Nature* **436**, 39 (2005).
29. V. Masson *et al.*, *Quaternary Res.* **54**, 348 (2000).
30. J. Schwander, B. Stauffer, *Nature* **311**, 45 (1984).
31. J. Schwander *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 4243 (2001).
32. N. Caillon *et al.*, *Science* **299**, 1728 (2003).
33. J. Jouzel *et al.*, *Nature* **329**, 403 (1987).
34. We thank K. Kawamura and G. Teste for assisting with the CO₂ measurements, L. Lisiecki and M. Raymo for access to the data of (19), and R. Spahni and F. Parrenin for fruitful discussions. This work is a contribution to the EPICA, a joint European Science Foundation/European Commission (EC) scientific program funded by the EC and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland, and United Kingdom. We acknowledge long-term financial support by the Swiss National Science Foundation, the University of Bern, the Swiss Federal Office of Energy, and EC Project EPICA-MIS. This is EPICA publication no. 133.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/310/5752/1313/DC1

Materials and Methods

Figs. S1 and S2

References

13 September 2005; accepted 1 November 2005
10.1126/science.1120130

Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic Ice Cores

Renato Spahni,¹ Jérôme Chappellaz,² Thomas F. Stocker,^{1*} Laetitia Loulergue,² Gregor Hausammann,¹ Kenji Kawamura,^{1,†} Jacqueline Flückiger,^{1,‡} Jakob Schwander,¹ Dominique Raynaud,² Valérie Masson-Delmotte,³ Jean Jouzel³

The European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C ice core enables us to extend existing records of atmospheric methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) back to 650,000 years before the present. A combined record of CH₄ measured along the Dome C and the Vostok ice cores demonstrates, within the resolution of our measurements, that preindustrial concentrations over Antarctica have not exceeded 773 ± 15 ppbv (parts per billion by volume) during the past 650,000 years. Before 420,000 years ago, when interglacials were cooler, maximum CH₄ concentrations were only about 600 ppbv, similar to lower Holocene values. In contrast, the N₂O record shows maximum concentrations of 278 ± 7 ppbv, slightly higher than early Holocene values.

Earth's climate during the late Pleistocene was characterized by ice age cycles with relatively short warm periods (interglacials) and longer cold periods (glacials) (1). The Vostok ice core provided an archive of climate and atmospheric composition over

the past four climatic cycles back to marine isotope stage (MIS) 11, about 420 thousand years before the present (420 kyr B.P.) (2). That record demonstrated the high correlation of temperature changes with greenhouse gas concentration changes in the atmo-

sphere in the past. The European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) Dome Concordia (Dome C) ice core (75°06'S, 123°21'E, 3233 m above sea level) provides an ice core archive much longer, spanning eight climatic cycles over the past 740 thousand years (ky) (3). It demonstrates that the oldest four interglacials were cooler but lasted longer than the younger interglacials. Such findings raise the question whether the greenhouse gases CH₄ and N₂O behaved differently before MIS 11. Here, we present CH₄ and N₂O records derived from the EPICA Dome C ice cores reaching back to 650 kyr B.P.

¹Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland. ²Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, CNRS-UJF), CNRS, 54 Rue Molières, 38402 St. Martin d'Hères, Grenoble, France. ³Institut Pierre Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS 1572, CE Saclay, Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

*To whom correspondence should be addressed: stocker@climate.unibe.ch

†Present address: Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244, USA.

‡Present address: Institute of Arctic and Alpine Research, University of Colorado at Boulder, 450 UCB Boulder, Colorado 80309-0450, USA.

Extracting air from bubbles trapped in polar ice enables us to reconstruct directly the past composition of the atmosphere. The records of CH₄ and N₂O over the past thousand years (4–6), the Holocene (7, 8), the transition from the last glacial maximum (LGM) to the Holocene (6, 9), parts of the last glacial period (10–14), and the last four glacial-interglacial cycles (2, 15–17) have provided important information about environmental changes in response to regional and global climate variations. Variations in the concentration of globally well-mixed atmospheric CH₄ are attributed to variations in the extent and the productivity of natural wetlands, the main natural sources (18). Similarly, variations in the atmospheric N₂O burden are thought to be dominated by variations in the global source strength. About two-thirds of the total preanthropogenic N₂O sources are terrestrial soils, and one-third are nitrification and denitrification processes in the ocean (13).

We present high-resolution records of CH₄ and N₂O covering MISs 2 to 7 (Fig. 1), to compare with existing records, and MISs 11 to 16 (Fig. 2), to extend the records back to an age of 650 kyr B.P. Measurements were performed along the EPICA Dome C ice cores (EDC96 and EDC99) at 553 and 476 different depth levels for CH₄ and N₂O, respectively, at the University of Bern and at Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) (19). The mean CH₄ time resolution is 770 years for MISs 2 to 7 and 840 years for MISs 11 to 16. All ages and their uncertainties are based on the EPICA EDC2 gas and ice age scales (3). N₂O analyses were performed only at Bern. Their resolution is similar for MISs 2 to 7 (760 years) but lower for MISs 12 to 16 (1110 years). To be consistent with existing Dome C data, offset corrections for both gases and both laboratories have been applied (19).

The Dome C N₂O record is disturbed by artifacts in certain depth intervals as in other ice cores (6, 13, 17, 20). High scattering of N₂O values is observed in depth intervals with elevated dust concentrations (19) (figs. S1 and S2) during parts of the cold periods MISs 2, 4, 6, 12, 14, and 16 (fig. S3). The EPICA Dome C dust record (19) is used to define depth intervals where the dust concentration exceeds 300 ppbw (parts per billion by weight). N₂O measurements in these depths are considered to be disturbed by artifacts and excluded from the record (fig. S3). The good agreement of the remaining record with records measured along other ice cores (Fig. 1) with different characteristics in the concentration of chemical impurities (6, 13, 14, 17) supports the assumption that this record shows atmospheric concentrations of the past. Although all samples might be contaminated at some level, no outliers are observed during the

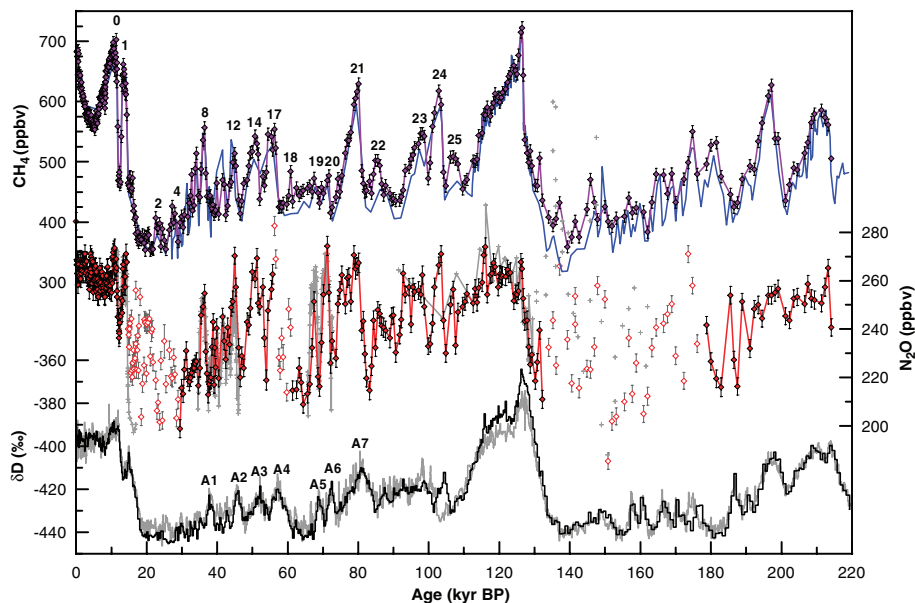


Fig. 1. Dome C CH₄ (purple line), N₂O (red line), and δD (black line) (3) records over the past 220 kyr. Also shown are Vostok CH₄ data (blue line) (2, 15) and δD data (gray line) (2). Vostok δD data were increased by 42‰ for better comparison. The Vostok CH₄ and δD records were individually synchronized to Dome C using wiggle matching (35). N₂O artifacts (open red diamonds) are separated from the N₂O record (red filled diamonds) with the aid of the dust record (figs. S1 to S3). Additionally, N₂O records published earlier (gray lines and crosses) (6, 13, 17), matched by CH₄ to Dome C, are shown for comparison. Error bars represent the 1 SD measurement uncertainty. Dome C CH₄ and N₂O data over the Holocene (8), the transition (9, 36), and the LGM (20, 36) are included in this data set. Dome C measurements covering the time period 0 to 40 kyr B.P. (depth interval 99.5 to 783.8 m) were performed along the EDC96 core, whereas older samples are from the EDC99 core. Numbers 0 to 25 above the CH₄ record denote D/O events (23), and A1 to A7 denote Antarctic warming events (37). Data are plotted on the EDC2 time scale (3).

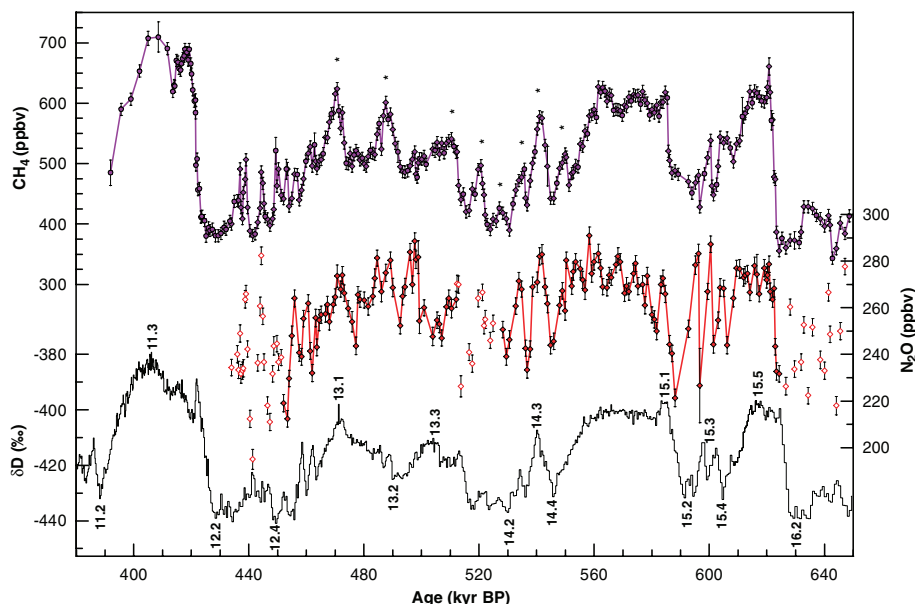


Fig. 2. Dome C CH₄ (purple line) and N₂O (red line) records over the period of MISs 11 to 16, together with high-resolution δD data from Dome C (24) (black line). CH₄ measurements performed at Bern are shown as purple diamonds, whereas LGGE measurements are shown as purple circles. N₂O artifacts (red open diamonds) are separated from the N₂O record (red filled diamonds) with the aid of the dust record (figs. S1 to S3). Error bars represent the 1 SD measurement uncertainty. Dome C CH₄ data over termination V (3) is included in this data set. Parts of the CH₄ record marked with a star (*) are regular events whose amplitude could be strongly influenced by the precession signal as seen in low- to mid-northern latitude summer insolation. MISs are labeled on the bottom (cold stages) and top (warm stages) of the δD record. Data are shown on the EDC2 time scale (3).

highly resolved Holocene. This supports our assumption that other interglacials are also likely free from artifacts.

The Dome C CH₄ data over the last two glacial cycles (Fig. 1) are in good agreement with the Vostok CH₄ record (15, 19), as well as Greenland CH₄ records, when taking into account the inter-polar difference (7, 21) and the signal attenuation at low accumulation sites (22). The Dome C CH₄ data over the last glacial period confirm the close relation with the 25 Dansgaard/Oeschger (D/O) events as recorded in the North Greenland Ice-Core Project (NGRIP) temperature proxies (23). In addition, we find that N₂O also varied during the last glacial period in parallel with the most prominent D/O events (Fig. 1), in agreement with previous results (6, 13, 14, 16). N₂O reaches Holocene concentrations of 253 to 272 ppbv (parts per billion by volume) (single values) (8) during the maximum of some of these events and during the last interglacial (14, 17). The lowest values found, about 200 ppbv, are similar to those in records published earlier (13, 14). Because the CH₄ and N₂O measurements were performed on the same extracted air samples, a direct comparison without relative time uncertainty is possible between the two gases. The start and end points of single D/O events in CH₄ and N₂O do not necessarily coincide (13); e.g., the N₂O concentrations at D/O event 21 start to rise more than 1000 years earlier than CH₄ concentrations. Furthermore, N₂O remains at interglacial values for this specific event,

when CH₄ has already dropped to glacial values at the end of the event. The amplitude of some events differs substantially between the two gases as demonstrated by D/O events 19 and 20, also shown in the GRIP record (13) (Fig. 1).

The depth interval from 2700 to 3060 m in the EPICA Dome C core permits us to make reconstructions of climate and atmospheric composition for the interval 390 to 650 kyr B.P., most of which precedes the Vostok record (2). CH₄ and N₂O measurements performed over this depth interval are shown in Fig. 2, together with high-resolution δ D measurements (24).

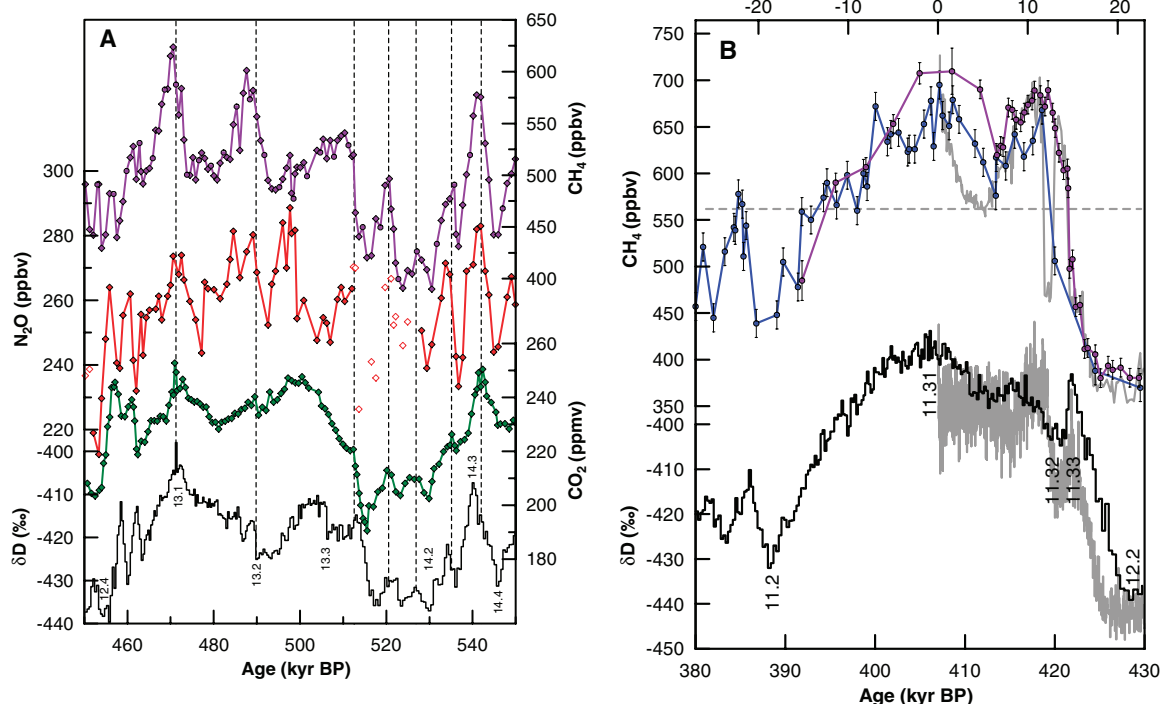
To better characterize warm and cold intervals during the past 650 ky, we refer to "interglacial" as a period during which δ D exceeds -403‰ (per mil) (3). The use of this definition marks MISs 1, 5.5, 7.3, 7.5, 9.3, and 11.3 as interglacials, which is consistent with the marine records (1). In the following, we describe the individual counterparts of the marine stages (25) from MISs 16.2 to 11.2.

At 624 kyr B.P., at the end of MIS 16.2, CH₄ falls to a value of 368 ppbv (mean over 7 ky), comparable to the low CH₄ concentration during MIS 6 and MIS 2 in the Dome C record. The increase (termination VII) into MIS 15.5 by about 250 ppbv is smaller than at the younger terminations I, II, IV, and V (15). While CH₄ only reaches the mean Holocene (0.3 to 10 kyr B.P.) level of 608 ppbv during MIS 15.1 (600 ppbv, mean over 27 ky) and 15.5 (617 ppbv, mean over 7 ky),

the corresponding mean N₂O concentrations of 272 ppbv and 274 ppbv are higher than the Holocene mean (262 ppbv) but similar to early Holocene values. Both records, CH₄ and N₂O, show the distinct separation of MISs 15.1 and 15.5 (Fig. 2) by lower concentrations and three shorter events each during the colder near-glacial periods of MISs 15.2 to 15.4. MIS 15.1 is a surprisingly stable climatic period (1 SD: ± 15 ppbv CH₄, ± 6 ppbv N₂O). Its duration is about 27 ky on the EDC2 age scale. A similar duration is seen in the records of δ D (24) and CO₂ (26); related uncertainties are discussed in (26).

In Fig. 3A, δ D is plotted together with CO₂ (26), CH₄, and N₂O, showing the transition from MISs 14 to 13. During MIS 14, the three gases are closely linked in terms of their timing: Relative maxima (dashed lines) occur at the same time within the data resolution. One of these maxima corresponds to MIS 14.3. CO₂, CH₄, and N₂O seem to lead the δ D record and therefore, Antarctic temperature, by about 2000 ± 500 years. However, this could be due to an artifact in the EDC2 time scale, as discussed in Siegenthaler *et al.* (26). During MIS 13, the relative CO₂, CH₄, and N₂O maxima are slightly out of phase. In contrast to younger glacial terminations (2), the temperatures do not rise directly to a local maximum. Instead, the δ D, CO₂, and CH₄ records reveal a transition to the warmest phase (MIS 13.1), which evolves in steps with relapses in between. Nevertheless, sequences of the CO₂ and CH₄ increases to

Fig. 3. (A) Dome C CO₂ (26) (green line), CH₄ (purple line), and N₂O (red line) records over the period of MISs 13 to 14 as shown in Fig. 2, together with high-resolution δ D data from Dome C (24) (black line). Vertical dashed lines highlight the coincidence of local CO₂, CH₄, and N₂O maxima. Data are plotted on the EDC2 time scale (3). (B) CH₄ records from Dome C (purple line) and Vostok (15, 30) (blue line), together with high-resolution δ D data from Dome C (24) (black line) covering MIS 11 (labeled at the bottom). The data from MIS 1 are shown as gray lines (time axis on top) for comparison; the curves are aligned by synchronizing the two glacial-interglacial CH₄ increases. Error bars represent the 1 SD measurement uncertainty. Data are plotted on the EDC2 age scale (3).



MISs 13.3 and 13.1 look similar to those of the last deglaciation (9): CO₂ rises first, CH₄ is delayed, and CO₂ stops rising when CH₄ rises abruptly. In comparison to the last deglaciation, the CH₄ rise at 513 kyr B.P. is rather small. This may be explained by the colder interglacial temperatures that would have favored a relative increase in methanotrophy over methanogenesis, thereby contributing to lowered net CH₄ emissions in the northern extratropics and/or the subtropical and tropical regions. Additionally, the Northern Hemisphere ice sheets may not have retreated as far north during MIS 13. As a consequence, the uncovered areal extent of additional CH₄ source regions was smaller and therefore, the CH₄ overshoot, usually found at terminations, may not have occurred.

At this point, it is difficult to characterize MISs 13 and 15 as interglacials, because the δD values barely exceed -403‰ . We therefore refer to these periods as intermediate warm periods (IWP) (27). This and their specific evolution of CH₄ suggests that they are similar to MISs 5.1 to 5.3 and MISs 7.1 to 7.3 (2) (Fig. 4). In all cases, regular events with CH₄ amplitudes of 50 to 140 ppbv occurred, similar to events marked by stars in Fig. 2. The average return time of the events during MIS 13 is approximately 20 ky, and they last for 5 to 10 ky. The origin of these fluctuations is probably related to the precession cycle (19 to 23 ky) of summer insolation in mid-low to low northern latitudes, as observed for the CH₄ amplitude

during the last glacial period (13). The N₂O amplitude appears to be modulated by different mechanisms from those responsible for CH₄, as seen in MISs 13 and 15 (e.g., at 498 and 596 kyr B.P.), where N₂O peaks are quite large despite the small CH₄ peaks. Similar discrepancies are in fact found in the last glacial period, e.g., at D/O events 19 and 20 (13).

MIS 12 is believed to be a very cold period showing millennial time-scale variations similar to those observed in the last glacial period (28). The Dome C record shows CH₄ variations lasting about 1 to 3 ky, with amplitudes of 40 to 120 ppbv (Fig. 2). In addition, Antarctic warming events of 7 to 19‰ are present in the δD record. Their independent evolution on millennial time scales is an indication that the bipolar seesaw may have been operational also during MIS 12 (29), but the resolution of our measurements and the uncertainty in their timing prevent us from drawing final conclusions.

Our CH₄ measurements provide an undisturbed record for the entire MIS 11 (Fig. 3B) and support, except for a small offset (19), the recently reconstructed MIS 11 record of Vostok (30). This is important for two reasons. First, MIS 11 is the longest warm phase of the Antarctic temperature record over the past 740 ky (24), with a mean temperature comparable to the Holocene. CH₄ exceeded the minimum Holocene value of 560 ppbv for more than 28 ky. Second, CH₄ increased to 689 ppbv at ter-

mination V, followed by an early decrease for about 5000 years, which is very similar to the early Holocene CH₄ record (gray curves in Fig. 3B). It then rose to the high concentration of about 700 ppbv. Ruddiman (31) argued that such a behavior of the CH₄ during the early Holocene is due to early anthropogenic interference and that this would be unique. Our data provide a crucial counterexample to this postulated behavior: The early temporary reduction was clearly not an indication of an impending ice age, which started some 20,000 years later in MIS 11, and the increase after this reduction has been established without human influence.

The good agreement between the Dome C and the Vostok (15, 30) record over MISs 1 to 7 and MIS 11 increases our confidence in the fidelity of a composite record of atmospheric CH₄ over the past 650 ky (Fig. 4). The composite record, established by wiggle matching (32), demonstrates, within the resolution of our measurements, that preindustrial atmospheric concentrations of CH₄ reconstructed from two Antarctic ice cores have not exceeded 773 ± 15 ppbv (single values at MIS 9.3) during the past 650 ky. The highest mean N₂O values (278 ppbv ± 7 ppbv) over at least a period of 7 ky covered by our records are found during MIS 15.1, slightly higher than early Holocene values. The differing response to climate change of CH₄ and N₂O during MISs 15.1 and 15.5 suggests that the main source regions and/or strengths may strongly differ during interglacials and IWP. High levels are sustained longer for N₂O than for CH₄ during MISs 5.5, 15.1, and 15.3 (Fig. 4), either due to the release of oceanic N₂O or because N₂O soil sources are also productive under semiarid conditions (13).

In general, CH₄ is well correlated with δD on glacial-interglacial time scales (>40 ky), including lower CH₄ concentrations during the IWP than during interglacials of the past 420 ky. At terminations, the amplitude of the CH₄ increase is highly correlated with the corresponding Antarctic temperature ($r^2 = 0.80$). CH₄ has mainly tropical and Northern Hemisphere sources, but only very small austral sources (mainly open-ocean contributions), which suggests that the generally smaller glacial-interglacial temperature change before 440 kyr B.P. revealed by Dome C δD was also of global importance at that time (33). The precessional insolation signal in low- to mid-northern latitudes has a strong influence on the amplitude of CH₄ variations for glacial periods and IWP, but the Northern wetlands, episodically covered by boreal ice sheets and exposed to different precipitation patterns, are likely to contribute to this D/O-like variability of the CH₄ concentration (21). Furthermore, sink feedbacks, through changes

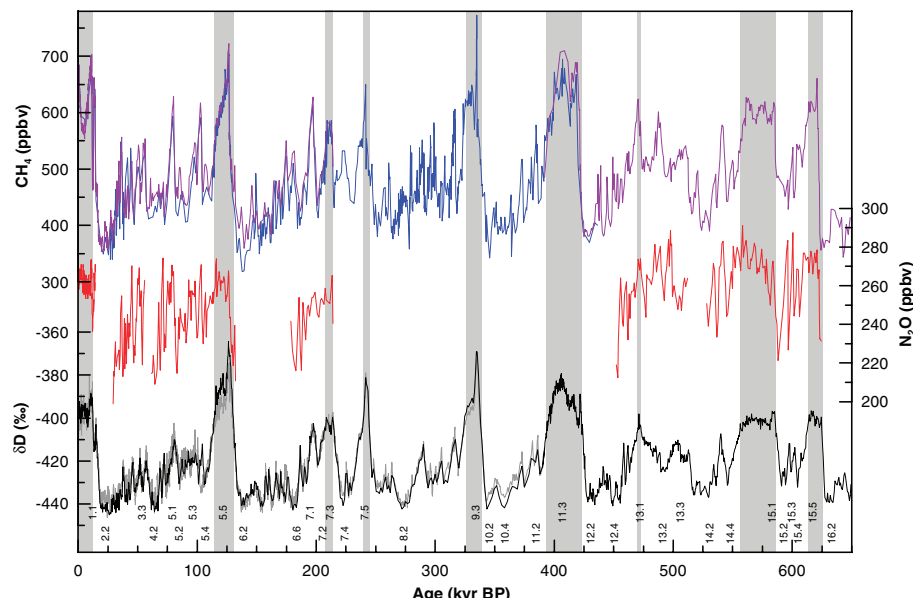


Fig. 4. CH₄ record over the past 650 ky, composed of Dome C CH₄ (purple line) [(8, 9) and new data] and Vostok CH₄ (blue line) (2, 15). Also shown are the N₂O data measured along the Dome C ice cores (red line) [(8, 20, 36) and new data] and δD records from Dome C (black line) (24) as well as those from Vostok +42‰ (gray line) (2). N₂O artifacts are not shown in this figure. Gray shaded areas highlight interglacial periods with a δD value $> -403\text{‰}$ as defined in (3). Numbers of MISs are given at the bottom of the figure (25). Data are shown on the EDC2 time scale (3).

of hydrocarbon emissions from the terrestrial biosphere, could have been considerable (34).

References and Notes

- L. E. Lisiecki, M. E. Raymo, *Paleoceanography* **20**, PA1003 (2005).
- J. R. Petit *et al.*, *Nature* **387**, 359 (1999).
- EPICA Community Members, *Nature* **431**, 147 (2004).
- T. Blunier *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 2219 (1993).
- D. M. Etheridge, L. P. Steele, R. J. Francey, R. L. Langenfelds, *J. Geophys. Res.* **103**, 15979 (1998).
- J. Flückiger *et al.*, *Science* **285**, 227 (1999).
- J. Chappellaz *et al.*, *J. Geophys. Res.* **102**, 15987 (1997).
- J. Flückiger *et al.*, *Global Biogeochem. Cycles* **16**, 1010 (2002).
- E. Monnin *et al.*, *Science* **291**, 112 (2001).
- T. Blunier *et al.*, *Nature* **394**, 739 (1998).
- E. J. Brook, T. Sowers, J. Orchardo, *Science* **273**, 1087 (1996).
- J. Chappellaz *et al.*, *Nature* **366**, 443 (1993).
- J. Flückiger *et al.*, *Global Biogeochem. Cycles* **18**, GB1020 (2004).
- T. Sowers, R. B. Alley, J. Jubenville, *Science* **301**, 945 (2003).
- M. Delmotte *et al.*, *J. Geophys. Res.* **109**, D12104 (2004).
- K. Kawamura, thesis, Tohoku University, Tohoku, Japan (2000).
- T. Sowers, *J. Geophys. Res.* **106**, 31903 (2001).
- J. Chappellaz, I. Y. Fung, A. M. Thompson, *Tellus* **45B**, 228 (1993).
- Materials and methods are available as supporting material on Science Online.
- B. Stauffer, J. Flückiger, E. Monnin, T. Nakazawa, S. Aoki, *Mem. Natl. Inst. Polar Res.* **57**, 139 (2003).
- A. Dällenbach *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 1005 (2000).
- R. Spahni *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1571 (2003).
- NorthGRIP Project Members, *Nature* **431**, 147 (2004).
- J. Jouzel, in preparation.
- M. Sarntinoranont, R. Tiedemann, *Paleoceanography* **5**, 1 (1990).
- U. Siegenthaler *et al.*, *Science* **310**, 1313 (2005).
- For MISs 13.1, 13.3, 15.1, and 15.5, δD barely exceeds -403‰ , so we use the term intermediate warm period (IWP) for those periods with a lower δD that is still above -425‰ (minimum at MIS 13.2 in Fig. 2). This applies also to MISs 5.1, 5.3, 7.1, and 7.3.
- D. W. Oppo, J. F. McManus, J. L. Cullen, *Science* **279**, 1335 (1998).
- T. F. Stocker, S. J. Johnsen, *Paleoceanography* **18**, 1087 (2003).
- D. Raynaud *et al.*, *Nature* **436**, 39 (2005).
- W. F. Ruddiman, *Clim. Change* **61**, 261 (2003).
- The synchronization of the Vostok to the longer Dome C record first has been wiggle matched (35) by δD . Then, Vostok gas ages are calculated using Vostok age A55 (15), refined by directly matching (35) CH_4 from Vostok to Dome C in overlapping periods.
- V. Masson-Delmotte *et al.*, in preparation.
- P. J. Valdes, D. J. Beerling, C. E. Johnson, *Geophys. Res. Lett.* **32**, L02704 (2005).
- J. Schwander *et al.*, *J. Geophys. Res.* **102**, 19483 (1997).
- B. Stauffer *et al.*, *Ann. Glaciol.* **35**, 202 (2002).
- T. Blunier, E. J. Brook, *Science* **291**, 109 (2001).
- We thank U. Siegenthaler, F. Lambert, T. Blunier, and B. Stauffer for discussions and two anonymous reviewers for their comments. This is EPICA publication no. 134. This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint ESF (European Science Foundation)/European Commission (EC) scientific program, funded by the EC and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland, and the United Kingdom. We acknowledge long-term financial support by the Swiss National Science Foundation and the Swiss Federal Office of Energy for both science and logistic contributions to EPICA and to the University of Bern. Support was also provided by the French program PNEDC (INSU-CNRS), and the EC project EPICA-MIS.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/310/5752/1317/DC1

Materials and Methods

Figs. S1 to S3

References

13 September 2005; accepted 2 November 2005
10.1126/science.1120132

Assistance of Microbial Glycolipid Antigen Processing by CD1e

Henri de la Salle,^{1*} Sabrina Mariotti,^{2*} Catherine Angenieux,^{1*} Martine Gilleron,^{3*} Luis-Fernando Garcia-Alles,⁴ Dag Malm,⁵ Thomas Berg,⁶ Samantha Paoletti,² Blandine Maître,¹ Lionel Mourey,⁴ Jean Salamero,⁷ Jean Pierre Cazenave,⁸ Daniel Hanau,¹ Lucia Mori,² Germain Puzo,^{3†} Gennaro De Libero^{2†}

Complexes between CD1 molecules and self or microbial glycolipids represent important immunogenic ligands for specific subsets of T cells. However, the function of one of the CD1 family members, CD1e, has yet to be determined. Here, we show that the mycobacterial antigens hexamannosylated phosphatidyl-*myo*-inositols (PIM₆) stimulate CD1b-restricted T cells only after partial digestion of the oligomannose moiety by lysosomal α -mannosidase and that soluble CD1e is required for this processing. Furthermore, recombinant CD1e was able to bind glycolipids and assist in the digestion of PIM₆. We propose that, through this form of glycolipid editing, CD1e helps expand the repertoire of glycolipidic T cell antigens to optimize antimicrobial immune responses.

Particular subsets of T cells recognize lipidic and glycolipidic antigens presented by CD1a, b, c, or d proteins, which are antigen-presenting molecules structurally similar to major histocompatibility complex (MHC) class I proteins (1). However, unlike classical MHC molecules, CD1 proteins are functionally nonpolymorphic and expressed in a restricted number of cell types, including myeloid dendritic cells (DCs) (2). Each CD1 isotype can be characterized by a distinct intracellular trafficking pathway, which allows the capture of lipid antigens either in late or early endosomal compartments (2). In

particular, CD1b binds glycolipid antigens in MHC class II-enriched lysosomes (3) and returns to the plasma membrane to stimulate antigen-specific T cells.

CD1-presented lipid antigens can be of self (4–7) or microbial (8–14) origin and can include one or more acyl appendages that anchor into the hydrophobic pockets of CD1 protein, as well as a polar moiety directed out toward the T cell receptor (TCR). Exposed amino acids present in α helices of CD1 molecules, together with polar groups of the antigen, directly interact with the TCR and thus constrain the space be-

tween CD1 and TCR (7, 12, 15, 16). Because such constraint is likely to prevent accommodation and recognition of antigens with large polar heads, it is generally accepted that antigenic glycolipids and lipoglycans with large oligosaccharide moieties are first processed so that T cell recognition can take place.

Relatively little is known about the molecular mechanisms of glycolipid processing. However, previous work has demonstrated that, to be recognized, the oligosaccharide moiety of Gal(α 1 \rightarrow 2)GalCer must first be cleaved by the lysosomal α -galactosidase (17) in the presence of lipid transfer proteins (LTPs) known as saposins, which are involved in the catabolism of endogenous glycolipids (18).

Some species express a particular CD1 isoform, CD1e, which has remained the only member of this protein family with undetermined function. CD1e molecules mainly localize within Golgi compartments of

¹INSERM, U725, Etablissement Francais du Sang-Alsace, F-67065 Strasbourg, France. ²Experimental Immunology, Department of Research, Basel University Hospital, CH-4031 Basel, Switzerland. ³CNRS, UMR 5089, Immunochimie et Glycoconjugués Mycobacteriens, and ⁴Biophysique Structurale, Département Mécanismes Moléculaires des Infections Mycobactériennes, Institut de Pharmacologie et de Biologie Structurale, F-31077 Toulouse Cedex, France. ⁵Department of Medicine and ⁶Department of Pathology, University Hospital of Northern Norway, N-9038 Tromsø, Norway. ⁷CNRS, UMR 144, Institut Curie, F-75005 Paris, France. ⁸INSERM, U311, Etablissement Francais du Sang-Alsace, F-67065 Strasbourg, France.

*These authors contributed equally to this work.

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: gennaro.delibero@unibas.ch (G.D.L.); germain.puzo@ipbs.fr (G.P.)

Annexe 4 : “One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica” (EPICA, c.m. 2006)

Publié dans Nature, Vol. 444, p. 195-198
EPICA Community Members

Cet article publié dans Nature en 2006 utilise la composante méthane comme outil de corrélation entre les carottes de l’Hémisphère Nord (North GRIP) et de l’Hémisphère Sud (EDML). Ceci a permis de comparer directement les variations rapides de températures enregistrées dans les deux Hémisphères et ainsi discuter des relations de phase et du principe du seesaw. Mon apport pour ce papier a surtout été au niveau des mesures méthane qui ont toutes été produites entre les laboratoires de Berne et de Grenoble. Nous avons donc collaboré avec Renato Spahni pour produire ces données utilisées dans ce papier comme outil de comparaison. J’ai participé également aux discussions préliminaires (et postérieures par le biais de l’article de l’annexe 5) sur la corrélation méthane et les implications pour le delta âge. Nous avons déjà présenté une analyse de cet article dans le chapitre IV dont la principale information était un couplage un à un entre les événements les plus chauds en Antarctique et les événements de Dansgaard-Oeschger les plus longs au Groenland.

One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica

EPICA Community Members*

Precise knowledge of the phase relationship between climate changes in the two hemispheres is a key for understanding the Earth's climate dynamics. For the last glacial period, ice core studies^{1,2} have revealed strong coupling of the largest millennial-scale warm events in Antarctica with the longest Dansgaard–Oeschger events in Greenland^{3–5} through the Atlantic meridional overturning circulation^{6–8}. It has been unclear, however, whether the shorter Dansgaard–Oeschger events have counterparts in the shorter and less prominent Antarctic temperature variations, and whether these events are linked by the same mechanism. Here we present a glacial climate record derived from an ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, which represents South Atlantic climate at a resolution comparable with the Greenland ice core records. After methane synchronization with an ice core from North Greenland⁹, the oxygen isotope record from the Dronning Maud Land ice core shows a one-to-one coupling between all Antarctic warm events and Greenland Dansgaard–Oeschger events by the bipolar seesaw⁶. The amplitude of the Antarctic warm events is found to be linearly dependent on the duration of the concurrent stadial in the North, suggesting that they all result from a similar reduction in the meridional overturning circulation.

The glacial climate in the North Atlantic region is characterized by rapid shifts from cold stadial to warmer interstadial conditions^{3,4,9}. Greenland temperatures during these Dansgaard–Oeschger (D–O) events rise by 8–16 °C (refs 10, 11) within a few decades followed by a less rapid temperature decline back to stadial conditions. In contrast, glacial climate in the circum-Antarctic region exhibits slower millennial changes with smaller temperature amplitudes of only 1–3 °C (refs 1, 12, 13). After synchronization of Greenland and Antarctic ice core records^{1,2} using the global atmospheric change in CH₄ concentrations, a conspicuous phase relationship between the largest Antarctic warmings (A1–A7; ref. 1) and the longest D–O events was observed with the south warming during the stadial conditions in the north, and starting to cool as soon as the D–O warming set in. This bipolar seesaw pattern was explained by changes in the heat and freshwater flux connected to the Atlantic Meridional Overturning Circulation (MOC), where a stronger MOC leads to increased drainage of heat from the Southern Ocean heat reservoir^{6,7}.

In principle, an interhemispheric climate coupling by the bipolar seesaw should also apply for all the short D–O events. However, to what extent this concept is also able to explain the higher-frequency climate variability in Antarctic ice cores remained unclear (as discussed for example, in ref. 14 and references therein). Here we report

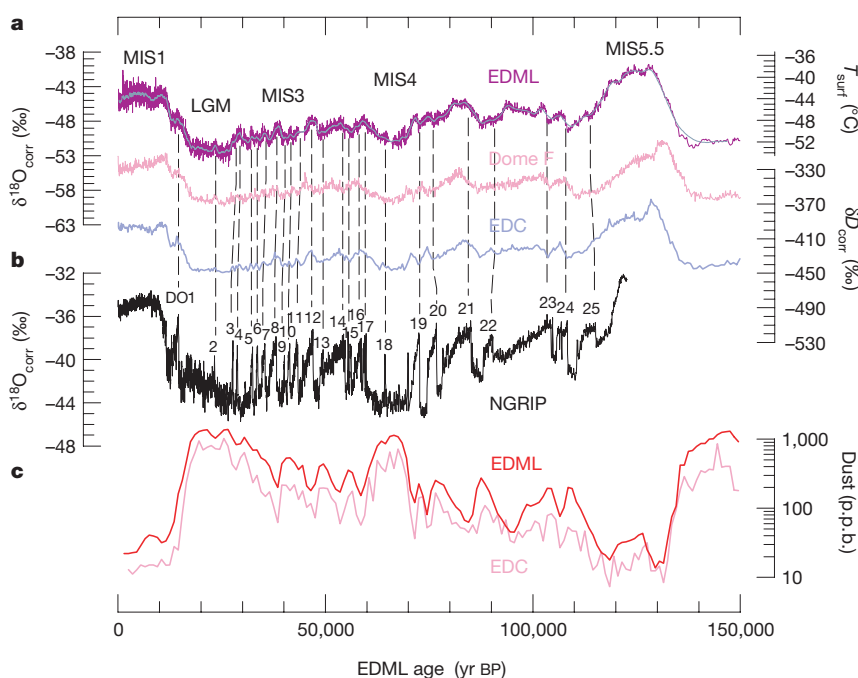


Figure 1 | Antarctic stable isotope records show synchronous millennial variations during the last glacial, whereas rapid variations are encountered in Greenland. **a**, EDML $\delta^{18}\text{O}$ record (purple, 0.5-m resolution; grey, 15-m running mean) after sea level and upstream correction (see Supplementary Information) over the past 150 kyr. The record shows features similar to those of the EDC¹² (blue) and the Dome F¹³ (pink) isotope records but with more fine structure during MIS3 and MIS4. We note that EDML and EDC are plotted on the new common EDC3 timescale (see Supplementary Information) while Dome F is plotted on its individual timescale. The temperature axis on the right side indicates approximate surface temperatures at EDML as derived from the spatial $\delta^{18}\text{O}$ /temperature gradient (see Supplementary Information). **b**, $\delta^{18}\text{O}$ record of the NGRIP ice core (grey)⁹. **c**, Mineral dust records of the EDML (red) and EDC¹² (pink) ice cores at 1,000-yr resolution; these dust records were used for synchronization of the cores.

*A full list of authors and their affiliations appears at the end of the paper.

on the climate record over the last glacial cycle from a new ice core drilled within the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) in the interior of Dronning Maud Land, hence denoted EDML, at 75° S, 0° E, 2,892 m.a.s.l. (metres above sea level), with a recent accumulation rate of 6.4 cm water equivalent (w.e.) per year¹⁵. This site was chosen to complement the long EPICA Dome C (EDC, 75° S, 123° E, 3,233 m.a.s.l., 2.5 cm w.e. yr⁻¹) record¹², because EDML is the first deep ice core in the Atlantic sector of the Southern Ocean region¹⁶ and thus located near the southern end of the bipolar seesaw. The snow accumulation at EDML is two to three times higher than at other deep drilling sites on the East Antarctic plateau, so higher-resolution atmosphere and climate records can be obtained for the last glacial period, making the EDML core especially suitable for studying decadal-to-millennial climate variations in Antarctica.

In Fig. 1 the EDML $\delta^{18}\text{O}$ record as proxy for local temperature on the ice sheet is shown in 0.5-m resolution (equivalent to 15–30 yr during the marine isotope stage MIS3 and 100–150 yr during MIS5) after correction for upstream and glacial–interglacial ice sheet altitude effects (see Supplementary Information). The overall pattern closely resembles that recorded in most Antarctic ice cores previously covering this time period^{12,13,17}. Also, very similar dust profiles (Fig. 1) are encountered at EDML and EDC, related to parallel changes in climate conditions in the Patagonian dust source region common to both cores¹⁸. Despite the high correlation of the EDML $\delta^{18}\text{O}$ and the EDC δD record over the last 150,000 yr ($r^2 = 0.94$ for 250-yr averages) some distinct differences exist. In the penultimate warm period (MIS5.5) the EDML $\delta^{18}\text{O}$ record indicates temperatures about 4–5 °C higher than those of the Holocene, in line with other ice cores from the East Antarctic plateau^{12,13,17}. However, $\delta^{18}\text{O}$ at EDML exhibits persistently higher $\delta^{18}\text{O}$ values over the entire duration of MIS5.5 while other ice cores on the East Antarctic plateau show a substantial drop after an initial climate optimum^{12,13}. We note that this difference is not due to the altitude corrections applied to the EDML $\delta^{18}\text{O}$ record (see Supplementary Information), because a similar temporal evolution during MIS5.5 is also seen in the uncorrected data. Instead, a smaller cooling at EDML in the course of MIS5.5 compared to EDC and Dome Fuji is consistent with marine sediment records from the Atlantic sector of the Southern Ocean revealing persistently warmer summer sea surface temperatures

and a reduced winter sea ice cover throughout MIS5.5 (ref. 19). This suggests that there were regional differences in temperature and sea ice evolution during this period for the Atlantic and Indian Ocean sector.

The most outstanding feature of the high-resolution EDML record is the pronounced millennial variability during the glacial. As indicated by the dashed lines in Fig. 1 each of the warming episodes in Antarctica can be related to a corresponding D–O event, but only synchronization of the age scales allows us to assign them unambiguously and to pinpoint the phase relationship between climate changes in Greenland and Antarctica. To do this, the EDML core has been synchronized (see Supplementary Information) to the layer counted NGRIP ice core^{20,21} over MIS3, using high-resolution CH_4 profiles over the last 55 kyr from the NGRIP, GRIP and GISP2 ice cores^{1,11}. The synchronized $\delta^{18}\text{O}$ records are shown in Fig. 2. Also plotted is the CH_4 synchronized $\delta^{18}\text{O}$ record from the Byrd ice core¹ and new high-resolution δD data from EDC²² which closely resemble the temperature variability found at EDML during MIS3 and support an Antarctic-wide interpretation of these fluctuations. The higher glacial snow accumulation at EDML (~ 3 cm w.e. yr⁻¹) compared to that at EDC, Dome Fuji or Vostok (~ 1.4 cm w.e. yr⁻¹) implies a CH_4 synchronization two to three times better than at those sites. The synchronization uncertainty for MIS3 ranges from 400 to 800 yr for all events in the EDML record, making the synchronization error for EDML always much smaller than the duration of the events themselves.

This is important, because this allows an unequivocal one-to-one assignment not only of the well-known large warm events in Antarctica (A1, A2 and so on) but of each single isotope maximum indicated in Fig. 2 with a corresponding D–O event in the north. Although the exact timing of the temperature maxima relative to the stadial/interstadial transitions cannot be discerned more precisely than the synchronization error, it is evident that each Antarctic warming starts significantly before the respective D–O event. In addition, a synchronization of the stable water isotope records of the GRIP and EDC ice cores using the ¹⁰Be production anomaly around 41,000 yr BP, which constrains the in-phase relationship of the onset of D–O 10 and the respective Antarctic δD maximum to better than 200 yr (ref. 23), supports our CH_4 match. Accordingly, we suggest a new Antarctic Isotope Maximum (AIM) nomenclature in Fig. 2

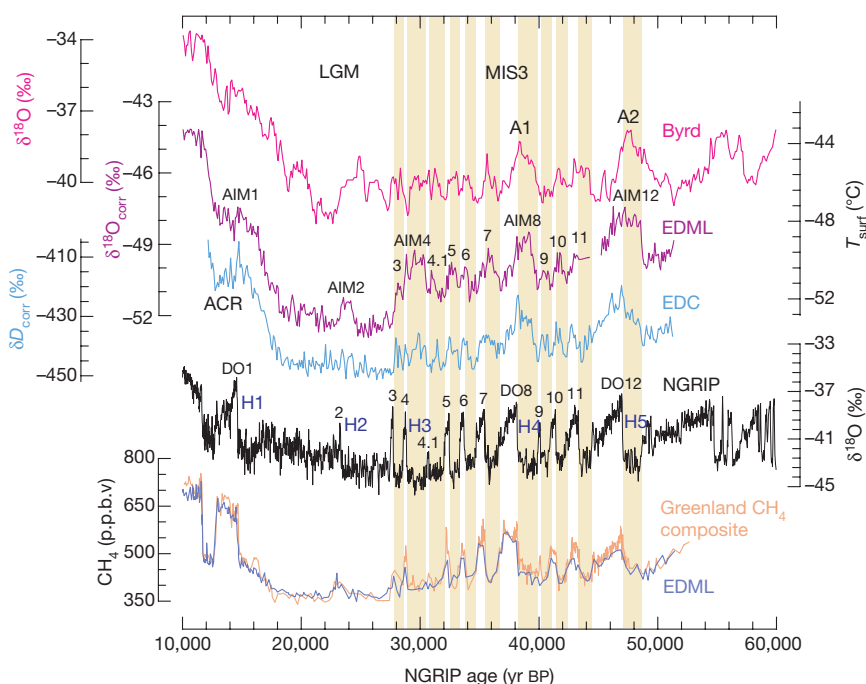


Figure 2 | Methane synchronization of the EDML and the NGRIP records reveals a one-to-one assignment of each Antarctic warming with a corresponding stadial in Greenland. Displayed are 100-yr averages during MIS3 in the EDML, EDC²⁶ and Byrd¹ ice core for the time interval 10–60 kyr BP in comparison with the NGRIP $\delta^{18}\text{O}$ record from Northern Greenland⁹. All records are CH_4 synchronized and given on the new GICC05 age scale for the NGRIP ice core, which has been derived by counting annual layers down to 41 kyr and by a flow model for older ages^{9,21}. Yellow bars indicate the Greenland stadial periods that we relate to respective Antarctic temperature increases. The approximate timing of Heinrich layers in North Atlantic sediments is indicated as well²⁷. The y axis on the right side indicates approximate temperature changes at EDML based on the modern spatial gradient between $\delta^{18}\text{O}$ and temperature.

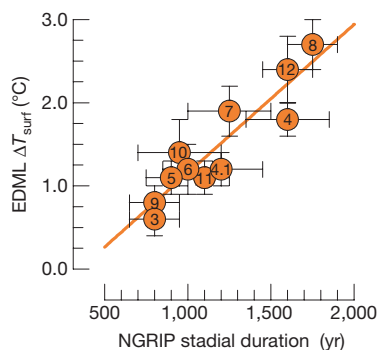


Figure 3 | Amplitudes of Antarctic warmings show a linear relationship ($r^2 = 0.85$) with the duration of the accompanying stadial in Greenland during MIS3. The amplitude was determined from the Antarctic $\delta^{18}\text{O}$ maximum to the preceding minimum of each event; the stadal duration is defined by the interval between the midpoint of the stepwise temperature change at the start and end of a stadial on the extended GICC05 age scale^{9,21}. Error bars reflect the estimated uncertainty in the definition of the maxima and minima in $\delta^{18}\text{O}$ at EDML and in the duration of the concurrent stadial period. Numbers indicate the corresponding AIMs and D–O events.

which reflects the connection of southern warming to reduced oceanic heat transport into the North Atlantic during stadials. The timing and duration of the AIMs relative to D–O events is also indirectly supported by the comparison of changes in deep-water masses linked to Antarctic Bottom Water formation and Atlantic surface water changes, as archived in sediment records offshore of Portugal²⁴.

Most striking is the varying amplitude of the AIMs, which is linearly dependent on the duration of stadials in the north, as shown in Fig. 3. The only significant deviation from this linear relationship during MIS3 is AIM4, in which the error in the stadal duration estimate is quite large. We conclude that the duration of a reduced MOC—and, hence, the duration of the warming period in the Southern Ocean—determines the amount of heat accumulated in the Southern Ocean heat reservoir, strongly supporting the general applicability of the thermal bipolar seesaw⁶ concept within the range of stadial events encountered during MIS3. We note that for longer cessations of the MOC a new equilibrium temperature in the Southern Ocean would be reached and the warming would eventually have to cease. This linear relationship also implies that the Antarctic warming rate—and thus the heat flux from the Southern Ocean to the Atlantic—is similar for all warming events during MIS3. If we assume the same spatial configuration of the overturning cell for cold intervals in MIS3, this would suggest that the strength of the MOC is approximately constant for all stadials, challenging the notion of different overturning rates²⁵ for stadials in which massive iceberg discharges into the North Atlantic (the so-called Heinrich events in Fig. 2: H1–H5) occurred compared to stadials without Heinrich events. Note however, that the stadials before D–O 8 and D–O 12 in which Heinrich events occurred were the longest and the related Antarctic warmings the largest. This may be due to the longer time needed to mix away the large freshwater anomalies during Heinrich events. There is, however, a less clear relationship for other Heinrich events. Comparison of the millennial climate variability during MIS3 at EDML and EDC shows no significant difference in the amplitude of the isotopic change in the Atlantic and Indian Ocean sectors of the Southern Ocean. This implies a uniform ocean heat reservoir controlling temperature changes at both sites and reflects the rapid mixing of the Southern Ocean by the Antarctic Circumpolar Current.

In the EDML $\delta^{18}\text{O}$ record a major warm event (AIM2, connected to D–O 2) is seen during the Last Glacial Maximum, which cannot be clearly identified in the EDC core but is present in the Dome F record (Fig. 1). AIM2 also shows a decrease in high-resolution mineral dust concentrations at EDC, as do all the other AIMs²⁶. We therefore

conclude that AIM2 is a warm event comparable to the other AIMs in MIS3 but is not sufficiently resolved in the EDC record owing to its lower accumulation. The corresponding D–O 2 event in the North Atlantic is preceded by the longest cold period in the NGRIP record (Fig. 2) and accordingly, a higher temperature amplitude of AIM2 is to be expected if the same bipolar seesaw concept holds as for D–O events during MIS3. However, sea level and temperature conditions were significantly different during the Last Glacial Maximum, potentially affecting the spatial configuration and strength of the overturning cell in the North Atlantic. The fact that AIM2 is only 2,000 yr long suggests that the strength of the MOC was not significantly reduced for the entire cold period in the North, but collapsed only about 1,000 yr before D–O 2, which would be in line with significant iceberg discharge depositing ice-rafted debris in the North Atlantic during H2 (ref. 27).

In summary, a strong interhemispheric coupling of all bipolar climate variations during MIS3 via the MOC is supported by the new high-resolution $\delta^{18}\text{O}$ record from EDML indicating that Antarctic warming rates and potentially also overturning rates have been similar for all events in MIS3. The question of what triggers the switch from stadial to interstadial conditions remains. Transitions in the strength of the MOC and its effect on the Atlantic Southern Ocean heat exchange are simulated in response to changes in the North Atlantic freshwater balance^{7,8}; however, the origin of such variations in freshwater input are still not ascertained for all individual D–O events. In addition, large iceberg discharge from the Laurentide ice sheet does not systematically coincide with either the onset or the end of stadials^{27,28}. Recently, the potential role of a change in Southern Ocean sea-ice cover for reinstalling a stronger MOC has been identified for the onset of the Bølling/Allerød warming^{29,30}. The intrinsic feedback of a reduced sea-ice cover in the Southern Ocean during AIMs, followed by a delayed onset of deep-water formation in the North, could potentially explain the interhemispheric climate coupling seen in our records during MIS3.

Received 26 May; accepted 22 September 2006.

- Blunier, T. & Brook, E. J. 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).
- Johnsen, S. J. *et al.* Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature* **359**, 311–313 (1992).
- Bond, G. *et al.* Correlations between records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* **365**, 143–147 (1993).
- McManus, J. F., Oppo, D. W. & Cullen, J. L. A 0.5-million-year record of millennial climate variability in the North Atlantic. *Science* **283**, 971–975 (1999).
- Stocker, T. F. & Johnsen, S. J. A minimum thermodynamic model of the bipolar seesaw. *Paleoceanography* **18**, art. no. 1087 (2003).
- Knutti, R., Flückiger, J., Stocker, T. F. & Timmermann, A. Strong hemispheric coupling of glacial climate through freshwater discharge and ocean circulation. *Nature* **430**, 851–856 (2004).
- Ganopolski, A. & Rahmstorf, S. Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. *Nature* **409**, 153–158 (2001).
- North Greenland Ice Core Project members. High resolution climate record of the northern hemisphere reaching into the last interglacial period. *Nature* **431**, 147–151 (2004).
- Landais, A. *et al.* Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **225**, 221–232 (2004).
- Huber, C. *et al.* Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH_4 . *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**, 504–519 (2006).
- EPICA community members. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* **429**, 623–628 (2004).
- Watanabe, O. *et al.* Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature* **422**, 509–512 (2003).
- Roe, G. H. & Steig, E. J. Characterization of millennial-scale climate variability. *J. Clim.* **17**, 1929–1944 (2004).
- Oerter, H. *et al.* Accumulation rates in Dronning Maud Land, Antarctica, as revealed by dielectric-profiling measurements of shallow firn cores. *Ann. Glaciol.* **30**, 27–34 (2000).
- Reijmer, C. H., van den Broeke, M. R. & Scheele, M. P. Air parcel trajectories to five deep drilling locations on Antarctica, based on the ERA-15 data set. *J. Clim.* **15**, 1957–1968 (2002).

17. 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).
18. Basile, I. *et al.* Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. *Earth Planet. Sci. Lett.* **146**, 573–589 (1997).
19. Bianchi, C. & Gersonde, R. The Southern Ocean surface between Marine Isotope Stage 6 and 5d: Shape and timing of climate changes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **187**, 151–177 (2002).
20. Rasmussen, S. O. *et al.* A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *J. Geophys. Res.* **111**, D06102 (2006).
21. Andersen, K. K. *et al.* The Greenland ice core chronology 2005, 15–42 kyr. Part 1: Constructing the time scale. *Quat. Sci. Rev.* (in the press).
22. Stenni, B. *et al.* A late-glacial high-resolution site and source temperature record derived from the EPICA Dome C isotope records (East Antarctica). *Earth Planet. Sci. Lett.* **217**, 183–195 (2003).
23. Raisbeck, G., Yiou, F. & Jouzel, J. Cosmogenic ^{10}Be as a high resolution correlation tool for climate records. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, abstr. A623 (2002).
24. 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).
25. Rahmstorf, S. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* **419**, 207–214 (2002).
26. Röthlisberger, R. *et al.* Dust and sea-salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. *Geophys. Res. Lett.* **29**, article no. 1963 (2002).
27. Bond, G. & Lotti, R. Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last glaciation. *Science* **267**, 1005–1010 (1995).
28. de Abreu, L., Shackleton, N. J., Joachim Schönfeld, J., Hall, M. & Chapman, M. Millennial-scale oceanic climate variability off the Western Iberian margin during the last two glacial periods. *Mar. Geol.* **196**, 1–20 (2003).
29. Knorr, G. & Lohmann, G. Southern Ocean origin for the resumption of Atlantic thermohaline circulation during deglaciation. *Nature* **424**, 532–536 (2003).
30. Stocker, T. F. & Wright, D. G. Rapid transitions of the ocean's deep circulation induced by changes in surface water fluxes. *Nature* **351**, 729–732 (1991).

Supplementary Information is linked to the online version of the paper at www.nature.com/nature.

Acknowledgements This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the UK. The main logistic support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land).

Author Information Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints. The authors declare no competing financial interests. Correspondence and requests for materials should be addressed to H. F. (hufischer@awi-bremerhaven.de).

EPICA Community Members (listed in alphabetical order): C. Barbante^{1,2}, J.-M. Barnola³, S. Becagli⁴, J. Beer⁵, M. Bigler^{6,7}, C. Boutron³, T. Blunier⁶, E. Castellano⁴, O. Cattani⁸, J. Chappellaz³, D. Dahl-Jensen⁷, M. Debret³, B. Delmonte⁹, D. Dick¹⁰, S. Falourd⁸, S. Faria^{10,11}, U. Federer⁶, H. Fischer¹⁰, J. Freitag¹⁰, A. Frenzel¹⁰, D. Fritzsche¹², F. Fundel¹⁰, P. Gabrielli^{2,3}, V. Gaspari¹, R. Gersonde¹⁰, W. Graf¹³, D. Grigoriev¹⁴, I. Hamann¹⁰, M. Hansson¹⁵, G. Hoffmann⁸, M. A. Hutterli^{6,16}, P. Huybrechts^{10,17}, E. Isaksson¹⁸, S. Johnsen⁷, J. Jouzel⁸, M. Kaczmarzka¹⁸, T. Karlin¹⁵, P. Kaufmann⁶, S. Kipfstuhl¹⁰, M. Kohno¹⁰, F. Lambert⁶, Anja Lambrecht¹⁰, Astrid Lambrecht¹⁰, A. Landais⁸, G. Lawer¹⁰, M. Leuenberger⁶, G. Littot¹⁶, L. Loulergue³, D. Lüthi⁶, V. Maggi⁹, F. Marino⁹, V. Masson-Delmotte⁸, H. Meyer¹², H. Miller¹⁰, R. Mulvaney¹⁶, B. Narcisi¹⁹, J. Oerlemans²⁰, H. Oerter¹⁰, F. Parrenin³, J.-R. Petit³, G. Raisbeck²¹, D. Raynaud³, R. Röthlisberger¹⁶, U. Ruth¹⁰, O. Rybak¹⁰, M. Severi⁴, J. Schmitt¹⁰, J. Schwander⁶, U. Siegenthaler⁶, M.-L. Siggaard-Andersen⁷, R. Spahni⁶, J. P. Steffensen⁷, B. Stenni²², T. F. Stocker⁶, J.-L. Tison²³, R. Traversi⁴, F. Valero-Delgado¹⁰, M. R. van den Broeke²⁰, R. S. W. van de Wal²⁰, D. Wagenbach²⁴, A. Wegner¹⁰, K. Weiler⁶, F. Wilhelms¹⁰, J.-G. Winther¹⁸ & E. Wolff¹⁶

¹Department of Environmental Sciences, University Ca' Foscari of Venice, ²Institute for the Dynamics of Environmental Processes-CNR, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy. ³Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS-UJF, BP96 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France. ⁴Department of Chemistry, University of Florence, Via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino, Florence, Italy. ⁵EAWAG, PO Box 611, 8600 Dübendorf, Switzerland. ⁶Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern, Switzerland. ⁷Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Juliane Maries Vej 30, 2100 Copenhagen OE, Denmark. ⁸Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), CEA-CNRS-UVSQ, CE Saclay 91191, Gif sur Yvette, France. ⁹Environmental Sciences Department, University of Milano Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126 Milano, Italy. ¹⁰Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, Columbusstrasse, D-27568 Bremerhaven, Germany. ¹¹Max Planck Institute for Mathematics in the Sciences, Inselstrasse 22, 04103 Leipzig, Germany. ¹²Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Research Unit Potsdam, Telegrafenberg A 43, 14473 Potsdam, Germany. ¹³GSF National Center for Environment and Health, Ingolstädter Landstrasse 1, 85764 Neuherberg, Germany. ¹⁴University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, UK. ¹⁵Department of Physical Geography and Quaternary Geology, Stockholm University, 106 91 Stockholm, Sweden. ¹⁶British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, UK. ¹⁷Departement Geografie, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussel, Belgium. ¹⁸Norwegian Polar Institute, 9296 Tromsø, Norway. ¹⁹ENEA, C. R. Casaccia, Via Anguillarese 301, 00060 Roma, Italy. ²⁰Utrecht University, Institute for Marine and Atmospheric Research, PO Box 80005, 3508 TA Utrecht, The Netherlands. ²¹CSNSM/IN2P3/CNRS, Bat. 108, 91405 Orsay, France. ²²Department of Geological, Environmental and Marine Sciences, University of Trieste, Via E. Weiss 2, 34127 Trieste, Italy. ²³Département des Sciences de la Terre, Université Libre de Bruxelles, CP160/03, 1050 Brussels, Belgium. ²⁴Institute for Environmental Physics, University of Heidelberg, INF229, 69120 Heidelberg, Germany.

Annexe 5 : “Synchronization of ice core records via atmospheric gases” (Blunier et al., 2007)

Publié dans *Climate of the Past*, Vol. 3, p.325-330

T. Blunier, R. Spahni, J.-M. Barnola, J. Chappellaz, L. Loulergue and J. Schwander

Cet article publié dans *Climate of the Past* en 2007 explique les étapes nécessaires à la synchronisation des carottes de glaces via un signal global comme le méthane. Ce travail a permis la récente synchronisation de la carotte d'EDML sur celle de North GRIP utilisée dans EPICA, c.m., 2006. J'ai participé aux discussions scientifiques sur cet article.

Les principaux résultats sont :

- la mise en place d'un enregistrement composite au Groenland calé sur la dernière datation de North GRIP (GICC 05) ;
- une synchronisation optimisée entre les sites groenlandais et antarctiques par une méthode de Monte-Carlo ;
- une estimation indépendante du delta âge, via la différence d'âge entre le signal de température enregistrée dans la glace et le gaz ($\delta^{15}\text{N}$).

Deux types de méthodes de synchronisation ont été testés :

- une méthode de comparaison entre les variations CH_4 du Groenland et celles de l'Antarctique, permettant ainsi de s'affranchir des incertitudes sur le delta âge;
- une méthode de comparaison entre les variations de température au Groenland ($\delta^{18}\text{O}$) et les variations du CH_4 en Antarctique.

L'utilisation de ces deux méthodes a permis de vérifier la précision de la synchronisation.

Synchronization of ice core records via atmospheric gases

T. Blunier¹, R. Spahni¹, J.-M. Barnola², J. Chappellaz², L. Loulergue², and J. Schwander¹

¹Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern, Switzerland

²Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS-UJF, 54 rue Molière, BP96 38402 Saint Martin d'Herès Cedex, France

Received: 12 January 2007 – Published in Clim. Past Discuss.: 15 February 2007

Revised: 14 May 2007 – Accepted: 1 June 2007 – Published: 18 June 2007

Abstract. To interpret new high resolution climate records it becomes more and more important to know about the succession of climate events. Such knowledge is hard to get especially when dealing with different types of climate archives. Even for ice cores a direct synchronization between ice cores from Greenland and Antarctica has not been possible so far due to the lack of time markers occurring in both hemispheres. Fortunately, variations in the time series of global gas records can be used as indirect time markers. Here we discuss in detail the steps that are necessary to synchronize ice cores via global gas records exemplified on the synchronization of the EPICA ice core from Dronning Maud Land to a Greenland record from North GRIP.

1 Introduction

In-depth understanding of the climate system depends on knowledge of the succession of climate events. This knowledge is jeopardized by the lack of absolute ages in climate archives. However, the necessity of absolute ages is only prerequisite when comparing climate records from paleo archives to absolutely dated records like orbital parameters; else properly synchronized records are sufficient. Ice cores from the same hemisphere can be linked via volcanic eruptions; e.g. a reliable relative dating between most Antarctic ice cores has been established (Ruth et al., 2007). Linking ice cores between hemispheres is trickier. So far no volcanic layers beyond the historic era have been found in ice cores from both hemispheres which undoubtedly stem from the same eruption. One reliable age marker found in Greenland and Antarctic ice cores is the characteristic ¹⁰Be double peak which corresponds to the Laschamp event at 40.4 ± 2 kyr BP (Guillou et al., 2004; Raisbeck et al., 2007). Away from

this synchronization point the time scales between Greenland and Antarctic ice cores diverge (Parrenin et al., 2007; Ruth et al., 2007). The time scales can be linked via global gas parameters. Here the complication is that the age of the gas occluded in the ice is not identical to the age of the surrounding ice. This age difference (Δ age) is a result of the gas being occluded not on top of the ice sheet but in a depth of roughly 100 m below surface where the ice already has a significant age in the range of a few hundred up to a few thousand years. Δ age can be calculated reliably for present day conditions (see for instance Blunier and Schwander, 2000) with a firm densification model. Here we discuss the procedure to synchronize ice cores; i.e. the EPICA Dronning Maud Land (EDML) core and the Greenland NGRIP core (EPICA community members, 2006). The ¹⁰Be peak can be used to examine the reliability of the synchronization. On the other hand the ¹⁰Be peak can be used to improve the Δ age calculation with the help of the Δ age model. This road is taken in the manuscript by Loulergue et al. (2007).

2 Global gas records

In principle any atmospheric gas record showing global variations can be used to synchronize ice cores from the two hemispheres. It is important that the lifetime of the gas is longer than the exchange time between the hemispheres to assure that variations in the atmospheric concentration occurring in one hemisphere have a significant imprint on the atmospheric concentration in the other hemisphere. Another requirement is reliable measurements. From the lifetime point of view CO₂ and N₂O are suitable for synchronization. However, CO₂ can not be measured reliably in Greenland ice cores potentially due to chemical reactions in the ice leading to too high CO₂ concentrations (Anklin et al., 1997; Stauffer et al., 2003). N₂O although showing millennial scale variations can not be used since in Antarctic and Greenland ice

Correspondence to: T. Blunier
(blunier@climate.unibe.ch)

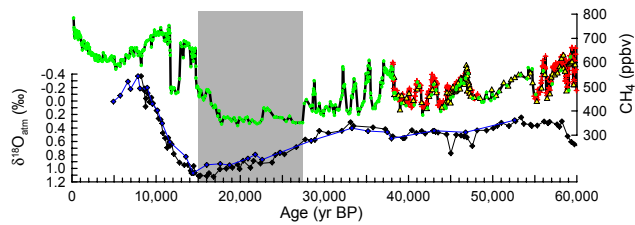


Fig. 1. Top: CH₄ records used for the composite. Green Dots: GRIP; Yellow Triangles GISP2 (Blunier and Brook, 2001). Red Crosses: NGRIP (Flückiger et al., 2004). The synchronization period starts at 55 kyr BP. The NGRIP data before 55 kyr BP were used to match the GISP2 data correctly on the NGRIP time scale. The grey area marks the period where the synchronization via CH₄ has its largest uncertainty. Bottom: $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric O₂ from GRIP (Blue diamonds) and GISP2 (Black diamonds) (Fuchs and Leuenberger, 1996; Sowers et al., 1989). All the records are plotted on the NGRIP time scale.

artefacts occur preferentially where the dust content is high (Flückiger et al., 2004).

$\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric O₂ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) and CH₄ have been used in the past to synchronize ice cores (e.g. Bender et al., 1994a; Blunier and Brook, 2001; Blunier et al., 1998). $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is linked to the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater by biology. The atmospheric turn over time is on the order of 1000 years. Therefore $\delta^{18}\text{O}$ of O₂ shows only slow variations. Due to the long atmospheric lifetime there is no measurable pole to pole gradient in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (Bender et al., 1994b).

The lifetime of CH₄ is much shorter than for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, namely only on the order of 10 years. The advantage of the short lifetime is that changes in the production or destruction rate of methane have a large almost immediate impact on the atmospheric CH₄ concentration. On the other hand the lifetime is only about ten times bigger than the atmospheric exchange time, resulting in a pole to pole gradient of a few per cent. Since CH₄ shows large variations in a short time over Dansgaard-Oeschger (DO) events it is especially suited for a precise synchronization of these events.

Unfortunately, the CH₄ time series lacks larger variations during the critical period preceding the last termination. Here the synchronization via CH₄ has its largest uncertainty. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ has the potential to improve the synchronization. Between the last larger CH₄ variation around 28 kyr BP (corresponding to DO 3) and the Last Glacial-Bølling transition $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ increases by about 0.5‰. The accuracy of a $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ of ± 0.05 to ± 0.08 ‰ (Fuchs and Leuenberger, 1996; Sowers and Bender, 1995) together with the lack of a pole to pole gradient should allow a firm synchronization over this time period. However, the quality of the data is not good enough to make an accurate synchronization. We compare $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ from the GRIP and GISP2 cores. These two Greenland ice cores can be synchronized reliably via the isotopic signal of H₂O (Johnsen et al., 2001). The Δage of the two cores (see below) is almost identical and the uncertainty in the relative

gas age is on the order of a few hundred years at most. Figure 1 shows the two $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ records on the same time scale. The two records differ by more than what would be expected from the uncertainty of the measurements. A reliable synchronization on the century scale with $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ will only be possible when the samples are remeasured. High precision measurements of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ are challenging and should be performed at the same time in the same laboratory. For now the atmospheric CH₄ record is still the best choice to obtain a good synchronization of Greenland and Antarctic ice cores.

3 Composite Greenland CH₄ record

At this time no complete high resolution Greenland CH₄ record exists from a single ice core covering the time period between 55 kyr BP and today. Therefore we built a composite record based on the GRIP, NGRIP, and GISP2 CH₄ data. This composite is the basis for the synchronization between Greenland and Antarctic ice cores. The highest resolution record is from NGRIP. Unfortunately this record covers, so far, only the period 48 to 38 kyr BP (Flückiger et al., 2004). The entire time period is covered by the GRIP record but there are times when the resolution is relatively low, in particular before 38 kyr BP (Blunier and Brook, 2001). Therefore we complement the GRIP and NGRIP record by GISP2 data before 38 kyr (Table 1).

The time scale for the composite is the layer counted NGRIP time scale GICC05 (Andersen et al., 2006; Rasmussen et al., 2006). Before 41 kyr BP the counted time scale was extended with the model time scale ss09sea (Andersen et al., 2004). For this purpose ss09sea was shifted by 300 yr to younger ages. Huber et al. (2006) found from the concomitant signal of rapid temperature variations in the $\delta^{15}\text{N}$ of N₂ that, for NGRIP, the modelled Δage is too small. By decreasing the accumulation rate for the model calculation by 20% they obtain an optimal fit of the model Δage for the time period where CH₄ data for NGRIP exist. The GRIP CH₄ data was assigned a NGRIP gas age interpolating between match points between the GRIP and NGRIP ice cores (Rasmussen et al., 2006, 2007). Note that no new Δage is calculated. The original GRIP Δage is projected on the NGRIP time scale. For GISP2 we use a different approach. The GISP2 CH₄ data was matched directly on the existing NGRIP CH₄ data before 55 kyr BP (Huber et al., 2006) and after 48 kyr BP. GISP2 CH₄ data in the gap of the NGRIP data was assigned a NGRIP age by interpolation. The resulting Greenland composite record is shown in Fig. 1. No discrepancies between the CH₄ data from the three ice cores are found.

4 Matching CH₄ records

The EDML CH₄ record has a lower resolution and covers a shorter time span than the Greenland composite. Therefore we match the EDML record on the Greenland composite

Table 1. CH₄ data for the Greenland composite.

Core	Gasage interval*(kyr BP)	Depth interval** (m)	Samples(#)	Resolution(yr)
NGRIP	38 122–48 215	2085.1–2249.5	164	63±26
NGRIP	54 922–NA	2358.9–2463.5	125	67±45
GRIP	10 128–59 257	1529.6–2472.8	276	179±203
	10 128–38 000	1529.6–2205.9	223	126±103
	38 000–59 257	1529.6–2472.8	53	408±329
GISP2	38 412–60 086	2205.9–2511.9	145	236±214

* Ages are given on the layer counted NGRIP time scale GICC05 (Andersen et al., 2006; Rasmussen et al., 2006). Before 41 ky BP the model time scale ss09sea (Andersen et al., 2004) is fitted to the counted time scale.

** Depths are original depth from the individual ice cores.

record. We do this using a Monte Carlo method, which searches for a maximal correlation between the records (Schwander et al., 1997). The NGRIP reference record (a) has data points $a(t_i)$, $i \in [1..n_a]$ where t_i is the gas age of a data point. First the EDML CH₄ record (b) is preliminarily matched to the composite Greenland record by match points at the fast transitions. The EDML record consists of values $b(t_j)$, $j \in [1..n_b]$. The Monte Carlo program then improves the preliminary time scale. The process is as follows: A subset of ℓ CH₄ values from EDML with age t_k ($k \in [1..\ell]$) is chosen. The program assigns a new age $tn_k = t_k + \Delta t_k$ to these data points where Δt_k is chosen randomly within some limits. The drawing of new ages tn_k is repeated for 2000 times. The best correlation between sequences of k shifted methane values and the reference record is stored: $\max_{corr}(b(tn_k), a'(tn_k))$ $k \in [j..j+\ell-1]$; $j \in [1..n_b-\ell+1]$. Values a' of the reference record at times tn_k are interpolated linearly from the original record. The matching procedure is started with the subrecord window placed at one end of the methane record. The window is then shifted by one methane data point, and the random variations are repeated again keeping the first point fixed with the best tn value resulting from the previous window position. The window is shifted until it reaches the other end of the record. Values Δt_k are drawn randomly in discrete 25 year steps. We limit Δt_k to ± 1500 yr to hinder that the program assigns peaks to the CH₄ variation before or after the one it belongs to. Further Δt_k is chosen so that the relative “error” of the initial preliminary time scale is no bigger than 80%. New times tn_k are discarded if they change the succession of data points. Windows of ℓ values with variation smaller than 20 ppbv are not considered in order to avoid correlation of very small signals. It is possible to obtain a very high correlation with signals of very different amplitudes. For instance an identical but ten times smaller signal will have a correlation of 1 but is of course completely meaningless. To omit this situation the slope of the regression $b(tn_k)$ versus $a'(tn_k)$ has to be between 0.9 and 1.1 for a valid draw. For

a solution to be considered valid the correlation coefficient has to be at least 0.85. It turned out that the method is quite insensitive toward the direction in which the window is moved through the record. The whole procedure is repeated 20 times for each direction. For each methane data point we have calculate mean and standard deviation of the Δt_k values meeting the conditions above. The standard deviation gives us a measure of how accurate the match is relatively from one point of the record to another. It does, however, not give us an absolute uncertainty since this parameter depends on the number of runs performed. With the CH₄ record of the Greenland composite and EDML on the same time scale we now calculate ice ages for the two sites applying Δ age.

5 Error estimate

Three factors determine the uncertainty of the synchronization for the ice time scale. These are the uncertainties of Δ age for the two ice cores and the uncertainty of the match of the CH₄ records. The latter is mainly determined by the resolution of the records. However, also the uncertainty of the concentration and the interhemispheric gradient of the CH₄ records are of some importance. We note, however, that this difference is smallest during the cold periods of the glacial (Dällenbach et al., 2000).

A firn densification model is used to calculate Δ age. Δ age is dependent on the local temperature and the accumulation rate (Fig. 2). Our model (Schwander et al., 1997) includes the heat transport in the firn but neglects heat diffusion from the bedrock (Goujon et al., 2003). Including the latter would lead to an increased temperature in the firn implicating a slightly smaller Δ age. However, the difference is small and since all calculations were made with the same model this effect cancels out to some degree. Since the model is dynamic also the underlying time scale has an, although small, influence on Δ age. The firn densification model proved to work very well under present day conditions. The model is capable to simulate the occlusion process

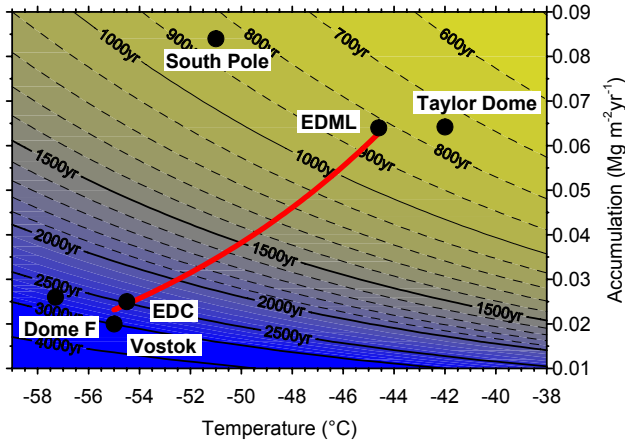


Fig. 2. Δ age over the range of temperature and accumulation rate of the EDML record back to 60 kyr BP. Δ age was calculated with a steady state version of our model. The red line shows the temperature and accumulation range used for the Δ age calculation. The black dots show present conditions for several Antarctic ice cores.

under very different conditions ranging from accumulation rates as low as 0.02 to over $0.5 \text{ Mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and temperatures from -58° to -13°C . Both NGRIP and EDML conditions for the last 60 kyr BP are fully within that range. The uncertainty of the Δ age calculation originates mainly from the uncertainty of the input parameters. In Fig. 3 we show the range of Δ age for EDML, GRIP (after 38 kyr BP) and NGRIP (before 38 kyr BP) allowing a 25% change in the accumulation rate. The effect on Δ age is about equivalent to a 2% change in absolute temperature. Δ age for NGRIP is larger than for GRIP mainly due to the lower accumulation rate at NGRIP relative to GRIP.

For low accumulation sites but also for EDML the gravitational enrichment of $\delta^{15}\text{N}$ in the firn column indicates that the glacial diffusive column height decreased relative to the present observations. As opposed to these observations densification models predict an increase in the diffusive column height under glacial conditions (see Landais et al., 2006, for a recent review). Landais et al. (2006) propose a solution which would make EDML Δ age at the last glacial maximum 300 yr larger than in our calculations. This is slightly bigger than the effect we calculate for a 25% reduction in accumulation rate. However, other explanations are possible and a definite explanation for the discrepancy between densification models and $\delta^{15}\text{N}$ data is pending.

Here we used two synchronization methods to assess the temporal coupling of both hemispheres (EPICA community members, 2006). In the first method the high resolution Greenland composite CH_4 record has been matched with the EDML CH_4 record making use of the global signal in atmospheric CH_4 changes. For NGRIP we use the Δ age confirmed by the synchronous effect of a fast temperature change in the ice and the gas record. Using the NGRIP age scale

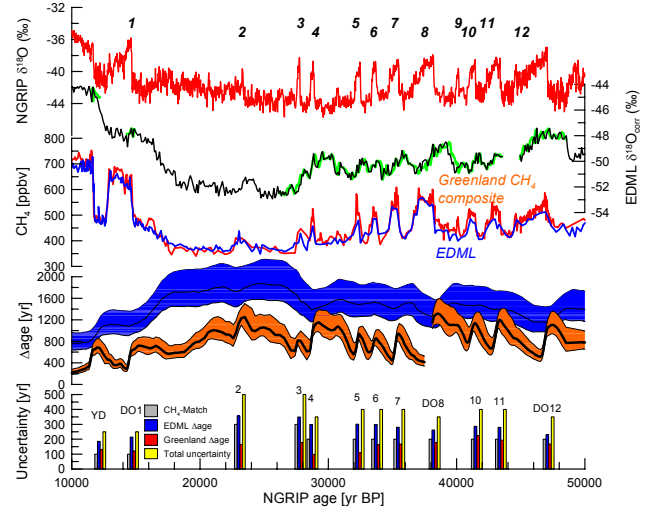


Fig. 3. From top to bottom: NGRIP $\delta^{18}\text{O}$ record, a proxy for the local temperature (Andersen et al., 2004). $\delta^{18}\text{O}$ from EDML corrected for sea level and upstream correction (see EPICA community members, 2006, for details). This record is synchronized to the NGRIP record: The result of two approaches is shown: 1) EDML was synchronized via methane records from NGRIP and EDML (black line); 2) The EDML methane record was directly linked to the $\delta^{18}\text{O}$ of NGRIP (green line), see text for details. CH_4 records for Greenland (red) and EDML (blue). Δ age with uncertainty corresponding to a 25% change in the accumulation rate. The effect is about similar to a 2% change in absolute temperature. Blue for EDML and red for the Greenland composite, respectively. Before 38 kyr BP the synchronization is based on NGRIP data and the NGRIP Δ age is shown. After 38 kyr BP the synchronization is based on GRIP CH_4 data and the GRIP Δ age is shown. Uncertainty of the synchronization: The grey bar represents the uncertainty of the CH_4 synchronization. Blue and Red bars show the uncertainty of Δ age assuming a 25% change in accumulation for EDML and the Greenland composite, respectively. The three components are added in quadrature to a total uncertainty for the synchronization of the ice records (yellow bar).

and the Δ age at both sites we arrive at a synchronized time scale for the Greenland and Antarctic $\delta^{18}\text{O}$ records. The result of this approach (EPICA community members, 2006) is shown in Fig. 3. For this approach we estimate the total synchronization uncertainty at the start of DO events adding in quadrature the uncertainties for the synchronization of the CH_4 records and the two Δ ages for EDML and the Greenland composite. Based on the resolution and the structure of the CH_4 records we estimate that the uncertainty for the CH_4 synchronization is small over the Younger Dryas (about 100 years) and on the order of 200 years for most DO events. For DO 2 and DO 3 the error is larger, about 300 years. The total synchronization error adds to 250 yr for the YD, 500 yr for DO 2 and DO 3, and about 400 yr for other DO events. In between the rapid CH_4 changes the synchronization error may be larger. We estimate about 800 years where small CH_4 variations are found.

One Δ age uncertainty can be omitted by matching the Antarctic CH_4 record directly to the Greenland temperature record. It has been shown that rapid changes in temperature and CH_4 concentration at the beginning of DO events are concomitant or with only a small time lag of 25–70 yr (Huber et al., 2006). However, this is not possible for all times. Although the two signals are very similar there are differences in the structure of the temperature and the CH_4 records. This approach gives, where applicable, identical solutions with the first approach (Fig. 3).

Since variations of the Greenland temperature and the CH_4 record are so similar a comparison of the EDML $\delta^{18}\text{O}$ record to its CH_4 record is synonymous to a (low resolution) comparison to the Greenland temperature. This third method avoids again the calculation of Δ age for the Greenland records.

As pointed out above, method 2 and 3 are not applicable for all temporal changes in the CH_4 record due to the different nature of the CH_4 and $\delta^{18}\text{O}$ signal. Nevertheless, all three approaches give within the above mentioned uncertainties the same results in terms of succession of climate events between Greenland and Antarctic temperature variations.

An independent check of our CH_4 synchronization of the $\delta^{18}\text{O}$ records comes from the ^{10}Be peak at approximately 40.4 ± 2 kyr BP (Guillou et al., 2004). Here the direct synchronization of $\delta^{18}\text{O}$ records using ^{10}Be (which is accurate to within ± 200 years (Raisbeck et al., 2002)) and synchronization via the CH_4 records involving the gas age/ice age difference agree within the synchronization uncertainties. In summary the CH_4 synchronization allows a reliable comparison of millennial climate variations between the hemispheres. The quantification of the exact timing of peak warmth in Antarctica and rapid transitions in Greenland (EPICA community members, 2006) is generally better than 400 years (Fig. 3). Two of the rapid CH_4 increases at 11.65 ± 0.32 and 14.64 ± 0.35 kyr BP (GICC05) were used as age markers for the EPICA Dome C time scale (EDC3) (see Parrenin et al., 2007, for details).

6 Conclusions

While a direct synchronization of ice core records from the two hemispheres is pending, matching of gas records is currently the best tool to interpret the link of climate events in the two hemispheres. The quality of the synchronization depends on the quality of the gas records and their resolution but to a main portion on the ability to calculate Δ age. Climate conditions of the past for EDML and NGRIP are within the range of modern analogues for which the densification model is proven to work. However, the quality of the synchronization can be increased when direct observations of Δ age allow tuning the model for uncertainties of the input parameters. For Greenland such an improvement can be made over the $\delta^{15}\text{N}$ record reacting to drastic tem-

perature changes (Huber et al., 2006). For Antarctica such an approach is with exceptions not possible. The ^{10}Be peak is a first possibility to constrain the densification model for EDML and EDC although not independently (Loulergue et al., 2007).

Acknowledgements. This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the UK. The main logistic support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land). This is EPICA publication no. 173.

Edited by: E. W. Wolff

References

- Andersen, K. K., Azuma, N., Barnola, J. M., et al.: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 431, 147–151, 2004.
- Andersen, K. K., Svensson, A., Johnsen, S. J., et al.: The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 kyr. Part 1: Constructing the time scale, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 3246–3257, 2006.
- Anklin, M., Schwander, J., Stauffer, B., Tschumi, J., Fuchs, A., Barnola, J. M., and Raynaud, D.: CO_2 record between 40 and 8 kyr B.P. from the Greenland Ice Core Project ice core, *J. Geophys. Res.*, 102, 26 539–26 546, 1997.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M.-L., Orcharto, J., Grootes, P., Mayewski, P. A., and Meese, D. A.: Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years, *Nature*, 372, 663–666, 1994a.
- Bender, M., Sowers, T., and Labeyrie, L.: 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, 1994b.
- Blunier, T. and Brook, E. J.: Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science*, 291, 109–112, 2001.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., et al.: Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period, *Nature*, 394, 739–743, 1998.
- Blunier, T. and Schwander, J.: Gas enclosure in ice: age difference and fractionation, in: *Physics of ice core records*, edited by: Hondoh, T., pp. 307–326, Hokkaido University Press, Sapporo, 2000.
- Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., and Raynaud, D.: Changes in the atmospheric CH_4 gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1005–1008, 2000.
- EPICA community members: One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica, *Nature*, 444, 196–198, 2006.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, M., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T. F., and Dahl-Jensen, D.: N_2O and CH_4 variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB1020, doi:10.1029/2003GB002122, 2004.

- Fuchs, A. and 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.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., and Ritz, C.: 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), 4792, doi:10.1029/2002JD003319, 2003.
- Guillou, H., Singer, B. S., Laj, C., Kissel, C., Scailliet, S., and Jicha, B. R.: On the age of the Laschamp geomagnetic excursion, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 227, 331–343, 2004.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T. F., Johnsen, S., Landals, A., and Jouzel, J.: Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH₄, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 243, 504–519, 2006.
- Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J. P., Clausen, H. B., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjornsdottir, A. E., and White, J.: 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.
- Landais, A., Barnola, J. M., Kawamura, K., et al.: Firn-air $\delta^{15}\text{N}$ in modern polar sites and glacial-interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica?, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 49–62, 2006.
- Louergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J.-M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., and Chappellaz, J.: New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr, *Clim. Past Discuss.*, 3, 435–467, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/435/2007/>.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., et al.: The EDC agescale for the EPICA Dome C ice core, *Clim. Past Discuss.*, 3, 575–606, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/575/2007/>.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., and Jouzel, J.: Cosmogenic ^{10}Be as a high resolution correlation tool for climate records, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66, A623–A623, 2002.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Jouzel, J., and Stocker, T. F.: Direct North-South synchronization of abrupt climate change record in ice cores using ^{10}Be , *Clim. Past Discuss.*, 3, 755–769, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/755/2007/>.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl-Jensen, D., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., and Ruth, U.: A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination, *J. Geophys. Res.*, 111, D06102, doi:10.1029/2005JD006079, 2006.
- Rasmussen, S. O., Seierstad, I. K., Andersen, K. K., Bigler, M., and Johnsen, S. J.: Synchronization of the NGRIP, GRIP, and GISP2 ice cores across MIS 2 and palaeoclimatic implications, *Quat. Sci. Rev.*, in press, 2007.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., et al.: “EDML1”: A chronology for the EDML ice core, Antarctica, over the last 150 000 years, *Clim. Past Discuss.*, 3, 549–574, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/549/2007/>.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.-M., Blunier, T., Malaizé, B., and Fuchs, A.: Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.*, 102, 19 483–19 494, 1997.
- Sowers, T. and Bender, M.: Climate records covering the last deglaciation, *Science*, 269, 210–214, 1995.
- Sowers, T. A., Bender, M. L., and Raynaud, D.: Elemental and isotopic composition of occluded O₂ and N₂ in polar ice, *J. Geophys. Res.*, 94, 5137–5150, 1989.
- Stauffer, B., Flückiger, J., Monnin, E., Nakazawa, T., and Aoki, S.: Discussion of the reliability of CO₂, CH₄ and N₂O records from polar ice cores, in: Global scale climate and environment study through polar deep ice cores: Proceeding of the international symposium on Dome Fuji ice core and related topics, 27–28 February 2001, Tokyo, edited by: Shoji, H. and Watanabe, O., pp. 139–152, National Institute of Polar Research, Tokyo, 2003.

Annexe 6 : “Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the past 800,000 years ” (Jouzel et al., 2007)

Publié dans Science, Vol. 317, p.793-796

J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J. M. Barnola, J. Chappellaz, H. Fischer, J. C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Louergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, D. Raynaud, A. Schilt, J. Schwander, E. Selmo, R. Souchez, R. Spahni, B. Stauffer, J. P. Steffensen, B. Stenni, T. F. Stocker, J. L. Tison, M. Werner, E. W. Wolff

Cet article publié dans Science en 2007 présente les dernières données en deutérium de la carotte EPICA sur les 800'000 dernières années. Cette étude traite essentiellement de la variabilité millénaire et orbitale des températures antarctiques. J'ai participé aux mesures de méthane qui ont servi de garant stratigraphique pour la fond de la carotte, pour déterminer jusqu'à quelle profondeur le signal climatique enregistré à EDC était réel.

Ce nouvel enregistrement permet :

- d'atteindre le stade isotopique marin 20.2 il y a 800 ka, en accord avec les variations de $\delta^{18}\text{O}$ benthique ;
- de comparer l'amplitude des différentes périodes glaciaires-interglaciaires ;
- de discuter de la variabilité millénaire sur huit cycles climatiques ;
- d'utiliser une meilleure chronologie (EDC3) qui permet de discuter le lien entre les températures antarctiques et le forçage orbital avec une précision de 6 ka sur les âges absolue et de 20% sur la durée des événements (Parrenin et al., 2007, présenté dans l'annexe 7).

L'enregistrement climatique a été défini comme significatif jusqu'à une profondeur de 3200 m, 75 m au-dessus du fond rocheux, grâce à l'enregistrement conjoint des données deutérium, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et des gaz à effet de serre. Au-delà de cette profondeur, il a été supposé que les perturbations de l'écoulement sont dus à l'amincissement ou au mélange des couches et ne permettent pas d'obtenir un signal climatique fiable.

Cet article confirme la validité du thermomètre isotopique conventionnel utilisé en Antarctique par des modélisations de la circulation atmosphérique générale. La température moyenne sur les derniers 800 ka est estimée à 15°C avec une marge basse à -10.3°C pour MIS 2 à +4.5°C pour MIS 5.5 (valeurs par rapport à une moyenne sur l'Holocène).

Les variations à long terme des températures en Antarctique et donc l'amplitude des périodes interglaciaires sont forcées essentiellement par les changements de l'insolation locale. Par exemple, lorsque l'obliquité et la précession sont en phase, l'amplitude des interglaciaires est importante.

Quant à la variabilité millénaire, elle a été définie par les AIM (Antarctic Isotope Maxima) pour chaque période glaciaire. L'apparition des ces AIM semble être lié à un effet seuil en température de l'ordre de -4°C par rapport aux températures de l'Holocène tardif. L'amplitude de température de ces événements, en tout cas pour les plus grands, est de l'ordre de 2°C, largement inférieur à ceux du Groenland de l'ordre de 8-16°C (Landais et al., 2006 ; Huber et al., 2006).

Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years

J. Jouzel,^{1*} V. Masson-Delmotte,¹ O. Cattani,¹ G. Dreyfus,¹ S. Falourd,¹ G. Hoffmann,¹ B. Minster,¹ J. Nouet,¹ J. M. Barnola,² J. Chappellaz,² H. Fischer,³ J. C. Gallet,² S. Johnsen,^{4,5} M. Leuenberger,⁶ L. Loulergue,² D. Luethi,⁶ H. Oerter,³ F. Parrenin,² G. Raisbeck,⁷ D. Raynaud,² A. Schilt,⁶ J. Schwander,⁶ E. Selmo,⁸ R. Souchez,⁹ R. Spahni,⁶ B. Stauffer,⁶ J. P. Steffensen,² B. Stenni,¹⁰ T. F. Stocker,⁶ J. L. Tison,⁹ M. Werner,¹¹ E. W. Wolff¹²

A high-resolution deuterium profile is now available along the entire European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C ice core, extending this climate record back to marine isotope stage 20.2, ~800,000 years ago. Experiments performed with an atmospheric general circulation model including water isotopes support its temperature interpretation. We assessed the general correspondence between Dansgaard-Oeschger events and their smoothed Antarctic counterparts for this Dome C record, which reveals the presence of such features with similar amplitudes during previous glacial periods. We suggest that the interplay between obliquity and precession accounts for the variable intensity of interglacial periods in ice core records.

The European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) has provided two deep ice cores in East Antarctica, one (EDC) at Dome C (1), on which we focus here, and one (EDML) in the Dronning Maud Land area (2). The Dome C drilling [fig. S1 and supporting online material (SOM) text] was stopped at a depth of 3260 m, about 15 m above the bedrock. A preliminary low-resolution δD record was previously obtained from the surface down to 3139 m with an estimated age at this depth of 740,000 years before the present (740 ky B.P.), corresponding to marine isotope stage (MIS) 18.2 (1). Other data, such as grain radius, dust concentration, dielectric profile, and electrical conductivity, as well as chemical data (3), are available down to this depth, and analyses of the entrapped air have extended the greenhouse gas record—i.e., CO_2 , CH_4 , and N_2O —back to MIS 16, ~650 ky B.P. (4, 5).

We completed the deuterium measurements, δD_{ice} , at detailed resolution from the surface down to 3259.7 m. This new data set benefits from a more accurate dating and temperature calibration of isotopic changes based on a series of recent simulations performed with an up-to-date isotopic model. In turn, this very detailed Antarctic surface temperature record sheds light on climate analyses in four ways: (i) It allows reliable extension of the climate record back to MIS 20.2 (~800 ky B.P.); (ii) it resolves Antarctic millennial variability over eight successive glacial periods; (iii) it allows quantifiable comparison of the strengths of the successive interglacial and glacial periods; and (iv) the improved time scale allows more accurate investigation of the links between Antarctic temperature and orbital forcing.

This detailed and continuous δD_{ice} profile is shown as a function of time in Fig. 1 and on a depth scale in figs. S2 and S3. For our analysis, we adopted a more precise time scale (SOM text), in which EDC3 has a precision of ± 5 ky on absolute ages and of $\pm 20\%$ for the duration of events (6, 7). This scale clearly indicates that the Antarctic counterpart of MIS 15.1 was too long by about a factor 2 in EDC2 (1), as already suggested from the comparison with the deep-sea core record (8), whereas the scale confirms the long duration of MIS 11.3 (1).

The deep-sea benthic oxygen-18 record (8) and the δD_{ice} Dome C record are in excellent overall agreement back to ~800 ky B.P. (MIS 20.2), which suggests that our extended EPICA Dome C record now entirely encompasses glacial stage MIS 18 and interglacial MIS 19. This agreement does not hold true for the earlier part of the record below ~3200 m, and we have strong arguments that the core stratigraphy has been disturbed over its bottom 60 m (SOM text). In contrast, the stratigraphic continuity of the record above ~3200 m is supported by all available data,

including preliminary CO_2 and CH_4 measurements performed along the transition between MIS 20.2 and 19 (SOM text). We are thus confident that the Dome C δD record provides an ~800-ky-old reliable climatic record.

Results derived from a series of experiments performed with the European Centre/Hamburg Model General Circulation Model implemented with water isotopes (9) for different climate stages (SOM text) allowed us to assess the validity of the conventional interpretation of ice core isotope profiles (δD or $\delta^{18}O$) from inland Antarctica, in terms of surface temperature shifts (fig. S4). We inferred that the change in surface temperature (ΔT_s) range, based on 100-year mean values, was ~15°C over the past 800 ky, from -10.3°C for the coldest 100-year interval of MIS 2 to +4.5°C for the warmest of MIS 5.5 (Fig. 2). Despite some differences, the three long East Antarctic isotopic records, Dome C, Vostok (10, 11), and Dome F (12), show a very high level of similarity over their common part and the EDC temperature record is expected to be representative of East Antarctica. All glacial stages before 430 ky B.P. are warmer than MIS 2, by ~1°C for MIS 12, 16 and 18 and by ~2°C for MIS 14 (Fig. 2).

We confirm that the early interglacial periods, now including MIS 19, were characterized by less pronounced warmth than those of the past four climatic cycles (1). Whereas peak temperatures in the warm interglacials of the later part of the record (MIS 5.5, 7.5, 9.3, and 11.3) were 2° to 4.5°C higher than the last millennium, maximum temperatures were ~1° to 1.5°C colder for MIS 13, 15.1, 15.5, and 17, reaching levels typical of interstadials, such as 7.1 and 7.3. MIS 19 shows the warmest temperature for the period before T_v (~-0.5°C). For MIS 11 to MIS 17, with the exception of MIS 15.1, peak warmth occurred at the end of the warm periods in contrast with the more recent interglacials for which earlier peak warmth was typical (Fig. 2).

Although isotopic records from Antarctica do not exhibit the rapid and large climate variability observed in Greenland records for the so-called Dansgaard-Oeschger (DO) events of the last glacial period (13–15), they clearly exhibit millennial-scale variability with muted and more symmetrical events. Synchronization based on gas indicators unambiguously showed that large DO events have Antarctic counterparts (16, 17), and there were indications that shorter events also have such counterparts both from Vostok and Dome C cores (18–20).

The recent high-resolution EDML isotopic profile over the last glacial period has unambiguously revealed a one-to-one correspondence between all these Antarctic Isotope Maxima (AIM) and DO events (2), which with a few exceptions holds true for the EDC core over the entire last glacial period back to DO 25 (Fig. 2 and fig. S5). At Dome C, the typical amplitude of larger events is ~2°C, much lower than for corresponding DO warmings in Greenland, which are often larger than 8°C and as high as 16°C (21, 22).

¹Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement/Institut Pierre Simon Laplace, CEA-CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, CE Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France. ²Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS/Université Joseph Fourier, Boîte Postale 96, 38402, Saint Martin d'Hères, France. ³Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Columbusstrasse, D27568 Bremerhaven, Germany. ⁴Department of Geophysics, Juliane Maries Vej 30, University of Copenhagen, DK-2100, Copenhagen, Denmark. ⁵Science Institute, University of Reykjavik, Dunhaga 3, Reykjavik 107, Iceland. ⁶Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland. ⁷Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse/CNRS, Bat 108, 91405, Orsay, France. ⁸Department of Earth Sciences, University of Parma, 43100 Parma, Italy. ⁹Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium. ¹⁰Department of Geological, Environmental and Marine Sciences, University of Trieste, 34127 Trieste, Italy. ¹¹Max Planck Institute for Biogeochemistry, 100164, D7701 Jena, Germany. ¹²British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge, CB3 0ET, UK.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: jean.jouzel@lscce.ipsl.fr

Although some AIM events are more prominent in one of the two EPICA sites (fig. S5), they record millennial variability of comparable magnitude (SOM text), despite the fact that EDML is situated in the Atlantic sector whereas Dome C is facing the Indo-Pacific Ocean. Atmospheric circulation and/or efficient circumpolar oceanic currents can contribute to distribute such climatic signals around Antarctica. This detailed comparison between EDC and EDML records further supports the thermal bipolar seesaw hypothesis (23), which postulates that abrupt shutdowns and initiations of the Atlantic meridional overturning circulation produce slow warmings and coolings in the Southern Ocean and Antarctic region.

Our record exhibits quite similar millennial climate variability during the past three glacial periods, in terms of both magnitude and pacing (fig. S5), suggesting this was also the case in the North Atlantic, as indicated by sediment data (24) and inferred from CH₄ data from Antarctic cores (5, 25). Our lower temporal resolution prevents clear detection of small AIM for earlier glacials, but the amplitude of large AIM, thus presumably of large DO events, does not appear to be substantially influenced by the smaller extent of Northern Hemisphere ice sheets before Termination V. In particular, a very well featured sequence is displayed by the additional cycle provided by the extension of the core from 740 and 800 ky B.P. (Fig. 2 and fig. S5) with three well-marked oscillations that have not yet had counterparts identified in the MIS 18 ocean record (8). Finally, our record shows that during each glacial period, AIM events appear once Antarctic temperatures have dropped by at least 4°C below late Holocene temperature (Fig. 2). We suggest that decreases in Antarctic temperature over glacial inception modified the formation of Antarctic bottom waters and that the associated reorganization in deep ocean circulation is the key for the onset of glacial instabilities.

Obliquity changes were previously invoked to explain the change in amplitude between glacial and interglacial periods at the time of the Mid-Brunhes Event (MBE), ~430 ky B.P. (1). This key characteristic of the EDC δD record is now fully supported by our 800-ky detailed temperature record and its improved EDC3 time scale (Fig. 3). Dominated by a periodicity of ~100 ky, the power spectra of ΔT_s (fig. S6) also reveal a strong obliquity component and point to the influence of the precession, at least for 0 to 400 ky. The relative strength of the obliquity and 100-ky components increases when going from past to present, which is consistent with the increasing amplitude of obliquity variations over the past 800 ky due to a 1.2-million-year modulation (26). The 40-ky component is particularly strong, accounting for one-third (4.3°C) of the total range of temperature in the 800-ky record (Fig. 3). Also noticeable are its strong coherency with 65°N summer insolation in the obliquity range (0.97) and its substantial ~5-ky lag with respect to obliquity (fig. S7).

Intermediate-complexity climate models indeed capture a high-latitude signature in annual mean temperature in response to extreme configurations of obliquity, albeit half of that observed here (27). With respect to the strong linear relationship between δD and obliquity, the link may be local insolation changes, which at 75°S vary by ~8% up to 14 W/m² (28). Such changes in high-latitude insolation may be amplified by associated changes in heat and moisture transport in the atmosphere (including water vapor and sea-ice feedbacks at high latitudes). They can thus

generate changes in the density of ocean surface waters and therefore in ocean thermohaline circulation; such processes involve deep ocean heat storage with constants of millennia. Notably, the obliquity components of temperature records from the tropical Pacific and from Antarctica are in phase (29) within age scale uncertainties. They are thus in phase with the mean annual insolation at high latitude but out of phase with the obliquity component of the mean annual insolation in the tropics. This indicates that mechanisms transferring the high-latitude effect of obliquity

Fig. 1. Comparison of the δD Dome C record on the EDC3 time scale (with all data points in light gray and a smoothed curve in black) with the benthic oxygen-18 record (blue) on its own time scale (8). The 3259.7-m δD record, which includes published results down to 788 m (38), benefits from an improved accuracy (1 σ of \pm 0.5‰) and a much more detailed resolution of 55 cm all along the core, whereas the previously published record was based on 3.85-m samples (1). The agreement between the two time series back to ~800 ky B.P. justifies the use of oceanic sediment nomenclature (MIS) for describing the ice core record.

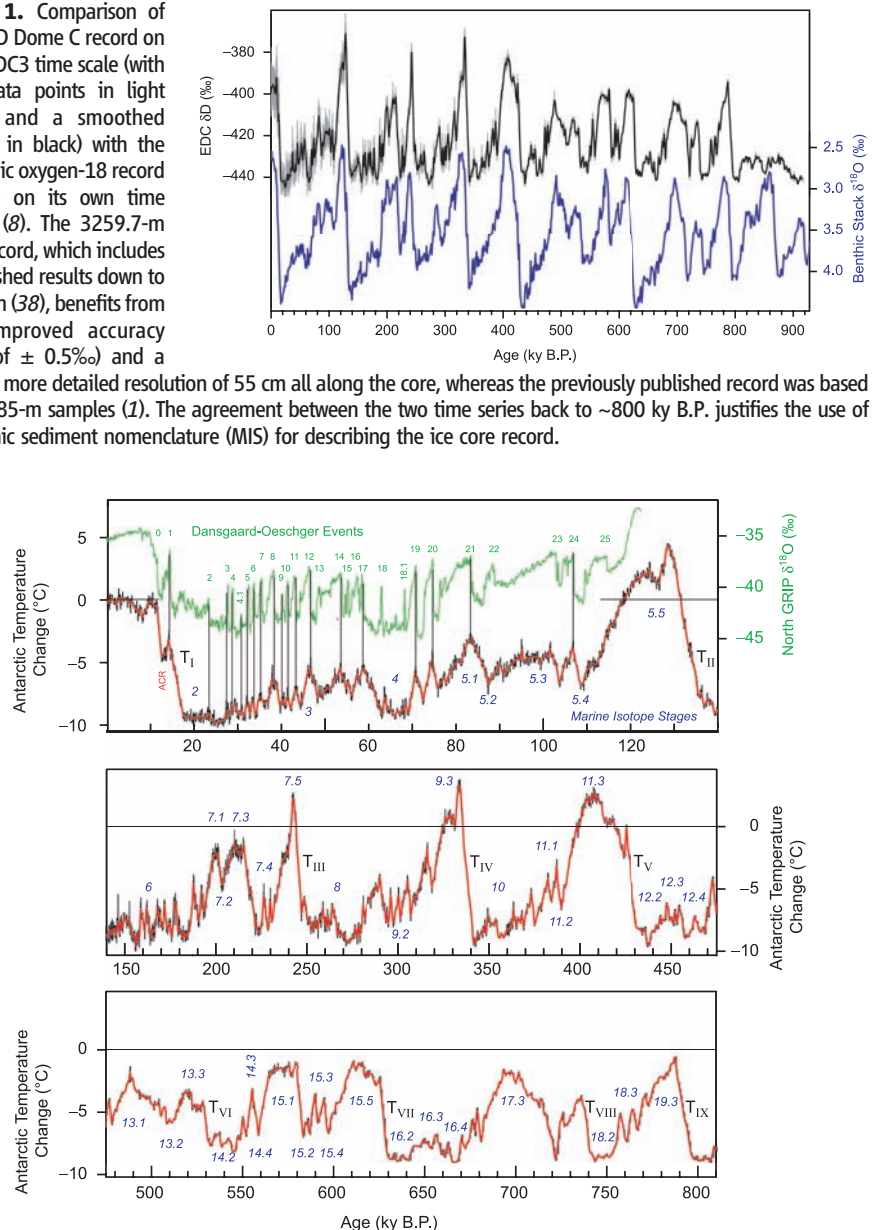


Fig. 2. Dome C temperature anomaly as a function of time over the past 810 ky. Back to 140 ky B.P., we report 100-year mean values, whereas for earlier periods (middle and lower traces), ΔT_s is calculated from 0.55-m raw data; a smooth curve using a 700-year binomial filter is superimposed on this detailed record. In the upper trace (which is plotted on a more highly resolved time axis), we show the correspondence between the DO events as recorded in the North Greenland Ice Core Project isotopic record (2, 15) and AIM events recorded in the EDC temperature record during the last glacial period and the last deglaciation. We have indicated the successive MIS, and the transitions are labeled from T_I to T_{IX} .

toward the tropics may involve changes in heat export from the tropics.

Our EDC ice core shows no indication that greenhouse gases have played a key role in such a coupling. Not only does the obliquity component of the radiative forcing—calculated accounting for both CO₂ and CH₄ changes (30)—have a small amplitude over the past 650 ky (~0.5 W/m², Fig. 3) but it also seems to lag Antarctic and tropical temperature changes. Nor can this in-phase temperature behavior be explained by local insolation, given that this parameter is in antiphase between low and high latitudes. Rather than assuming that this is caused by greenhouse coupling, we suggest that it results from a transfer of the high-latitude obliquity signal to the tropics through rapid processes involving atmospheric circulation or intermediate oceanic waters, possibly linked, as documented from present-day climates (31) and examined for past climates (32), with changes in sea-ice around Antarctica. The amplitude of the radiative greenhouse forcing, however, is very important in the 100-ky band (~2.5 W/m² comparable to the additional greenhouse forcing due to anthropogenic activities).

This points to a strong carbon-cycle feedback involved in the magnitude and possibly duration of ice ages (33) and to a global character of the Antarctic temperature record.

One key question in this frequency band concerns the relative role of the different orbital parameters in driving terminations. Some authors suggest that terminations occur at multiples of obliquity (34, 35) or precession cycles (36). The latter includes the insolation canon hypothesis that calls upon the interplay of precession and obliquity with considerations of total energy input and threshold effects (37). With our current age scale, the insolation canon approach works well for T_I to T_{IV} but not for earlier terminations. We support the view of combined effects of precession and obliquity in driving ice age dynamics but suggest that the role of obliquity is underestimated by this approach [e.g., high-latitude insolation should not be considered for mid-month but integrated over several months (35)].

The strength of interglacials is highly variable along the record. We suggest that this variation results from an interplay between obliquity and precession (Fig. 3). When 65°N summer

insolation (or the inverted precession parameter) and obliquity changes peak in phase (within 5 ky), their combined effects induce strong interglacial periods (MIS 1, 5, 9, 11, and 19). When they are in antiphase, compensating effects induce weak interglacial intensities (MIS 13, 15, 17, and 7.3). In this line, we calculated for each interglacial the cumulative warmth defined with respect to a temperature threshold; we then explored the relationship between this index and insolation. This analysis accounts for the effects of both precession (in the timing of glacial-interglacial transitions) and obliquity (through the mean annual high-latitude insolation). The most robust result is obtained when comparing the cumulative warmth with the cumulative high-latitude insolation (above its average value and taking into account the phase lag of 5 ky). Whereas for small changes in insolation, there is no clear relationship between these two, a linear relationship is observed when the cumulative insolation is larger than ~1700 GJ/m² (fig. S8). In turn, we suggest a causal link between the change of amplitude observed in the EDC temperature record and the modulated amplitude of obliquity.

Our new high-resolution Antarctic climate record is able to resolve systematic long-term as well as millennial changes over the past 800,000 years. Whereas the former may be controlled by local insolation changes largely induced by the obliquity cycle, the latter are induced by changes in North Atlantic deep water formation through the thermal bipolar seesaw. Clearly shown for the last glacial cycle, this is also suggested for earlier glacial periods. Overall, our Antarctic temperature record points to an active role for high southern latitudes in the dynamics of climate change both at orbital and millennial time scales, rather than to a picture of these polar regions simply recording variability originating from other parts of the climate system. This climate record will now serve as a benchmark for exploiting the many properties that are, or will be in the near future, measured on the Dome C core, both in the ice (elemental and isotopic composition of dust and of chemical compounds) and in the gas phase (records of greenhouse gases, other atmospheric compounds, and their isotopic signatures).

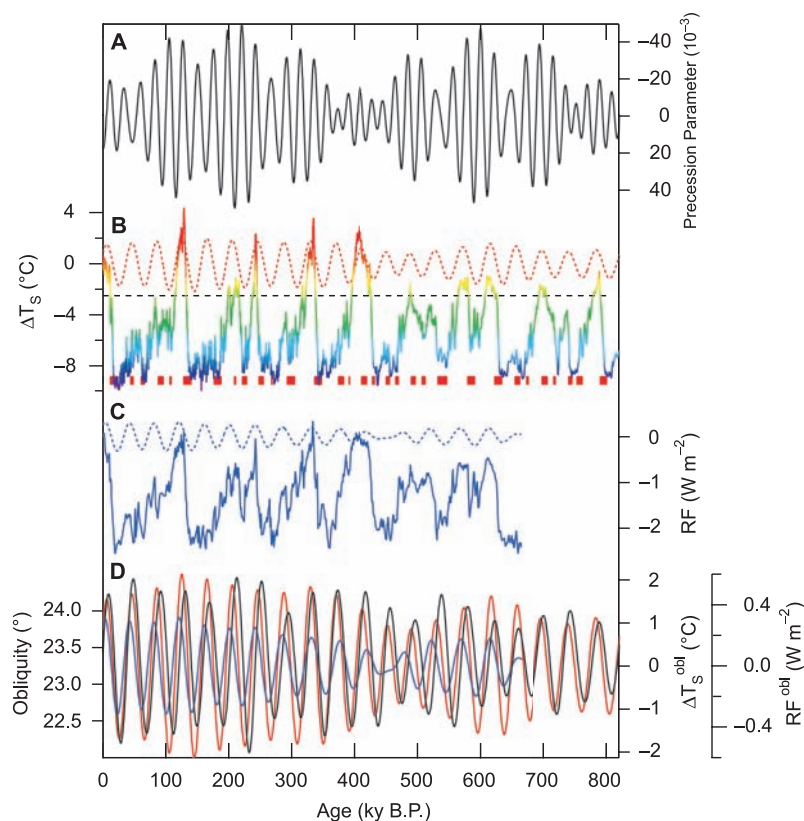


Fig. 3. (A) Precession parameter displayed on an inversed vertical axis (black line). (B) EDC temperature [solid line, rainbow colors from blue (cold temperatures) to red (warm temperatures)] and its obliquity component extracted using a Gaussian filter within the frequency range $0.043 \pm 0.015 \text{ ky}^{-1}$ [dashed red line, also displayed in (D) as a solid red line on a different scaling]. Red rectangles indicate periods during which obliquity is increasing and precession parameter is decreasing. (C) Combined top-of-atmosphere radiative forcing due to CO₂ and CH₄ (solid blue) and its obliquity component [dashed blue, also displayed in (D) as a solid blue line on a different scaling]. (D) Obliquity (solid black line), obliquity component of EDC temperature (red line), and obliquity component of the top-of-atmosphere radiative forcing due to CO₂ and CH₄ (blue). Insulations were calculated using the Analyseries software (39).

References and Notes

1. EPICA Community members, *Nature* **429**, 623 (2004).
2. EPICA Community members, *Nature* **444**, 195 (2006).
3. E. W. Wolff *et al.*, *Nature* **440**, 491 (2006).
4. U. Siegenthaler *et al.*, *Science* **310**, 1313 (2005).
5. R. Spahni *et al.*, *Science* **310**, 1317 (2005).
6. F. Parrenin *et al.*, *Clim. Past* **3**, 243 (2007).
7. G. Dreyfus *et al.*, *Clim. Past* **3**, 341 (2007).
8. L. Lisiecki, M. E. Raymo, *Paleoceanography* **20**, PA1003 (2005).
9. G. Hoffmann, M. Werner, M. Heimann, *J. Geophys. Res.* **103**, 16871 (1998).
10. J. R. Petit *et al.*, *Nature* **399**, 429 (1999).
11. D. Raynaud *et al.*, *Nature* **436**, 39 (2005).
12. O. Watanabe *et al.*, *Nature* **422**, 509 (2003).
13. W. Dansgaard *et al.*, *Nature* **364**, 218 (1993).
14. P. M. Grootes, M. Stuiver, J. W. C. White, S. J. Johnsen, J. Jouzel, *Nature* **366**, 552 (1993).

15. North Greenland Ice-core project (NorthGRIP), *Nature* **431**, 147 (2004).
16. T. Blunier, E. J. Brook, *Science* **291**, 109 (2001).
17. N. Caillon *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1899 (2003).
18. F. Yiou *et al.*, *J. Geophys. Res.* **102**, 26783 (1997).
19. M. Bender, B. Malaizé, J. Orchado, T. Sowers, J. Jouzel, in *Geophys. Monogr. Am. Geophys. Union* **112**, P. U. Clark, R. S. Webb, L. D. Keigwin, Eds. (American Geophysical Union, Washington, DC, 1999), pp. 149–164.
20. B. Stenni *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **217**, 183 (2004).
21. A. Landais, J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, N. Caillon, *CRAS* **377**, 947 (2005).
22. C. Huber *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 504 (2006).
23. T. Stocker, S. J. Johnsen, *Paleoceanography* **18**, 1087 (2003).
24. M. Delmotte *et al.*, *J. Geophys. Res.* **109**, D12104 (2004).
25. J. F. McManus, D. W. Oppo, J. L. Cullen, *Science* **283**, 971 (1999).
26. H. Palike, N. J. Shackleton, U. Rohl, *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 589 (2001).
27. V. Masson-Delmotte, *Clim. Past* **2**, 145 (2006).
28. A. L. Berger, *J. Atmos. Sci.* **35**, 2362 (1978).
29. M. Medina-Elizalde, D. Lea, *Science* **310**, 1009 (2005).
30. The radiative forcing is calculated using the mathematical formulation described in F. Joos, *PAGES News*, **13**, 11 (2005).
31. X. J. Yuan, D. G. Martinson, *J. Clim.* **13**, 1697 (2000).
32. S. Y. Lee, C. Poulsen, *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 253 (2006).
33. F. Parrenin, D. Paillard, *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 243 (2003).
34. P. Huybers, C. Wunsch, *Nature* **434**, 491 (2005).
35. P. Huybers, *Science* **313**, 508 (2006).
36. M. E. Raymo, L. E. Lisiecki, K. H. Nisancioglu, *Science* **313**, 492 (2006).
37. K. G. Schulz, R. E. Zeebe, *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 326 (2006).
38. J. Jouzel *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 3199 (2001).
39. D. Paillard, L. Labeyrie, P. Yiou, *Eos Trans. AGU* **77**, 379 (1996).
40. This work is a contribution to EPICA, a joint European Science Foundation/European Commission (EU) scientific program, funded by the EU and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, The Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland, and the UK. This is EPICA publication number 181. This work has

in particular benefited from the support of EPICA-MIS of the European 6th framework and Agence Nationale de la Recherche (ANR), Integration des Contraintes Paléoclimatiques pour Réduire les Incertitudes sur l'Évolution du Climat pendant les Périodes Chaudes (PICC). The main logistic support was provided by Institut Polaire Français Paul-Émile Victor and Programma Nazionale Ricerche in Antartide (at Dome C) and Alfred Wegener Institute (at Dronning Maud Land). We thank the Dome C logistics teams (led by late M. Zucchelli and G. Jugie) and the drilling team that made the science possible. This work has benefited from discussions with H. Pälike.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/1141038/DC1

SOM Text

Figs. S1 to S8

References

8 February 2007; accepted 11 June 2007

Published online 5 July 2007;

10.1126/science.1141038

Include this information when citing this paper.

Improved Surface Temperature Prediction for the Coming Decade from a Global Climate Model

Doug M. Smith,* Stephen Cusack, Andrew W. Colman, Chris K. Folland, Glen R. Harris, James M. Murphy

Previous climate model projections of climate change accounted for external forcing from natural and anthropogenic sources but did not attempt to predict internally generated natural variability. We present a new modeling system that predicts both internal variability and externally forced changes and hence forecasts surface temperature with substantially improved skill throughout a decade, both globally and in many regions. Our system predicts that internal variability will partially offset the anthropogenic global warming signal for the next few years. However, climate will continue to warm, with at least half of the years after 2009 predicted to exceed the warmest year currently on record.

It is very likely that the climate will warm over the coming century in response to changes in radiative forcing arising from anthropogenic emissions of greenhouse gases and aerosols (1). There is, however, particular interest in the coming decade, which represents a key planning horizon for infrastructure upgrades, insurance, energy policy, and business development. On this time scale, climate could be dominated by internal variability (2) arising from unforced natural changes in the climate system such as El Niño, fluctuations in the thermohaline circulation, and anomalies of ocean heat content. This could lead to short-term changes, especially regionally, that are quite different from the mean warming (3–5) expected over the next century in response to anthropogenic forcing. Idealized studies (6–12) show that some aspects of internal variability could be predictable several years in advance, but actual predictive skill assessed against real observations has not previously been reported beyond a few seasons (13).

Global climate models have been used to make predictions of climate change on decadal (14, 15) or longer time scales (4, 5, 16), but these only accounted for projections of external forcing, neglecting initial condition information needed to predict internal variability. We examined the potential skill of decadal predictions using the newly developed Decadal Climate Prediction System (DePreSys), based on the Hadley Centre Coupled Model, version 3 (HadCM3) (17), a dynamical global climate model (GCM). DePreSys (18) takes into account the observed state of the atmosphere and ocean in order to predict internal variability, together with plausible changes in anthropogenic sources of greenhouse gases and aerosol concentrations (19) and projected changes in solar irradiance and volcanic aerosol (20).

We assessed the accuracy of DePreSys in a set of 10-year hindcasts (21), starting from the first of March, June, September, and December from 1982 to 2001 (22) inclusive (80 start dates in total, although those that project into the future cannot be assessed at all lead times). We also assessed the impact of initial condition information by comparing DePreSys against an

additional hindcast set (hereafter referred to as NoAssim), which is identical to DePreSys but does not assimilate the observed state of the atmosphere or ocean. Each NoAssim hindcast consists of four ensemble members, with initial conditions at the same 80 start dates as the DePreSys hindcasts taken from four independent transient integrations (3) of HadCM3, which covered the period from 1860 to 2001 (18). The NoAssim hindcasts sampled a range of initial states of the atmosphere and ocean that were consistent with the internal variability of HadCM3 but were independent of the observed state. In contrast, the DePreSys hindcasts were initialized by assimilating atmosphere and ocean observations into one of the transient integrations (18). In order to sample the effects of error growth arising from imperfect knowledge of the observed state, four DePreSys ensemble members were initialized from consecutive days preceding and including each hindcast start date (23). Fig. S1 summarizes our experimental procedure.

We measured the skill of the hindcasts in terms of the root mean square error (RMSE) (24) of the ensemble average and tested for differences over our hindcast period between DePreSys and NoAssim that were unlikely to be accounted for by uncertainties arising from a finite ensemble size and a finite number of validation points (18). We found that global anomalies (25) of annual mean surface temperature (T_s) were predicted with significantly more skill by DePreSys than by NoAssim throughout the range of the hindcasts (compare the solid red curve with the blue shading in Fig. 1A). Averaged over all forecast lead times, the RMSE of global annual mean T_s is 0.132°C for NoAssim as compared with 0.105°C for DePreSys, representing a 20% reduction in RMSE and a 36% reduction in error variance (E). Furthermore, the improvement was even greater for multiannual means: For 5-year means, the RMSE was reduced by 38% (a 61% reduction in E), from 0.106°C to

Met office Hadley Centre, FitzRoy Road, Exeter, Ex1 3PB, UK.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: doug.smith@metoffice.gov.uk

Annexe 7 : “The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core” (Parrenin et al., 2007)

Publié dans *Climate of the Past*, Vol. 3, p. 485-497

F. Parrenin, J.-M. Barnola¹, J. Beer, T. Blunier, E. Castellano, J. Chappellaz, G. Dreyfus, H. Fischer, S. Fujita, J. Jouzel, K. Kawamura, B. Lemieux-Dudon, L. Loulergue, V. Masson-Delmotte, B. Narcisi, J.-R. Petit, G. Raisbeck, D. Raynaud, U. Ruth, J. Schwander, M. Severi, R. Spahni, J. P. Steffensen, A. Svensson, R. Udisti, C. Waelbroeck, and E. Wolff

Cet article a été publié dans *Climate of the Past* en 2007 et a permis la mise en place d'une chronologie glace pour le site d'EDC. Cette chronologie est basée sur l'utilisation de modèles d'écoulement mécanique, d'accumulation et de marqueurs d'âge le long de la carotte. Des mesures méthane sur les deux dernières transitions ont aidé au calage de la carotte d'EDC avec celle de North GRIP. J'ai participé à la discussion de ce papier dans ce cadre là et de manière générale.

Les marqueurs d'âge ont été définis par des enregistrements paléoclimatiques datés de façon absolues et par le biais des variations de l'insolation. Les couches de cendres (sur le dernier millénaire, du Mont Berlin), le ^{10}Be (enregistré à North Grip sur les derniers 6 ka, pendant l'événement de Laschamp ou de Brunhes-Matuyama), le méthane (pendant la déglaciation et terminaison II), la teneur en air (de 0-440 ka), et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ sont autant de proxys qui ont été utilisés comme marqueurs d'âge pour cette nouvelle chronologie. Trois étapes ont été nécessaires pour la construction de cette échelle d'âge :

- une modélisation de l'écoulement en fonction des marqueurs d'âge,
- un calage absolu sur les volcans et sur North Grip (datation par comptage des couches annuelles ; GICC05) pour la partie supérieure
- une correction de la fonction d'amincissement pour la partie au-delà de MIS 11 par le biais d'un calage orbital.

De là résulte une nouvelle chronologie en bon accord avec Dôme Fuji et Vostok jusqu'à 100 ka. Quelques incertitudes persistent pour les périodes de MIS 5.4, 5.5 et 6. La durée des événements qui posait problème dans la précédente chronologie d'EDC2 est maintenant estimée dans une marge d'incertitude de 20% jusqu'à MIS 11. Les âges absolus ont une incertitude maximale de 6 ka à 800 ka.

The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core

F. Parrenin¹, J.-M. Barnola¹, J. Beer², T. Blunier³, E. Castellano⁴, J. Chappellaz¹, G. Dreyfus⁵, H. Fischer⁶, S. Fujita⁷, J. Jouzel⁵, K. Kawamura⁸, B. Lemieux-Dudon¹, L. Loulergue¹, V. Masson-Delmotte⁵, B. Narcisi⁹, J.-R. Petit¹, G. Raisbeck¹⁰, D. Raynaud¹, U. Ruth⁶, J. Schwander³, M. Severi⁴, R. Spahni³, J. P. Steffensen¹¹, A. Svensson¹¹, R. Udisti⁴, C. Waelbroeck¹, and E. Wolff¹²

¹Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS and Joseph Fourier University, Grenoble, France

²Department of Surface Waters, EAWAG, Dübendorf, Switzerland

³Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Bern, Switzerland

⁴Department of Chemistry, University of Florence, Florence, Italy

⁵Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL/CEA/CNRS/UVSQ, Gif-Sur-Yvette, France

⁶Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

⁷National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems (ROIS), Tokyo, Japan

⁸Center for Atmospheric and Oceanic Studies Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, Japan

⁹ENEA, C. R. Casaccia, Roma, Italy

¹⁰CSNSM/IN2P3/CNRS, Orsay, France

¹¹Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark

¹²British Antarctic Survey, Cambridge, UK

Received: 20 February 2007 – Published in *Clim. Past Discuss.*: 12 March 2007

Revised: 4 June 2007 – Accepted: 24 July 2007 – Published: 17 August 2007

Abstract. The EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) Dome C drilling in East Antarctica has now been completed to a depth of 3260 m, at only a few meters above bedrock. Here we present the new EDC3 chronology, which is based on the use of 1) a snow accumulation and mechanical flow model, and 2) a set of independent age markers along the core. These are obtained by pattern matching of recorded parameters to either absolutely dated paleoclimatic records, or to insolation variations. We show that this new time scale is in excellent agreement with the Dome Fuji and Vostok ice core time scales back to 100 kyr within 1 kyr. Discrepancies larger than 3 kyr arise during MIS 5.4, 5.5 and 6, which points to anomalies in either snow accumulation or mechanical flow during these time periods. We estimate that EDC3 gives accurate event durations within 20% (2σ) back to MIS11 and accurate absolute ages with a maximum uncertainty of 6 kyr back to 800 kyr.

EPICA community members, 2006). The completion of the Dome C core was delayed when the first drilling became stuck at 788 m in 1999. This shorter EDC96 core provided 45 kyr of paleoclimatic reconstructions (e.g., Jouzel et al., 2001; Monnin et al., 2001). The next EDC99 drilling was voluntarily stopped at a depth of 3260 m, about 15 m above bedrock, above which seismic soundings suggest the presence of melt water. EDC provides the longest in time ice core record available so far, with so far ~ 740 kyr records of Antarctic temperature (EPICA community members, 2004) and chemical impurities in Antarctica (Wolff et al., 2006), and ~ 650 kyr records of atmospheric composition (Siegenthaler et al., 2005; Spahni et al., 2005). All these records are currently being extended to 800 kyr.

An accurate age scale is the basis for the interpretation of paleoclimatic records. We distinguish different types of accuracies. First, age scales need to be accurate in terms of absolute ages: we want the estimated age at a certain depth to be as close as possible to the real age (with an accuracy expressed in yr). This absolute accuracy is crucial when examining the phasing of two absolutely dated paleoclimatic records, and with insolation variations calculated by modelling of planet movements in the past (Laskar, 1990). For example, the insolation/climate phase relationship has been studied for terminations I and II thanks to accurate absolute age scales (Jouzel et al., 1995; Henderson and Slowey, 2000).

1 Introduction

The EPICA project has provided two records in East Antarctica, one at Dome C (EDC, EPICA community members, 2004), and one in the Dronning Maud Land area (EDML,

Correspondence to: F. Parrenin
(parrenin@ujf-grenoble.fr)

Second, sequences of events can be analysed in detail without absolutely perfect age scales, provided that the studied records are stratigraphically linked. Here a relative age scale, (with an accuracy expressed in years) suffices. For example, the phasing between Antarctic temperature and CO₂ variations during the last deglaciation has been obtained from the Dome C core by estimating the ice/gas bubbles age difference (Monnin et al., 2001). Other examples include the phasing between Greenland and Antarctic temperature during the last glacial period obtained by a synchronisation of those records with the CH₄ atmospheric composition, which varies in phase at both poles (Blunier et al., 1998; EPICA community members, 2006). Third and finally, the last important accuracy is in the duration of climatic events (expressed in per cent). Indeed, this duration is characteristic of the climatic mechanisms involved, and will impact the frequency analysis of the records. We can cite as an example the duration and pacing of the so-called Dansgaard-Oeschger (D-O) events during the last glacial period which has been extensively studied (e.g., Schulz, 2002).

In the absence of radiochronologic constraints, numerous methods have been developed to date ice cores. They fall into 4 categories: (1) counting of layers representing a known time interval, e.g. annual layers, (2) ice flow modelling, (3) wiggle matching on other precisely dated time series, in particular insolation variations, and (4) use of climate independent age markers, like volcanic eruptions.

Ice flow modelling has been historically used to date ice cores from Greenland and Antarctica. A one-dimensional flow model was first applied to Camp Century (Dansgaard and Johnsen, 1969), and later to GRIP (Johnsen and Dansgaard, 1992; Johnsen et al., 2001). The Camp Century, Dye-3 and GISP2 cores were also interpreted by matching the oxygen 18 isotope record of ice or air bubbles to the SPECMAP stack (Dansgaard et al., 1985; Bender et al., 1994), which is itself orbitally tuned. The GISP2 core was also dated with annual layer counting (Alley et al., 1997). In Antarctica, two-dimensional flow models were applied to the along-flow (non-dome) drilling sites of Byrd (Johnsen et al., 1972) and Vostok (Lorius et al., 1985; Parrenin et al., 2004). Annual layers were counted back to the LGM at Byrd (Hammer et al., 1994). The Vostok ice core has also been dated by matching to the orbital SPECMAP scale (Bender et al., 1994), or directly to insolation variations (Waelbroeck et al., 1995; Shackleton, 2000). More recently, one dimensional flow modelling controlled by other dating methods was applied to the EPICA Dome C ice core (EDC1, Schwander et al., 2001; EDC2, EPICA community members, 2004) and Dome Fuji ice cores (Watanabe et al., 2003).

All the above dating methods have advantages and drawbacks. Layer counting (Andersen et al., 2007) and ice flow modelling (Parrenin et al., 2006) are accurate in terms of event durations because they are based on the evaluation of the annual layer thickness. On the other hand, errors cumulate and the accuracy on absolute ages decreases with depth.

The new layer-counted chronology for Greenland (GICC05, Vinther et al., 2006; Rasmussen et al., 2006; Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006) uses an improved multi-parameter counting approach, and currently extends back to around 42 kyr BP with a maximum counting error of 4 to 7% during the last glacial period. Unfortunately, layer counting is not feasible in central Antarctica where annual cycles are barely distinguishable (Ekaykin et al., 2002).

Comparison of paleoclimatic records to insolation variations (so-called orbital tuning methods) are generally applicable to a whole ice core, as long as the stratigraphy is preserved (e.g., Martinson et al., 1987; Dreyfus et al., 2007). On the other hand: (1) the accuracy in terms of event durations is poor, (2) the accuracy in terms of absolute ages is limited by the hypothesis of a constant phasing between the climatic record used for the orbital tuning procedure and the insolation variations (and, by definition, does not allow one to infer this phasing). The advantage is that the achieved accuracy does not decrease with depth (assuming the underlying mechanism stays constant). As a consequence, it is currently the most precise method to date the bottom of deep ice cores. Recently, the search for local insolation proxies in ice cores as, e.g. the O₂/N₂ ratio (Bender et al., 2002; Kawamura et al., 2007) or the air content record (Raynaud et al., 2007) has opened new prospects for eliminating the reliance on this hypothesis of constant insolation/climate phase, potentially allowing an accuracy within 1 kyr to be achieved in the coming years.

Precisely dated volcanic horizons provide important age markers. This is the case for the last millenium (Trautner et al., 2004), but beyond that limit, only a few of them have accurate absolute ages (Narcisi et al., 2006). In Antarctic ice cores, comparison to absolutely dated paleoclimatic records is particularly relevant for the dating of the D-O events, which have been accurately dated in several archives, and whose rapid transitions can be localized with a high accuracy in the Antarctic CH₄ record. The transfer of those age markers to the Antarctic ice matrix requires the evaluation of the ice/gas age difference with a firn densification model (e.g., Goujon et al., 2003, and references therein).

In this article, we present EDC3, the new 800 kyr age scale of the EPICA Dome C ice core, which is generated using a combination of various age markers and a glaciological model. It is constructed in three steps. First, an age scale is created by applying an ice flow model at Dome C. Independent age markers are used to control several poorly known parameters of this model (such as the conditions at the base of the glacier), through an inverse method. Second, the age scale is synchronised onto the new Greenlandic GICC05 age scale over three time periods: the last 6 kyr, the last deglaciation, and the Laschamp event (around 41 kyr BP). Third, the age scale is corrected in the bottom ~500 m (corresponding to the time period 400–800 kyr BP), where the model is unable to capture the complex ice flow pattern.

In Sect. 2, we first present the different age markers that

can be found in the EDC ice core. We then describe in Sect. 3 the construction of EDC3. In Sect. 4, we compare it with other age scales from the late Quaternary. Finally, we discuss the accuracies of this new time scale in Sect. 5.

In this paper, the notation “yr BP” refers to “years before AD1950”.

2 Age markers

In this section, we describe the dated horizons (so-called age markers) that can be derived from the EDC ice core.

2.1 Dated volcanic eruptions during the last millenium

Using sulphate data (Castellano et al., 2005), several volcanic eruptions of known age have been identified in the EDC96 ice core during the Holocene. Among these, only a few of the most recent are independently absolutely dated (Traufetter et al., 2004): Krakatau¹, 8.35 m, AD1884±1; Tambora, 12.34 m, AD1816±1; Huaynaputina, 23.20 m, AD1601±1; Kuwae, 29.77 m, AD1460±5; Unknown (El Chichon?), 38.12 m, AD1259±5; Unidentified, 39.22 m, AD1228±5; Unknown, 41.52 m, AD1171±6.

2.2 Synchronisation onto GICC05 and INTCAL with ¹⁰Be for the last 6 kyr

¹⁰Be and ¹⁴C are cosmogenic radionuclides, and their production rates are modulated by solar activity and by the strength of the Earth’s magnetic field. Therefore ¹⁰Be records in Greenland and Antarctica, as well as atmospheric ¹⁴C reconstructions (INTCAL, Reimer et al., 2004) show common variations.

Three methods were used independently to construct age scales for EDC over the last 6 kyr. The first two are obtained by wiggle matching the EDML ¹⁰Be record to either the GRIP ¹⁰Be record dated by layer counting (GICC05, Vinther et al., 2006), or with the INTCAL atmospheric ¹⁴C reconstruction (Reimer et al., 2004). These age scales have been transferred to EDC96 by volcanic synchronisation (Severi et al., 2007). The third time scale is obtained by wiggle matching to the Vostok ¹⁰Be record with INTCAL atmospheric ¹⁴C reconstructions (Raisbeck et al., 1998). The resulting Vostok age scale (more precisely the VK-BH1 core age scale) was then transferred to EDC96 via the VK-BH7 core by volcanic matching (Udisti et al., 2004).

We derive two age markers from these chronologies, at periods of large ¹⁰Be and ¹⁴C variations (when the synchronisation is robust). The three chronologies give similar ages within 30 years for these two periods and we calculated average ages of : 2716 yr BP and 5279 yr BP for the age markers at 107.83 m and 181.13 m, respectively.

¹The identification of this volcanic eruption has actually been revised since the study by Castellano et al. (2005).

2.3 Match to GICC05 with CH₄ during the last deglaciation

During the last deglaciation, synchronisation to the NGRIP GICC05 chronology (Rasmussen et al., 2006) is possible with the transitions (Björck et al., 1998) that are common to the Greenland and Antarctic high resolution methane records, and the Greenland climate record (Severinghaus and Brook, 1999): GS-2a/GI-1e (Oldest Dryas/Bølling), GI-1a/GS-1 (Allerød/Younger Dryas) and GS-1/Holocene (Younger Dryas/Holocene). In that way an age for the CH₄ transitions can be obtained. This age for the gas record then has to be transferred to an age for the ice. However, the uncertainty in the estimation of this age difference (Δ age) is large at EDC because of the low accumulation rate and the low temperature (typical model estimates of Δ age at EDC are 2200 yr for the Holocene and 5500 yr for the LGM). This forces us to make a detour via the EDML ice core where accumulation rate and temperature are higher (typical model estimates of Δ age at EDML are 700 yr for the Holocene and 1800 yr for the LGM). For the rapid warmings at the GS-2a/GI-1e and GS-1/Holocene transitions, the EDML CH₄ data were matched to the NGRIP stable isotope record (NGRIP project members, 2004). The corresponding GICC05 ages were transferred first from the EDML gas depth-scale to the EDML ice depth-scale by subtracting the calculated Δ depth (depth difference between gas bubbles and ice with the same age). Δ depth was obtained by multiplying the modelled close off depth (in ice equivalent, Loulergue et al., 2007) with the EDML mechanical thinning function (Huybrechts et al., 2007). This age was further transferred to EDC via the volcanic match between both cores (Severi et al., 2007).

The two derived age markers are 11.65±0.32 and 14.64±0.35 kyr BP for respectively 355.34 m and 421.15 m EDC96-depth. The uncertainty is estimated as the root mean square sum of the GICC05 age error (the number of uncertain layers given by Rasmussen et al., 2006, is taken as 2 σ) and of a 300 yr 2 σ uncertainty resulting from the uncertainty in the Δ depth estimate at EDML (2 σ =10 m).

2.4 Match to GICC05 during the Laschamp event

The Laschamp geomagnetic excursion gives rise to a structured peak in the ¹⁰Be records from Greenland (Yiou et al., 1997) and Antarctica (Raisbeck et al., 2002), which can be used to synchronise EDC96 to GRIP (Raisbeck et al., 2007), and in turn, to NGRIP dated by layer counting (GICC05, Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2006). Two of the ¹⁰Be sub-peaks have been localized in the EDC96 ice core at 735.35 m and 744.81 m, and at 2231.9 m and 2246.2 m at GRIP. The corresponding GICC05 age for the middle of these two peaks is 41 200 yr BP (max counting error of 1627 yr), corresponding to a depth of 740.08 m at EDC (Raisbeck et al., 2002) and we adopt this age.

This age of the Laschamp event is compatible (within the uncertainties) with K-Ar and ^{40}Ar - ^{39}Ar ages from contemporaneous lava flow (40.4 ± 2.0 kyr BP, Guillou et al., 2004). During this time period, which corresponds to D-O event 10 (Yiou et al., 1997; Raisbeck et al., 2002), GICC05 is also in good agreement with the Hulu Cave U-Th chronology (41.4 kyr BP, Wang et al., 2001), and with the Cariaco basin record (Hughen et al., 2004) when its ^{14}C ages are calibrated following the Fairbanks et al. (2005) curve (we obtain again an age of 41.2 kyr BP for the middle of the ^{10}Be peak corresponding to the middle of D-O 10). Genty et al. (2003) also found a compatible U-Th age of 40.0 kyr BP for the middle of D-O 10, though the identification of D-O 10 in this record is more ambiguous.

2.5 The Mont Berlin ash layer

Thanks to geochemical data (major elements and trace elements), Narcisi et al. (2006) identified a volcanic ash layer originating from a Mt Berlin (Antarctica) eruption. This event has been dated at 92.5 ± 2 kyr BP by an Ar/Ar method applied on ash material collected close to the volcano.

2.6 Timing of termination II

The age of the rapid CH_4 event marking the end of termination II can be found by comparison to U-Th dated speleothem records, assuming that these fast transitions are synchronous. We obtain 129.3 kyr BP from Dongge cave in China (Yuan et al., 2004), and 130.9 kyr BP from Pekiin cave in Northern Israel (Bar-Matthews et al., 2003). We took the average of these two ages (130.1 kyr BP) and assumed a confidence interval of 2 kyr. We used the Δdepth estimate from the EDC2 age scale to export the CH_4 depth of 1723 m to an ice depth of 1699 m on EDC99. The uncertainty introduced by this ice/gas depth difference evaluation is only a few hundred years, so it is negligible compared to the uncertainty in the absolute age.

2.7 Air content age markers 0–440 kyr BP

The total air content of polar ice may be interpreted as a marker of the local summer insolation (Raynaud et al., 2007). Apparently, the solar radiative power absorbed at the surface influences the snow structure in the first upper meters and, in turn, the porosity of snow in the bubble close-off layer. The detailed physical mechanism is still under debate, however, the presence of a strong 41 kyr obliquity period in the air content signal makes it appropriate for the application of an orbital tuning method. We used 19 age markers from the air content age scale available back to 440 kyr BP. Each age marker corresponds to a minimum of obliquity, and the assumed uncertainty is 4 kyr^2 .

²Since the definition of these air content age markers, the method to reconstruct a local insolation metronome based on the

2.8 $^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ age markers for stages 300–800 kyr BP

A relationship between the isotopic composition of atmospheric oxygen ($\delta^{18}\text{O}$ of O_2 , noted $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) and daily northern hemisphere summer insolation has been observed at Vostok for the youngest four climate cycles. This property has been exploited to construct various orbital age scales for Vostok (Petit et al., 1999; Shackleton, 2000). Dreyfus et al. (2007) used a similar approach to derive an age scale for the bottom part of the EDC ice core (300–800 kyr BP) by assuming that $^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ lags the summer-solstice precession variations by 5 kyr with an estimated uncertainty of 6 kyr. The selected age markers are placed at each mid-transition of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (see Dreyfus et al., 2007, for more details).

2.9 The Brunhes-Matuyama reversal

The most recent of the geomagnetic inversions, referred to as the Brunhes-Matuyama reversal, has been localized between 3161 and 3170 m in the EDC ^{10}Be record (Raisbeck et al., 2006). This reversal has been dated radiometrically to have occurred 776 ± 12 kyr BP (Coe et al., 2004), taking into account decay constant and calibration uncertainties. This transition has also been orbitally dated to be 778 kyr ago (Tauxe et al., 1996). Several authors have also reported evidence for a “precursor” event, 15 kyr before the B-M boundary (Brown et al., 2004), supported by the EDC ^{10}Be record.

3 Construction of the time scale

3.1 The EDC3 age scale

The EDC3 age scale was constructed in three stages.

First, a preliminary dating was obtained by ice flow modelling alone (Parrenin et al., 2007). The ice flow model has two components. 1) The initial annual layer thickness (i.e. the accumulation rate) is evaluated from the deuterium content of the ice, assuming an exponential relationship between accumulation rate and deuterium content, the later being corrected for variations in isotopic composition of the mean ocean. 2) The vertical compression of the layers, or total thinning ratio, is evaluated with a mechanical model. The age at a depth z is then given by:

$$\text{age}(z) = \int_0^z \frac{1}{T(z') a(z')} dz' \quad (1)$$

where $a(z)$ is the initial annual layer thickness and $T(z)$ is the compression factor. This ice flow model contains several poorly known parameters: the average Holocene accumulation rate, the slope between deuterium and logarithm of accumulation, the basal melting, and two parameters for

EDC air content record has been improved and the final air content age scale is slightly different.

the vertical profile of velocity (basal sliding and internal deformation). The values of these parameters have been determined by independent age markers, using a Monte Carlo Markov Chain (MCMC) inverse method. 21 age markers have been selected and are listed in Table 1. Not all those listed in Sect. 2 have been selected, in order to prevent over-tuning the model in certain parts which would be a detriment to other parts. There are 8 age markers during the last climatic cycle, and in particular 3 during the Holocene. It is important to understand how this “modelled” age scale is dependent on these age markers. The average Holocene accumulation rate impacts the Holocene ages and is mainly constrained by the Holocene age markers (dated volcanoes and ^{10}Be age markers). Then the deuterium – accumulation slope affects the glacial ages and is mainly constrained by the age of the Laschamp event. The basal melting influences the total duration of the record and is mainly constrained by the bottom age markers. Finally, the two parameters related to the vertical profile of velocity only induce general trends in the age scale and are constrained by all the other age markers. Hence, the resulting age scale does not match perfectly the age markers obtained by comparison to insolation variations (obtained from the air content record).

The second stage is an a posteriori strict match of the age scale to dated volcanoes and to the NorthGRIP GICC05 time scale in the top part. In this part, the total thinning function is close to 1 and thought to be well constrained by the ice flow model. For this reason we expect the main sources of uncertainties to come from the accumulation model. Consequently we modified the modelled accumulation rate so that the resulting age scale fits perfectly with: 1) the dated volcanoes of the last millenium; 2) the two ^{10}Be age markers in the last 6 kyr (Sect. 2.2); 3) one methane age marker during the last deglaciation (Sect. 2.3); 4) the Laschamp age marker at 41.2 kyr BP (Sect. 2.4). These age markers are listed in Table 1.

The third stage is a correction of the modelled thinning function in the bottom 500 m of the core (beyond MIS11, ~ 400 kyr BP), where the ice flow model is unable to fit the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ age markers (Dreyfus et al., 2007). This problem was first detected by Lisiecki and Raymo (2005), who suggested a problem in the accumulation estimate. However, Dreyfus et al. (2007) showed, by a comparison of deuterium and CO_2 variations, that this anomaly is principally due to the presence of ice flow irregularities. They a posteriori corrected the total thinning function so that the resulting age scale fits those $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ age markers within their confidence interval. See Dreyfus et al. (2007, Table 1) for a complete list of the age markers used and for more details on the method.

By following this procedure, we have used the best available chronological information for each section of the core, while still allowing the model to provide a smooth interpolation of all unconstrained periods.

As stated in the introduction, two different cores have been drilled at EDC: EDC96 extending to 788 m depth (approx-

Table 1. Age markers used for the construction of the EDC3 age scale. They fall into 3 categories: 1) Age markers used to control the poorly known parameters of the modelling; 2) Age markers used for a posteriori correction in the top part of the core (EDC3 is required to pass exactly through those age markers); 3) Age markers used to correct for ice flow anomalies in the bottom part.

age marker	depth (m)	age (kyr BP)	error bar (kyr BP)	model control	top correction	bottom correction
Krakatua	8.35	0.066	0.001		X	
Tambora	12.34	0.134	0.001		X	
Huaynaputina	23.20	0.349	0.001		X	
Kuwae	29.27	0.492	0.005		X	
El Chichon?	38.12	0.691	0.005	X	X	
Unidentified	39.22	0.722	0.006		X	
Unknown	41.52	0.779	0.006		X	
$^{10}\text{Be}/^{14}\text{C}$	107.83	2.716	0.05	X		
$^{10}\text{Be}/^{14}\text{C}$	181.12	5.28	0.05	X	X	
YD/Holocene	361.5	11.65	0.18	X		
PB/BO	427.2	15.0	0.24	X	X	
^{10}Be peak	740.08	41.2	1	X	X	
Mt Berlin erupt.	1265.10	92.5	2	X		
term. II	1698.91	130.1	2	X		
air content	1082.34	70.6	4	X		
air content	1484.59	109.4	4	X		
air content	1838.09	147.6	4	X		
air content	2019.73	185.3	4	X		
air content	2230.71	227.3	4	X		
air content	2387.95	270.4	4	X		
air content	2503.74	313.4	4	X		
air content	2620.23	352.4	4	X		
air content	2692.69	390.5	4	X		
air content	2789.58	431.4	4	X		
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2714.32	398.4	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2749.04	408.6	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2772.27	422.0	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2799.36	441.0	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2812.69	454.3	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2819.2	464.6	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2829.36	474.8	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2841.75	485.3	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2856.27	495.9	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2872.56	506.6	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2890.33	517.6	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2913.3	532.0	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2921.99	545.3	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2938.24	556.4	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2968.08	567.6	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	2998.96	578.6	6	X		X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3008.93	589.5	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3017.25	600.1	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3027.54	610.9	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3035.41	622.1	6	X		X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3043.01	634.4	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3048.51	649.1	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3056.77	660.8	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3065.93	671.7	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3077.74	682.3	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3093.51	693.2	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3112.43	704.0	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3119.57	714.4	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3124.27	724.4	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3136.18	733.9	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3143.2	741.9	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3152.25	749.2	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3158.91	758.1	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3166.87	767.7	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3174.81	777.6	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3180.6	787.7	6			X
$^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	3189.83	797.5	6			X
B-M reversal	3165	785	20	X		

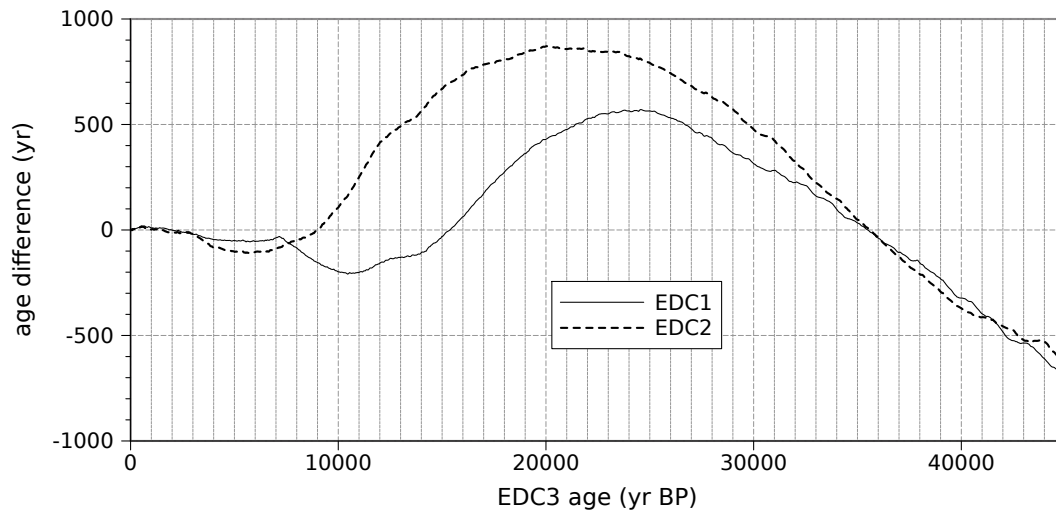


Fig. 1. Age difference between the EDC1 (resp. EDC2) and EDC3 time scales for the last 45 kyr.

mately back to 45 kyr BP), and EDC99 drilled down to the bedrock. For the first ~45 kyr, the majority of paleoclimatic reconstructions have been obtained from EDC96. Therefore, EDC3 has been defined on EDC96 depths on the shallow part and on EDC99 depths in the bottom part. The age scale has then been transferred to EDC99 in the shallow part thanks to a volcanic synchronisation of the two cores (Wolff et al., 2005).

Estimates of the gas-ice age difference and related discussions can be found in Loulergue et al. (2007).

3.2 EDC3 exported to EDML, Dome Fuji and Vostok

The EDC3 age scale was then exported to EDML, Dome Fuji and Vostok thanks to synchronisation of these ice cores with EDC. The EDC-EDML synchronisation and the resulting EDML1 chronology are fully described in Severi et al. (2007) and Ruth et al. (2007). The EDC-DF and EDC-VK synchronisations are done by matching isotopic records, and by using common volcanic horizons (Narcisi et al., 2005³). See supplementary material (<http://www.clim-past.net/3/485/2007/cp-3-485-2007-supplement.zip>) for a list of synchronisation markers used.

4 EDC3 compared to other age scales

4.1 Comparison with EDC1 and EDC2

The former EDC1 time scale for EDC96 (Schwander et al., 2001), and the extended EDC2 for the last 740 kyr (EPICA

³We did not use the EDC-VK volcanic synchronisation obtained by Udisti et al. (2004), because it concerns the 5G VK core, and not the 3G core on which the deuterium measurements have been performed.

community members, 2004) were also built on a combination of age markers and modelling information. As for EDC3, a one dimensional ice flow model was controlled by a set of age markers. There are however several important differences. For EDC1, the time scale extended only back to 45 kyr BP, and different glaciological parameters were used for different time periods covered by the time scale. EDC2 extended only back to 740 kyr BP and there was no a posteriori correction of the age scale, neither in the top part, nor in the bottom part where the ice flow is complex. Moreover, the ice flow model did not take into account basal sliding and variations in ice sheet thickness, and the age markers were mainly obtained by comparison to the oceanic Bassinot stack (Bassinot et al., 1994).

Figure 1 compares EDC1 and EDC3 on the last 45 kyr. EDC2 is also shown for convenience, but EDC1 was still the official age scale for the top part of the core. EDC3 is younger by a few decades for the last 2 kyr. Then it is older by less than 100 yr between 2 and 8 kyr BP. The difference increases to ~200 yr for the early Holocene period, around 10 kyr BP. Then the difference becomes positive (EDC1 is older) with a maximum of ~600 yr at the LGM. The difference finally decreases roughly linearly down to -700 yr at 45 kyr BP.

Figure 2 compares EDC2 and EDC3. The difference ranges approximately between -1.5 and +3 kyr for the last 400 kyr. EDC3 is older during the last glacial period, with a difference of ~3 kyr for MIS 5.5. This is due in particular to the use of the Mt Berlin and Termination II age markers. The difference between EDC3 and EDC2 then slowly decreases back to MIS 10.

For the period 400–800 kyr BP, the difference is much larger, and reaches -20 and +7 kyr. This is due to the a posteriori correction in EDC3 of ice flow irregularities in the bottom part of the core. The largest differences are for MIS

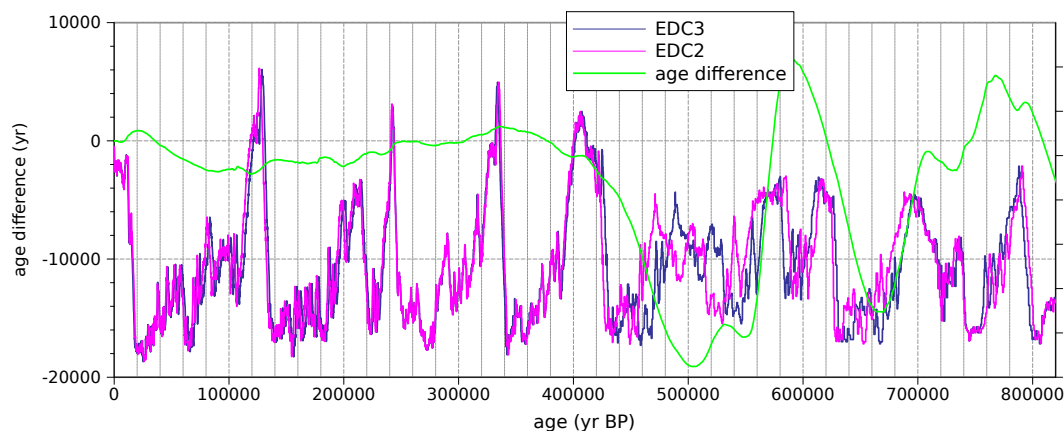


Fig. 2. Comparison of the EDC deuterium record on the EDC2 and EDC3 time scales. The green curve represents the difference in age between EDC2 and EDC3. Y-axes for isotopic records are normalised.

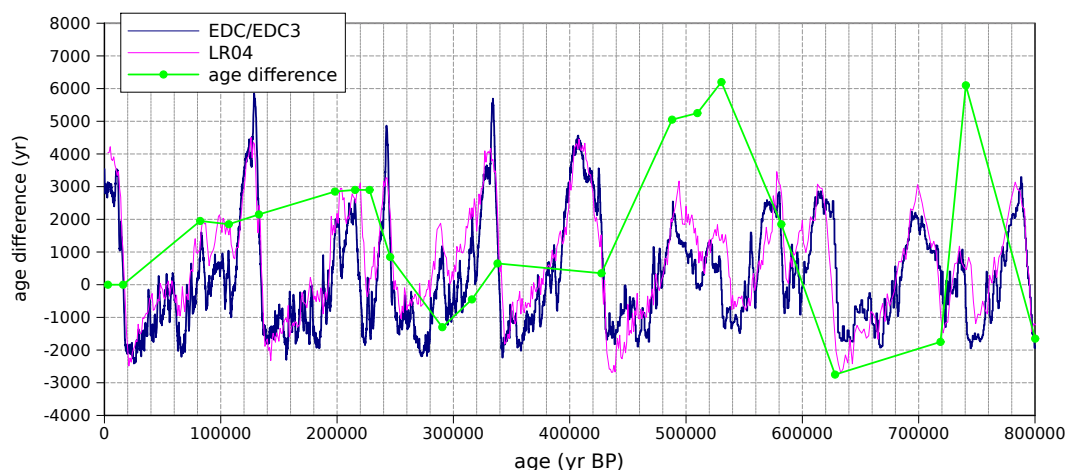


Fig. 3. Comparison of the EDC deuterium record on the EDC3 time scale with the LR04 marine stack on its own time scale, shifted by 3 kyr towards older ages. The green curve represents the difference in age between LR04 (+3 kyr) and EDC3 assuming both records are synchronous. Y-axes for isotopic records are normalised.

13–14 (where EDC3 is older by 15–20 kyr), MIS 15.3 (where EDC3 is younger by ~ 5 kyr) and MIS 16 (where EDC3 is older by 10–15 kyr). Duration of MIS 15.1 has been considerably shortened in EDC3, while the duration of MIS 12 is now longer.

4.2 Comparison with LR04

The LR04 marine stack is composed of benthic $\delta^{18}\text{O}$ records from 57 globally distributed sites aligned by an automated graphic correlation algorithm (Lisiecki and Raymo, 2005). The LR04 age model is derived from tuning the $\delta^{18}\text{O}$ stack to a simple ice model based on 21 June insolation at 65°N , with additional constraints from the sedimentation to prevent overtuning.

In Fig. 3, we compared the EDC deuterium record on EDC3 with the LR04 stack on its own time scale. Of course,

as a benthic record, LR04 contains a sea level part and a temperature part and as a consequence is older than EDC by several thousands of years. For an easier comparison, we thus shifted it by 3 kyr towards older ages. This 3 kyr phase is the observed phase of both records during the last deglaciation. On Fig. 3 is also plotted the age difference between the two age scales (with the 3 kyr phase lag removed). For that, we used features that can be identified with confidence in both curves (e.g. terminations). We preferentially placed points at mid-transitions.

The overall agreement between both time scales is good, with differences never exceeding 6 kyr. In contrast, the previous EDC2 time scale showed disagreements up to 20 kyr with LR04 in the part older than 400 kyr BP (Lisiecki and Raymo, 2005; Dreyfus et al., 2007). The age difference is particularly small during the last 400 kyr (back to MIS11),

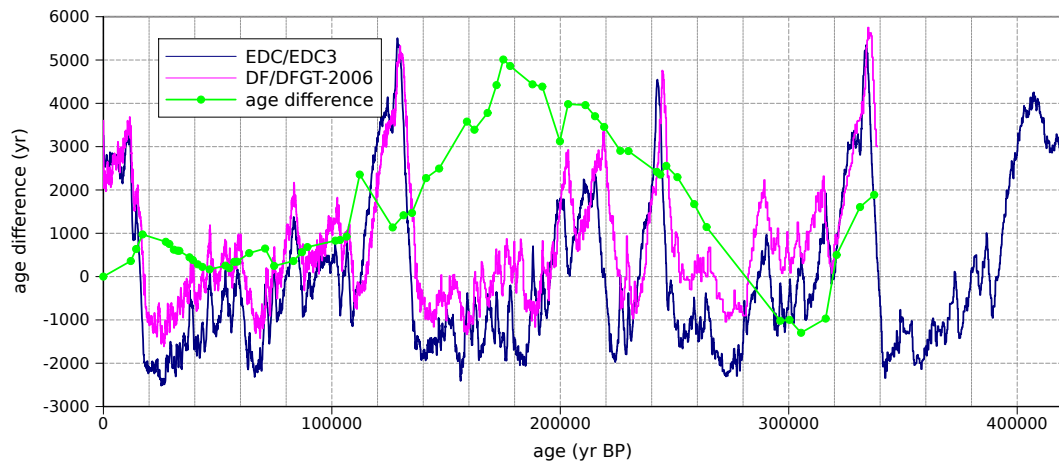


Fig. 4. Comparison of the EDC deuterium record on the EDC3 time scale with the Dome Fuji $\delta^{18}\text{O}$ record on the DFGT-2006 time scale (Parrenin et al., 2007). The green curve represents the difference in age between DFGT-2006 and EDC3 at the depth of the synchronisation markers. Y-axes for isotopic records are normalised.

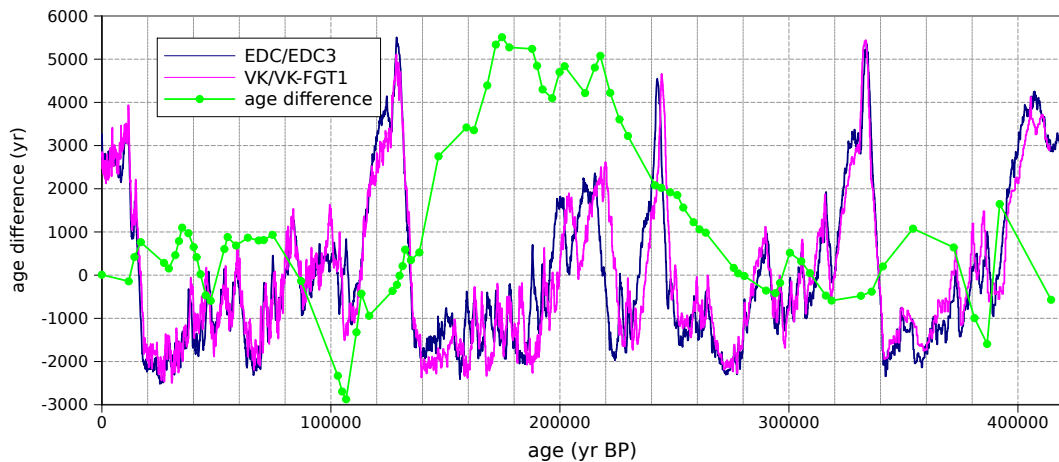


Fig. 5. Comparison of the EDC deuterium record on the EDC3 time scale with the Vostok deuterium record on the VK-FGT1 time scale (Parrenin et al., 2004). The green curve represents the difference in age between VK-FGT1 and EDC3 at the depth of the synchronisation markers. Y-axes for isotopic records are normalised.

oscillating between -1.5 kyr and 3 kyr. This age difference may reflect either errors in the synchronisation, or may be due to phases in the climatic system, i.e. related to the fact that both curves do not represent the same climatic proxy. The fact that this difference is stable is reassuring because it shows a certain consistency between both time scales which were derived completely independently. The glaciological modelling method thus seems appropriate for Dome C back to MIS11 without any additional distortion. The age difference increases to approximately 6 kyr between 450 and 600 kyr BP, then reaches its minimum at termination VII (from MIS16 to MIS15) with -3 kyr, increases again to 6 kyr at MIS18, and finally decreases to around -2 kyr at termination 9 (from MIS20 to MIS19). This bottom interval (beyond MIS11) where the age difference is less stable, is where the ice flow model becomes inaccurate (Dreyfus et al., 2007).

4.3 Comparison with DF and VK glaciological chronologies

In Fig. 4 and Fig. 5, we compare the EDC isotopic record on the EDC3 time scale with the Dome Fuji and Vostok isotopic record, on their respective glaciological age scales DFGT-2006 (Parrenin et al., 2007) and VK-FGT1 (Parrenin et al., 2004).

The age differences are always less than 1 kyr for the last ~ 90 kyr. This good agreement is especially remarkable because very few age markers were used for the last glacial part. We interpret it as the fact that the glaciological models used are robust for the upper part of the ice sheets where the mechanical ice flow is still predictable. It is also a proof that the assumed relationship between isotopic content of the ice and surface accumulation rate is valid within a few percent.

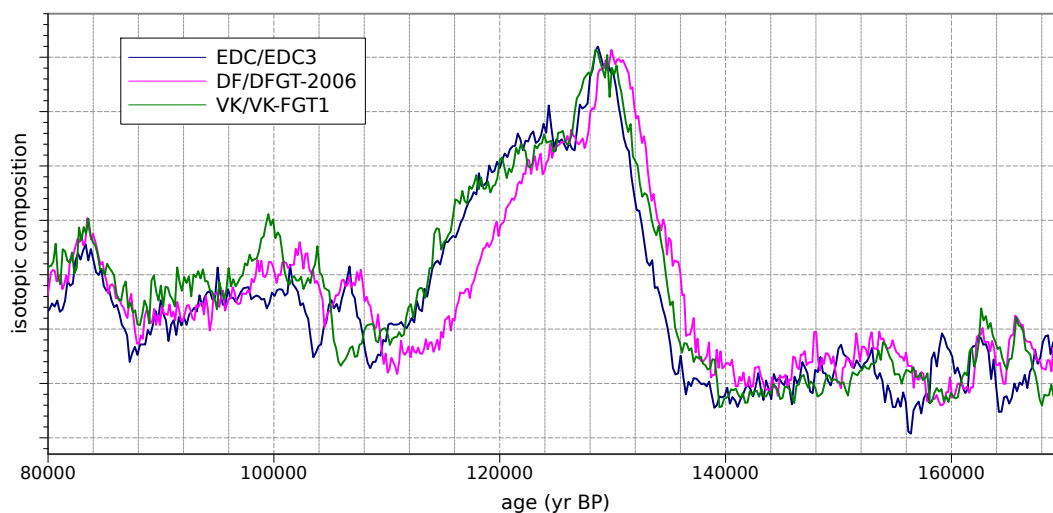


Fig. 6. Comparison of three glaciological age scales during the time interval MIS6-MIS5.4. The EDC deuterium record is on the EDC3 time scale. The Vostok deuterium record is on the VK-FGT1 time scale (Parrenin et al., 2004). The Dome Fuji $\delta^{18}\text{O}$ record is on the DFGT-2006 time scale (Parrenin et al., 2007). Y-axes for isotopic records are normalised.

The age of term. II is roughly consistent in all three glaciological chronologies, as can be seen in Fig. 6. Using the rapid methane event marking the end of the deglaciation and corresponding to the end of the Antarctic isotope increase, we obtain 129.2 kyr BP in EDC3, 129 kyr BP in VK-FGT1 and 129.8 kyr BP in DFGT-2006. This age is also in good agreement with estimates based on coral-reef high stands (Waelbroeck et al., 2007⁴). The age old debate on the age of Termination II, old in a previous ice core chronology (Lorius et al., 1985) and young in the orbitally tuned marine records (Imbrie et al., 1984) now seems to be converging.

The age discrepancies are larger for the second climatic cycle, where EDC3 is significantly older than both DFGT-2006 and VK-FGT1, the difference reaching around 5 kyr. The agreement is again better for the third and fourth climatic cycles, with differences never exceeding 2 kyr.

Figure 7 compares the duration of climatic events in EDC3 and DFGT-2006, or in EDC3 and VK-FGT1. These three time scales are consistent, generally within 20%. It should be noted that differences depicted on this figure may either reflect a real difference in the age scales, or an error in the synchronisation process. The agreement is very good back to ~ 90 kyr BP, but then the situation for MIS5.4 to 6 is more complex (see Fig. 6). MIS5.4 is significantly shorter in EDC3 than in DFGT-2006 and VK-FGT1. Then, the duration of MIS5.5 (~ 16 kyr, taken at mid-transitions) is intermediate in EDC3 between its duration in DFGT-2006 (~ 14.5 kyr) and its duration in VK-FGT1 (~ 18 kyr). Finally,

⁴Waelbroeck, C., Frank, N., Jouzel, J., Parrenin, F., Masson-Delmotte, V., and Genty, D.: Transferring radiometric dating of the Last Interglacial sea level high stand to marine and ice core records, submitted, 2007.

the duration of MIS6 is significantly shorter in EDC3 than in both other age scales. We do not know at this stage if these discrepancies are due to poorly understood processes in the accumulation models or in the mechanical thinning models. A recent study on the structure of crystallographic orientations suggests non-unidimensional flow processes for this time period (Durand et al., 2007), and the authors suggest accurately monitoring the EDC borehole to quantify the amount of shear. A precise synchronisation between the ice cores in both the ice and gas phases may also help distinguish an accumulation anomaly from a thinning anomaly.

5 Confidence interval of the age scale

The confidence interval determination is a difficult task when no robust statistical information is available. Here, we evaluate it subjectively by using the comparison with the other age scales and with the age markers.

Back to AD1600, the error in EDC3 mainly comes from the interpolation of the dated volcanoes which we estimate it to be 3 yr (2σ). Between AD1100-1600, the age error of the volcanoes increases to 5 yr, and adding an interpolation error we estimate the total error at 8 yr. The accuracy is then constrained by the accuracy of the ^{10}Be age markers, which we estimate at 100 yr. We thus estimate that the 2σ error on EDC3 increases to 100 yr at 2000 yr BP and stays stable back to 6000 yr BP. The accuracy of EDC3 then increases to 400 yr at 14 kyr BP, which is roughly the error on the CH_4 age markers. By comparison to the Dome Fuji and Vostok chronologies and to the GICC05 age of the Laschamp, we estimate the confidence interval to increase to 1 kyr at 18 kyr (Last Glacial Maximum), 1.5 kyr at 40 kyr, and finally

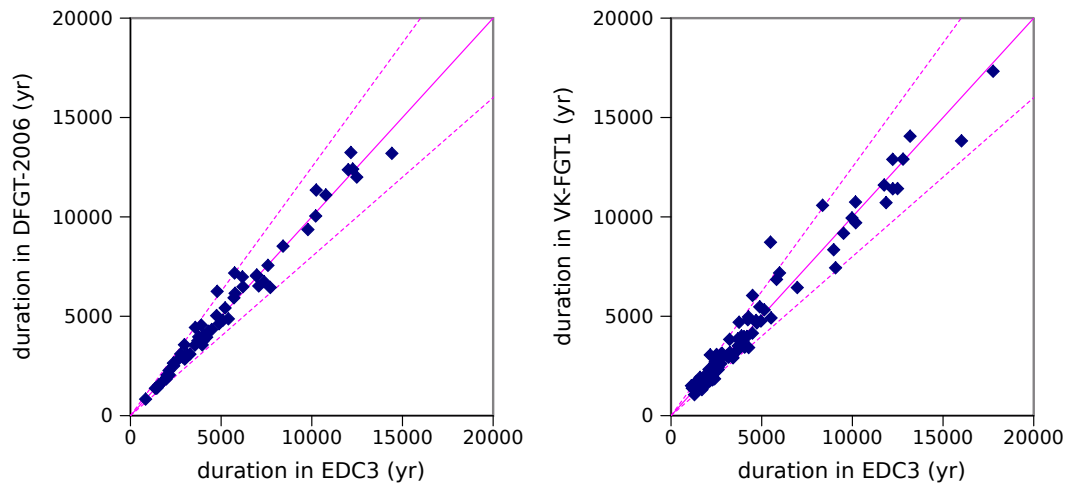


Fig. 7. Durations between two consecutive synchronisation markers in EDC3 compared to durations in DFGT-2006 (left panel) or in VK-FGT1 (right panel). Plain pink line is the 1:1 curve. Dashed pink lines represent the 1:0.8 and 0.8:1 lines.

3 kyr at 100 kyr BP. Our estimated confidence interval is constrained by the quality of the orbital tuning age markers from air content or $^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ records; we estimate it to increase to 6 kyr at 130 kyr and to stay stable down to the bottom of the record.

In terms of event durations, we estimate the accuracy to be 20% for the top part of the record (back to MIS11), by comparison to Vostok and Dome Fuji glaciological age scales. For the bottom part (below MIS11), a more conservative estimate of 40% is more appropriate because of the flow anomalies (Dreyfus et al., 2007).

6 Conclusion and perspectives

We derived an EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core, which was then exported to EDML, Dome Fuji and Vostok ice cores by synchronisation of these ice cores. This chronology has been obtained using a combination of age markers and ice flow modelling. The good agreement between EDC, Vostok and Dome Fuji ice flow models points to the good accuracy of EDC3 in terms of event durations, which we estimate to be better than 20% for the last 400 kyr. This is a significant improvement with respect to marine age scales where the resolution is poorer and where the sedimentation is less regular.

Apart from ice flow modelling improvements, further developments need to be done concerning the inverse method used for the conjunction of models and age markers. The method used for EDC3 is based on a so-called deterministic approach, where the uncertainties in the ice flow models are supposed to originate from poorly known physical parameters. In reality, there are other non-identified sources of uncertainty in these models which need to be taken into account in a statistical way. A second potential improvement is

to apply this inverse method to several drilling sites simultaneously, to obtain a common and optimal age scale for several ice cores, as has been done in the marine world (Lisiecki and Raymo, 2005).

We also hope that the precision of the age markers will increase in the coming years. The number of U-Th dated speleothems for the last climatic cycles should increase in the future (Henderson, 2006). New local insolation proxies such as O_2/N_2 and air content are also a promising source of accurate age markers, but the physical mechanisms involved need to be better understood and the accuracy of these age scales needs to be independently confirmed.

Acknowledgements. We thank the logistics and drilling teams, responsible for the recovery of the EDC and EDML ice cores. This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistic support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land). It was partly funded by the French ANR projects MIDIGA and PICC. This is EPICA publication no. 184.

Edited by: E. Brook

References

- Alley, R. B., Shuman, C. A., Meese, D. A., Gow, A. J., Taylor, K. C., Cuffey, K. M., Fitzpatrick, J. J., Grootes, P. M., Zielinski, G. A., Ram, M., Spinelli, G., and Elder, B.: Visual-stratigraphic dating of the GISP2 ice core: Basis, reproductibility, and application, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26 367–26 381, 1997.
- Andersen, K. K., Svensson, A., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Bigler, M., Röthlisberger, R., Ruth, U., Siggaard-Andersen,

- M.-L., Steffensen, J. P., Dahl-Jensen, D., Vinther, B. M., and Clausen, H. B.: The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 kyr. Part 1: Constructing the time scale, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 3246–3257, 2006.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Gilmour, M., Matthews, A., and Hawkesworth, C. J.: Sea-land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals, *Chem. Geol.*, 67, 3181–3199, 2003.
- Bassinot, F. C., Labeyrie, L. D., Vincent, E., Quidelleur, X., Shackleton, N. J., and Lancelot, Y.: The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126(1–3), 91–108, 1994.
- Bender, M. L.: Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 204, 275–289, 2002.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M., Orchado, J., Grootes, P., Mayewski, P., and Meese, D.: Climate connection between Greenland and Antarctica during the last 100,000 years, *Nature*, 372, 663–666, 1994.
- Björck, S., Walker, M. J., Cwynar, L. C., Johnsen, S., Knudsen, K.-L., Lowe, J. J., Wohlfarth, B., and intimate members: An event stratigraphy for the Last Termination in the North Atlantic region based on the Greenland ice-core record: A proposal by the INTIMATE group, *J. Quat. Sci.*, 13(4), 283–292, 1998.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H., Hammer, C., and Johnsen, S.: Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period, *Nature*, 394(6695), 739–743, 1998.
- Brown, L. L., Singer, B. S., Pickens, J. C., and Jicha, B. R.: Paleomagnetic directions and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages from the Tataras-San Pedro volcanic complex, Chilean Andes: Lava record of a Matuyama-Brunhes precursor?, *J. Geophys. Res.*, 109(B12), B12101, doi:10.1029/2004JB003007, 2004.
- Castellano, E., Becagli, S., Hansson, M., Hutterli, M., Petit, J. R., Rampino, M. R., Severi, M., Steffensen, J. P., Traversi, R., and Udisti, R.: Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core, *J. Geophys. Res.*, 116, D06114, doi:10.1029/2004JD005259, 2005.
- Coe, R. S., Singer, B. S., Pringle, M. S., and Zhao, X.: Matuyama-Brunhes reversal and Kamikatsura event on Maui: paleomagnetic directions, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and implications, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222, 667–684, 2004.
- Dansgaard, W. and Johnsen, S. J.: A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland, *J. Glaciol.*, 8(53), 215–223, 1969.
- Dansgaard, W., Clausen, H., Gundestrup, N., Johnsen, S., and Rygner, C.: Dating and climatic interpretation of two deep Greenland ice cores, in: *Greenland Ice Core: Geophysics, Geochemistry, and the Environment*, edited by: Langway, C. C. J., American Geophysical Union, Washington D.C., 1985.
- Dreyfus, G. B., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., et al.: Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen measurements, *Clim. Past*, 3, 341–353, 2007, <http://www.clim-past.net/3/341/2007/>.
- Durand, G., Gillet-Chaulet, F., Svensson, A., Gagliardini, O., Kipfstuhl, S., Meyssonier, J., Parrenin, F., Duval, P., and Dahl-Jensen, D.: Change of the ice rheology with climatic transitions – implication on ice flow modelling and dating of the EPICA Dome C core, *Clim. Past*, 3, 155–167, 2007.
- Ekaykin, A. A., Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Petit, J.-R., and Masson-Delmotte, V.: Spatial and temporal variability in isotope composition of recent snow in the vicinity of Vostok station, Antarctica: implications for ice-core record interpretation, *Ann. Glaciol.*, 35, 181–186, 2002.
- EPICA community members: One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica, *Nature*, 444, 195–198, 2006.
- EPICA community members: 8 glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, 429, 623–628, 2004.
- Fairbanks, R. G., Mortlock, R. A., Chiu, T.-C., Cao, L., Kaplan, A., Guilderson, T. P., Fairbanks, T. W., Bloom, A. L., Grootes, P. M., and Nadeau, M.-J.: Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50 000 years BP based on paired $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and ^{14}C dates on pristine corals, *Quat. Sci. Rev.*, 24, 1781–1796, 2005.
- Genty, D., Blamart, D., Ouhadi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., and Van-Exter, S.: Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature*, 421, 833–837, 2003.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., and Ritz, C.: 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), ACL10/1-10, 2003.
- Guillou, H., Singer, B. S., Laj, C., Kissel, C., Scaillet, S., and Jicha, B. R.: On the age of the Laschamp geomagnetic excursion, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 227, 331–343, 2004.
- Hammer, C. U., Clausen, H. B., and Langway, C. C.: Electrical conductivity method (ECM) stratigraphic dating of the Byrd Station ice core, Antarctica, *Ann. Glaciol.*, 20, 115–120, 1994.
- Henderson, G. M.: Caving In to New Chronologies, *Science*, 313, 620–622, 2006.
- Henderson, G. M. and Slowey, N. C.: Evidence from U-Th dating against northern hemisphere forcing of the penultimate deglaciation, *Nature*, 404(6773), 61–66, 2000.
- Hughen, K., Lehman, S., Southon, J., Overpeck, J., Marchal, O., Herring, C. and Turnbull, J.: ^{14}C activity and global carbon cycle changes over the past 50 000 years, *Science*, 303, 202–205, 2004.
- Huybrechts, P., Rybak, O., Pattyn, F., Ruth, U., and Steinhage, D.: Ice thinning, upstream advection, and non-climatic biases for the upper 89% of the EDML ice core from a nested model of the Antarctic ice sheet, *Clim. Past Discuss.*, 3, 693–727, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/693/2007/>.
- Imbrie, J., Hays, J. D., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J. J., Pisias, N. G., Prell, W. L., and Shackleton, N. J.: The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record, in: *Milankovitch and climate, part 1*, edited by: Berger, A., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G., and Saltzman, B., D. Riedel, Hingham, MA, 1984.
- Johnsen, S. J. and Dansgaard, W.: On flow model dating of stable isotope records from Greenland ice cores, in: *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, edited by: Bard, E. and Broecker, W. S., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1992.
- Johnsen, S., Dansgaard, W., Clausen, H., and Langway, C. J.: Oxygen isotope profiles through the Antarctic and Greenland ice

- sheets, *Nature*, 235(5339), 429–434, 1972.
- Johnsen, S., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J., Clausen, H., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjornsdottir, A., and White, J.: 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.
- Jouzel, J., Vaikmae, R., Petit, J., Martin, M., Duclos, Y., Stievenard, M., Lorius, C., Toots, M., Mélières, M., Burckle, L., Barkov, N., and Kotlyakov, V.: The two-step shape and timing of the last deglaciation in antarctica, *Clim. Dyn.*, 11, 151–161, 1995.
- Jouzel, J., Masson, V., Cattani, O., Falourd, S., Stievenard, M., Stenni, B., Longinelli, A., Johnsen, S., Steffensen, J., Petit, J., Schwander, J., Souchez, R., and Barkov, N. I.: A new 27 kyr high resolution East Antarctic climate record, *Geophys. Res. Lett.*, 28(16), 3199–3202, 2001.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J. P., Matsumoto, K., Nakata, H., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Fujii, Y., and Watanabe, O.: Northern Hemisphere forcing of climatic cycles over the past 360,000 years implied by absolute dating of Antarctic ice cores, *Nature*, in press, 2007.
- Laskar, J.: The chaotic motion of the solar system: a numerical estimate of the size of the chaotic zones, *Icarus*, 88, 266–291, 1990.
- Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N., Korotkevitch, Y., and Kotlyakov, V.: A 150,000-years climatic record from Antarctic ice, *Nature*, 316, 591–596, 1985.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., et al.: New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr, *Clim. Past Discuss.*, 3, 435–467, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/435/2007/>.
- Lisiecki, L. E. and Raymo, M. E.: A Plio-Pleistocene Stack of 57 Globally Distributed Benthic $\delta^{18}\text{O}$ Records, *Paleoceanography*, 20(1), PA1003, doi:10.1029/2004PA001071, 2005.
- Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C., and Shackleton, N. J.: 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.
- Monnin, E., Indermuhle, A., Dallenbach, A., Fluckiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Atmospheric CO_2 concentrations over the last glacial termination, *Science*, 291(5501), 112–114, 2001.
- Narcisi, B., Petit, J. R., Delmonte, B., Basile-Doelsch, I., and Maggi, V.: Characteristics and sources of tephra layers in the EPICA-Dome C ice record (East Antarctica): Implications for past atmospheric circulation and ice core stratigraphic correlations, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 239, 253–265, 2005.
- Narcisi, B., Petit, J.-R., and Tiepolo, M.: A volcanic marker (92 ka) for dating deep east Antarctic ice cores, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 2682–2687, 2006.
- NorthGRIP project members: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 431, 147–151, 2004.
- Parrenin, F., Remy, F., Ritz, C., Siebert, M., and Jouzel, J.: New modelling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core, *J. Geophys. Res.*, 109, D20102, doi:10.1029/2004JD004561, 2004.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, O., and Yoshida, N.: 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Clim. Past*, 3, 243–259, 2007, <http://www.clim-past.net/3/243/2007/>.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Devis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., and Stievenard, M.: Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399(6735), 429–436, 1999.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Bard, E., Dollfus, D., Jouzel, J., and Petit, J. R.: Absolute dating of the last 7000 years of the Vostok ice core using ^{10}Be , *Mineral. Mag.*, 62A, 1228–1228, 1998.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Cattani, O., and Jouzel, J.: ^{10}Be evidence for the Matuyama-Brunhes geomagnetic reversal in the EPICA Dome C ice core, *Nature*, 444(7115), 82–84, 2006.
- Raisbeck, G., Yiou, F., and Jouzel, J.: Cosmogenic ^{10}Be as a high resolution correlation tool for climate records, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(15A), A623, 2002.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Jouzel, J., and Stocker, T. F.: Direct North-South synchronization of abrupt climate change record in ice cores using beryllium 10, *Clim. Past Discuss.*, 3, 755–769, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/755/2007/>.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl-Jensen, D., Bigler, M., Rothlisberger, R., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., and Ruth, U.: A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination, *J. Geophys. Res.*, 111, D06102, doi:10.1029/2005JD006079, 2006.
- Raynaud, D., Lipenkov, V., Lemieux-Dudon, B., Duval, P., Loutre, M., and Lhomme, N.: The local insolation signature of the air content in the Antarctic ice: A new step toward an absolute dating of ice records, *EPSL*, in press, 2007.
- Reimer, P., Baillie, M., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J., Bertrand, C., Blackwell, P., Buck, C., Burr, G., Cutler, K., Damon, P., Edwards, R., Fairbanks, R., Friedrich, M., Guilderson, T., Hogg, A., Hughen, K., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C., Reimer, R., Remmele, S., Southon, J., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F., van der Plicht, J., and Weyhenmeyer, C.: IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP, *RADIO-CARBON*, 46(3), 1029–1058, 2004.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., et al.: “EDML1”: a chronology for the EPICA deep ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, over the last 150 000 years, *Clim. Past Discuss.*, 3, 549–574, 2007, <http://www.clim-past-discuss.net/3/549/2007/>.
- Schulz, M.: On the 1470-year pacing of Dansgaard-Oeschger warm events, *Paleoceanography*, 17(2), 1014, doi:10.1029/2000PA000571, 2002.
- Schwander, J., Jouzel, J., Hammer, C. U., Petit, J.-R., Udisti, R., and Wolff, E.: A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core, *Geophys. Res. Lett.*, 28(22), 4243–4246, 2001.
- Severi, M., Becagli, S., Castellano, E., et al.: Synchronisation of the EDML and EDC ice cores for the last 52 kyr by volcanic signature matching, *Clim. Past*, 3, 367–374, 2007.

- <http://www.clim-past.net/3/367/2007/>.
- Severinghaus, J. P. and Brook, E. J.: Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930–934, 1999.
- Shackleton, N. J.: The 100 000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity, *Science*, 289(5486), 1897–1902, 2000.
- Siegenthaler, U., Stocker, T., Monnin, E., Luthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Stable Carbon Cycle-Climate Relationship During the Late Pleistocene, *Science*, 310, 1313–1317, 2005.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T., Loulergue, L., Hausamann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic Ice Cores, *Science*, 310, 1317–1321, 2005.
- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Steffensen, J. P., and Vinther, B. M.: The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 kyr. Part 2: Comparison to other records, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 3258–3267, 2006.
- Tauxe, L., Herbert, T., Shackleton, N. J., and Kok, Y. S.: Astronomical calibration of the Matuyama-Brunhes boundary: Consequences for magnetic remanence acquisition in marine carbonates and the Asian loess sequences, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 140, 133–146, 1996.
- Traufetter, F., Oerter, H., Fischer, H., Weller, R., and Miller, H.: Spatio-temporal variability in volcanic sulphate deposition over the past 2 kyr in snow pits and firn cores from Amundsenisen, Antarctica, *J. Glaciol.*, 50(168), 137–146, 2004.
- Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Delmonte, B., Jouzel, J., Petit, J.-R., Schwander, J., Stenni, B., and Wolff, E. W.: Stratigraphic correlations between the EPICA-Dome C and Vostok ice cores showing the relative variations of snow accumulation over the past 45 kyr, *J. Geophys. Res.*, 109(D8), D08101, doi:10.1029/2003JD004180, 2004.
- Vinther, B. M., Clausen, H. B., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Buchardt, S. L., Dahl-Jensen, D., Seierstad, I. K., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Svensson, A., Olsen, J., and Heinemeier, J.: A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene, *J. Geophys. Res.*, 111, 13102, doi:10.1029/2005JD006921, 2006.
- Waelbroeck, C., Jouzel, J., Labeyrie, L., Lorius, C., Labracherie, M., and Stiévenard, M.: A comparison of the Vostok ice deuterium record and series from Southern Ocean core MD 88-770 over the last two glacial-interglacial cycles, *Clim. Dyn.*, 12(2), 113–123, 1995.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C. C., and Dorale, J. A.: A high-resolution absolute-dated late Pleistocene Monsoon record from Hulu Cave, China, *Science*, 294(5550), 2345–2348, 2001.
- Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S., Parrenin, F., Shoji, H., and Yoshida, N.: Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles, *Nature*, 422, 509–512, 2003.
- Wolff, E., Cook, E., Barnes, P., and Mulvaney, R.: Signal variability in replicate ice cores, *J. Glaciol.*, 51(174), 462–468, 2005.
- Wolff, E. W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., de Angelis, M., Boutron, C. F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M. A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T. F., Steffensen, J. P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M. L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P., and Gaspari, V.: Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature*, 440, 491–496, 2006.
- Yiou, F., Raisbeck, G. M., Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, J., Jouzel, J., Kubik, P. W., Lestringuez, J., Stievenard, M., Suter, M., and Yiou, P.: Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 102, 26 783–26 794, 1997.
- Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R. L., Dykoski, C. A., Kelly, M. J., Zhang, M., Qing, J., Lin, Y., Wang, Y., Wu, J., Dorale, J. A., An, Z., and Cai, Y.: Timing, Duration, and Transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon, *Science*, 304(5670), 575–578, 2004.

Annexe 8 : “Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination” (Fischer et al., 2008)

Publié dans Nature en avril 2008

Hubertus Fischer, Melanie Behrens, Michael Bock, Ulrike Richter, Jochen Schmitt, Laetitia Loulergue, Jerome Chappellaz, Renato Spahni, Thomas Blunier, Markus Leuenberger, Thomas F. Stocker

Cet article, soumis à Nature en juin 2007 et publié en avril 2008 présentent de nouvelles données du rapport isotopique du méthane ($\delta^{13}\text{CH}_4$) en lien avec les concentrations sur la dernière transition. J’ai participé aux mesures de teneur en méthane faites à EDML et à la discussion scientifique sur ce papier.

Les variations de concentrations de méthane sont caractérisées par des variations importants parallèles aux variations climatiques des transitions glaciaires-interglaciaires. Le rapport isotopique du méthane est un bon moyen de contraindre la quantité de méthane pyrogénique, car c’est la seule source naturelle enrichie en ^{13}C (comparé à l’atmosphère et aux autres sources). Les valeurs enrichies en ^{13}C durant les périodes froides démontrent donc une combustion de biomasse importante. En résumé, cette étude démontre via des données couplées de rapport isotopique du méthane, de gradient interhémisphérique et de concentration en méthane que le budget méthane durant les périodes froides (YD, DMG) est défini par deux composantes :

- la composante des zones humides boréales n’est plus qu’une composante très mineure du budget méthane démontré par un gradient interhémisphérique nul ;
- la combustion de la biomasse reste constante et importante, due à un couvert végétal déjà fragilisé par une aridité marquée.

LETTERS

Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination

Hubertus Fischer¹, Melanie Behrens¹, Michael Bock¹, Ulrike Richter¹, Jochen Schmitt¹, Laetitia Louergue², Jerome Chappellaz², Renato Spahni³, Thomas Blunier³†, Markus Leuenberger³ & Thomas F. Stocker³

Past atmospheric methane concentrations show strong fluctuations in parallel to rapid glacial climate changes in the Northern Hemisphere^{1,2} superimposed on a glacial–interglacial doubling of methane concentrations^{3–5}. The processes driving the observed fluctuations remain uncertain but can be constrained using methane isotopic information from ice cores^{6,7}. Here we present an ice core record of carbon isotopic ratios in methane over the entire last glacial–interglacial transition. Our data show that the carbon in atmospheric methane was isotopically much heavier in cold climate periods. With the help of a box model constrained by the present data and previously published results^{6,8}, we are able to estimate the magnitude of past individual methane emission sources and the atmospheric lifetime of methane. We find that methane emissions due to biomass burning were about 45 Tg methane per year, and that these remained roughly constant throughout the glacial termination. The atmospheric lifetime of methane is reduced during cold climate periods. We also show that boreal wetlands are an important source of methane during warm events, but their methane emissions are essentially shut down during cold climate conditions.

The atmospheric concentration of CH₄, the second most important anthropogenic greenhouse gas, is determined by a balance between natural and anthropogenic CH₄ sources and sinks that is still debated. Photochemically induced oxidation in the troposphere and stratosphere, and uptake by methanotrophic bacteria in aerated soils, represent the most important sinks^{9,10}. The dominating natural CH₄ sources comprise tropical and boreal wetlands, ruminants, and biomass burning^{10,11}. These sources all differ in their carbon and hydrogen isotopic signature. In addition, a release of CH₄ from marine gas hydrates^{12,13} and emissions from plants under aerobic conditions are currently debated^{14,15}. Most probably all those sources and sinks were subject to palaeoclimatic changes, as reflected by CH₄ being as low as 360 parts per billion (10⁹) by volume (p.p.b.v.) during the Last Glacial Maximum (LGM), compared with up to 725 p.p.b.v. in the preindustrial Holocene epoch^{3,16,17}. Throughout the glacial period and during the last transition, CH₄ changed by up to 200 p.p.b.v. (refs 3, 18) in parallel with rapid climate changes. Using the interhemispheric CH₄ gradient in ice cores, an increase of high-latitude CH₄ sources in the Northern Hemisphere was derived for warm periods^{3,17}. However, a more detailed quantitative source attribution is still missing.

Such quantitative constraint on the sources can be derived from methane isotopic measurements on ice cores^{6,7}, making use of the different isotopic signatures of the CH₄ sources and the different isotopic fractionation factors for the individual removal processes (Supplementary Table 1). In Fig. 1 typical isotopic signatures for

different CH₄ sources are summarized, spanning a wide range of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$. This shows that $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ strongly constrains the amount of CH₄ released by biomass burning, because pyrogenic CH₄ is the only natural source strongly enriched in ¹³C. The fractionation caused by the sinks is illustrated by the offset of the isotopic signature in atmospheric CH₄ and the calculated emission averages. This fractionation is very pronounced (~200‰) for $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ but rather small (5–7‰) for $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$.

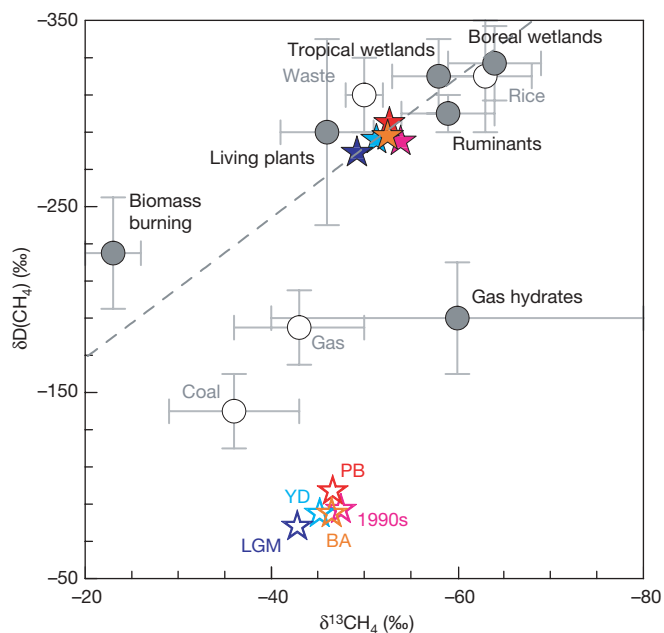


Figure 1 | Typical carbon and hydrogen isotopic signatures of different CH₄ sources used in the Monte Carlo model. Data are from refs 10 and 11 and references therein. Mainly anthropogenic sources are indicated by open circles, mainly natural sources by dark grey dots. The error bars indicate the spread of reported values¹⁰. No δD values for plant emissions are available so far. We used a value of -290‰ , which does not influence our model outcome. Open stars indicate the modelled average atmospheric $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ for the 1990s, preboreal Holocene (PB), Younger Dryas (YD), Bølling/Allerød (BA) and LGM. Filled stars represent best-guess model estimates for average $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ emitted, where we limited atmospheric lifetimes to values larger than 5 yr. The dashed line represents a linear fit through these isotopic emission averages. $\delta\text{D} = [(D/H)_{\text{sample}} / (D/H)_{\text{standard}}] - 1$ in ‰, where standard is standard mean ocean water (SMOW); $\delta^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}] - 1$ in ‰, where standard is VPDB

¹Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Columbusstrasse, 27568 Bremerhaven, Germany. ²Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, CNRS-UJF, 54 rue Molière, 38400 Grenoble, France. ³Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern, Switzerland. †Present address: Centre for Ice and Climate, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Juliane Maries Vej 30, 2100 Copenhagen OE, Denmark.

Using high-precision gas chromatography isotope ratio mass spectrometry (see Supplementary Information) we have been able to derive a high-resolution $\delta^{13}\text{CH}_4$ ice-core record over the last glacial–interglacial transition. We carried out carbon isotopic analyses on 34 samples from the EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) ice core from Dronning Maud Land (EDML)⁸. With its present accumulation rate of 6.4 cm water equivalent per year and an age distribution (width at half maximum) in the air bubbles of 60 yr, this core is especially suited to derive higher-resolution records over the last glacial cycle.

In Fig. 2 our $\delta^{13}\text{CH}_4$ record is plotted together with the CH_4 concentrations from the EDML and the Greenland GRIP ice core^{3,8}. Clearly, the most conspicuous features of our $\delta^{13}\text{CH}_4$ data are the high isotopic values of around -42.8‰ during the LGM followed by a 3.5‰ decrease to about -46.3‰ during the preboreal Holocene. The preboreal value is about 0.8‰ more enriched than values from the Law Dome ice core (Antarctica)¹⁹ for the time interval 1–2 kyr before present (BP) when CH_4 was about 40 p.p.b.v. lower¹⁷. At the same time the interhemispheric CH_4 gradient¹⁷ and, thus, the boreal methane source strength was comparable. This implies a relatively higher contribution of isotopically light boreal CH_4 emissions to the

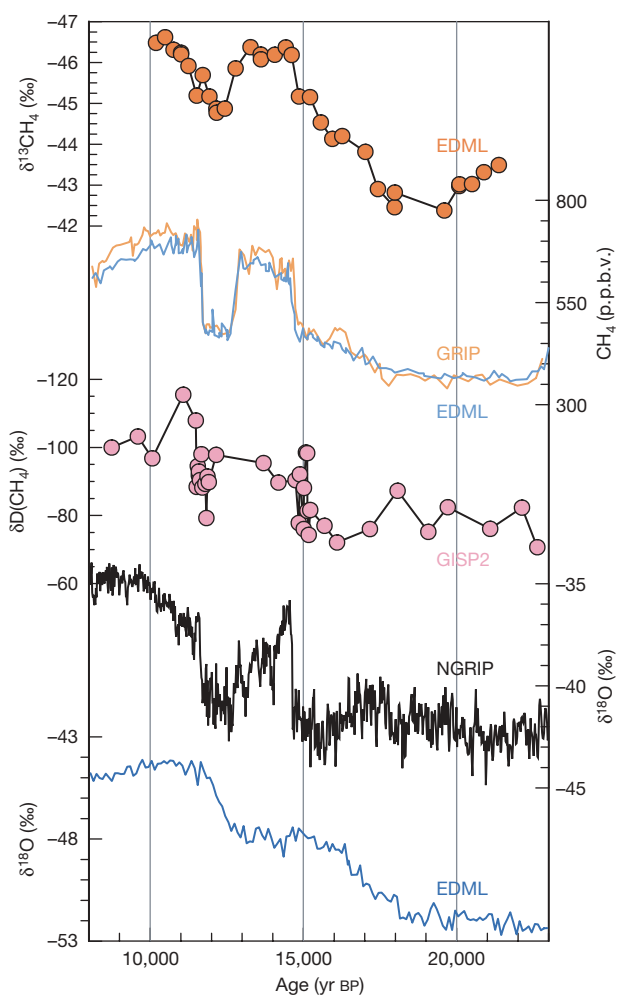


Figure 2 | Glacial/interglacial changes in methane and climate. Carbon isotopic signature of methane (scale reversed) in the EDML ice core together with Greenland (GRIP) and EDML methane concentrations^{3,8}, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ in the GISP2 ice core⁶ (scale reversed) and the temperature proxy $\delta^{18}\text{O}$ from EDML⁵ and NGRIP¹. All data sets are given on the GICC05 age scale after CH_4 synchronization⁸, except for GISP2 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ data given on their individual methane synchronized age scale⁶. Values of $\delta^{13}\text{CH}_4$ were corrected for gravitational enrichment in the firn column (see Supplementary Information) and are referenced against VPDB.

total CH_4 budget in the late preindustrial Holocene compared with the preboreal Holocene. Alternatively, the lower $\delta^{13}\text{CH}_4$ values could be affected by increased rice cultivation and/or livestock in the late Holocene. Whether a significant anthropogenic influence on CH_4 had already started by 5000 yr BP as recently hypothesized²⁰ cannot be answered at this point.

Our $\delta^{13}\text{CH}_4$ record shows also significant variations in parallel with the rapid CH_4 changes during the Bølling/Allerød–Younger Dryas oscillation, with $\delta^{13}\text{CH}_4$ values during the Bølling/Allerød similar to the preboreal Holocene (about -46.3‰) but with slightly lower CH_4 concentrations. During the Younger Dryas, $\delta^{13}\text{CH}_4$ increased to around -45‰ . Our data do not support $\delta^{13}\text{CH}_4$ values during the Younger Dryas/preboreal transition measured on outcropping ice on the west Greenland margin⁷, which generally show isotopically lighter $\delta^{13}\text{CH}_4$ values before than after the end of the Younger Dryas. In view of the much higher scatter of those data and the potential of isotopic artefacts occurring in this warm outcropping ice, we think that our high-precision ice-core data reflect more closely the isotopic changes in atmospheric methane.

In principle, changes in the source as well as in the fractionation of the sinks may contribute to the observed changes. The latter effect is small because a global glacial–interglacial temperature increase of 5°C would decrease the carbon isotope fractionation by only $0.2\text{--}0.3\text{‰}$ ^{21–23} and also changes in lifetime have a negligible effect on $\delta^{13}\text{CH}_4$. Accordingly, the $\delta^{13}\text{CH}_4$ values indicate mainly a shift to isotopically heavier sources during cold climate periods. Thus, either an isotopically enriched CH_4 source (such as biomass burning) increased, or a depleted source (such as wetlands) decreased. Considering the 50% reduction of atmospheric CH_4 concentrations and the lack of an interhemispheric gradient in the LGM, a reduction of boreal wetland emissions is more likely. To constrain the emission by individual sources, we used a simple model of the CH_4 cycle with two tropospheric and two stratospheric boxes driven by prescribed emission fluxes for time intervals of relatively constant CH_4 : the preboreal Holocene, Younger Dryas, Bølling/Allerød and LGM (see Supplementary Information). The model has been validated for recent conditions and reflects CH_4 observations very well. For the last deglaciation our $\delta^{13}\text{CH}_4$ data from EDML, together with $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ data from Greenland⁶ and CH_4 concentrations from both polar regions^{3,8,16}, provide four constraints for the model. However, with six natural sources and three sink processes, the solution of the model is still underdetermined. To find possible solutions we used a Monte Carlo approach (see Supplementary Information). For many of the sources, the resulting probability distributions are not discriminating, owing to a considerable overlap in the isotopic signatures. However, robust quantitative constraints can be derived for the atmospheric lifetime, biomass burning and boreal wetland emissions.

In our initial estimate, which is constrained only by ice-core observations (see Supplementary Information), the atmospheric lifetime decreased from the recent value of a little more than 8 yr to around 5.6 yr in the preboreal Holocene and Bølling/Allerød, in good agreement with estimates of preindustrial runs using a three-dimensional model of chemistry and transport²⁴. In the Younger Dryas our most likely result indicates a strong lifetime decrease to 4.4 yr and to 3.7 yr in the LGM (Fig. 3a). Although a lifetime decrease is expected from the much lower atmospheric CH_4 concentration and reduced emissions of volatile organic carbon species during the LGM^{25,26}, this decrease of more than 50% relative to present is much stronger than predicted by current estimates from a three-dimensional chemistry model²⁶. However, as also shown in Fig. 3, lifetimes similar to those model estimates also fulfil our data constraints, but are less likely. Such longer lifetimes require a reduction in tropical wetland emissions to explain the lower CH_4 concentrations during the LGM. In summary, data as well as models indicate a shorter CH_4 lifetime during past climate periods in the range of 3–7 yr.

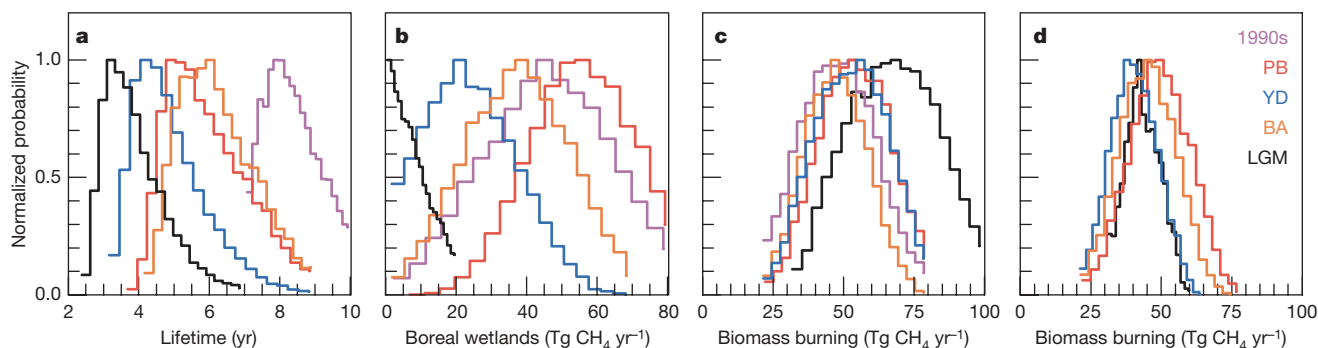


Figure 3 | Methane box model results. Normalized probability functions (NPF) for (a) atmospheric lifetime, (b) boreal wetland and (c) biomass burning emissions for the 1990s (pink), preboreal Holocene (PB, red), Younger Dryas (YD, blue), Bølling/Allerød (BA, orange) and the LGM (black) as derived in our data-constrained Monte Carlo box model. d, The

The higher atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ together with the lack of an inter-hemispheric CH_4 gradient requires the boreal wetland source in our model to be essentially shut down during the LGM, in line with the extreme cold and vastly expanded continental ice sheets in the high-latitude Northern Hemisphere. Part of the carbon isotope variation observed over the transition may also stem from a shift in the wetland substrate from C4 to C3 plants, following different photosynthetic pathways. However, such a shift cannot explain the size of the observed $\delta^{13}\text{CH}_4$ change or the changes in the interhemispheric gradient. A reduction of boreal wetlands connected to a reduced inter-hemispheric CH_4 gradient and more enriched $\delta^{13}\text{CH}_4$ is also supported for the Younger Dryas. In contrast, the $\delta^{13}\text{CH}_4$ values derived from outcropping ice on the west Greenland margin⁷ show isotopically lighter $\delta^{13}\text{CH}_4$ values during the Younger Dryas, which are difficult to reconcile with the interhemispheric gradient indicating a decrease in boreal CH_4 emissions.

Furthermore, quantitative constraints are derived from our $\delta^{13}\text{CH}_4$ data for pyrogenic CH_4 emissions. In our initial estimate (allowing for short atmospheric lifetimes) our model suggests somewhat higher biomass burning emissions during the LGM, where significant changes in vegetation cover and aridity occurred^{27,28}. When we additionally constrain atmospheric lifetimes in Fig. 3d to longer than 5 yr in line with chemistry models, our best-guess estimate for biomass burning emissions remains close to about $45 \text{ Tg CH}_4 \text{ yr}^{-1}$ throughout the transition, with slightly lower biomass burning during cold periods. Evidence for temporally constant biomass burning emissions is also provided by global vegetation modelling²⁹, but the modelled biomass burning CH_4 emission is 50% lower than our Monte Carlo estimate.

Secondary trends in $\delta^{13}\text{CH}_4$ occurred during the LGM and preboreal Holocene. For instance $\delta^{13}\text{CH}_4$ decreased slowly during the preboreal Holocene, when temperatures in Greenland and the CH_4 concentration gradient slightly increased. This may be attributed to expanding boreal sources, for example related to increased thermokarst emissions at that time³⁰. During the late glacial (22,000–20,000 yr BP), $\delta^{13}\text{CH}_4$ slowly increased by about 1‰ while CH_4 remained constant. A change in the carbon isotopic signature of the biomass fuelling wildfires by 3‰, caused by of a shift from C3- to C4-dominated grasslands, could largely explain this secondary trend in $\delta^{13}\text{CH}_4$ despite constant biomass burning emissions. Alternatively, it may represent a slow reduction of wetland emissions compensating a synchronous increase in biomass burning emission.

The result of our steady-state modelling is indicated by the average signatures of CH_4 emissions for past conditions in Fig. 1. These best-guess average emissions lie on a line roughly through the wetland isotopic signature, illustrating the changing influence of boreal wetland emissions on the isotopic CH_4 budget. This clearly shows that a CH_4 contribution from deuterium-enriched marine gas hydrates is

not supported by the observed isotope changes. However, quantification of a short CH_4 outburst from marine hydrates will require more high-resolution isotope data around rapid climate warmings together with time-resolved isotope modelling of the atmospheric CH_4 cycle and diffusion effects in the firn column. In summary, our new carbon isotopic constraint is able to determine the change in average CH_4 emissions from boreal wetlands and biomass burning very well, showing that the latter source was surprisingly stable over a wide range of climate conditions. This provides an important test for vegetation models and together with revised atmospheric chemistry models will improve our understanding of the oxidative capacity of the atmosphere in the past.

not supported by the observed isotope changes. However, quantification of a short CH_4 outburst from marine hydrates will require more high-resolution isotope data around rapid climate warmings together with time-resolved isotope modelling of the atmospheric CH_4 cycle and diffusion effects in the firn column. In summary, our new carbon isotopic constraint is able to determine the change in average CH_4 emissions from boreal wetlands and biomass burning very well, showing that the latter source was surprisingly stable over a wide range of climate conditions. This provides an important test for vegetation models and together with revised atmospheric chemistry models will improve our understanding of the oxidative capacity of the atmosphere in the past.

METHODS

We performed $\delta^{13}\text{CH}_4$ measurements on 150–200 g of ice using a purge and trap extraction coupled to a gas chromatography isotope ratio mass spectrometer. We separated CH_4 from other gases using gas chromatography and quantified isotopic ratios on CO_2 after quantitative combustion of CH_4 . Absolute standardization is achieved in every run using (i) a pure CO_2 standard (ii) a pure CH_4 standard admitted to the gas chromatography helium stream and (iii) 10 ml (STP) of a synthetic air standard admitted into the extraction vessel. All $\delta^{13}\text{CH}_4$ values are referenced against Vienna PeeDee belemnite (VPDB) and corrected for gravitational enrichment. Replicate samples from the EDML ice core have been measured on five depth intervals showing a mean standard deviation of $\pm 0.09\text{‰}$ with somewhat larger uncertainties for glacial samples with low CH_4 concentration. This is also in line with the reproducibility of the air standards. In summary, we estimate the reproducibility of our measurements to be better than 0.15‰.

Potential source emissions were determined in steady state using a box model of the atmospheric CH_4 cycle. The atmosphere is divided into northern and southern tropospheric and stratospheric boxes with prescribed air mass exchange. Methane emissions into the northern and southern troposphere are prescribed with fixed isotopic signatures (refs 10, 11 and references therein; Supplementary Table 1). The model takes into account oxidation in the troposphere and stratosphere and uptake by aerated soils¹⁰. To constrain CH_4 emissions in the past the model was run in a Monte Carlo mode, where emissions of each individual source and the lifetime were randomly picked within reasonable limits and compared with the data constraints.

For more details on the analyses and model used, see Supplementary Information.

Received 18 June 2007; accepted 5 February 2008.

1. North Greenland Ice Core Project members. High resolution climate record of the northern hemisphere reaching into the last interglacial period. *Nature* **431**, 147–151 (2004).
2. Johnsen, S. J. *et al.* Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature* **359**, 311–313 (1992).
3. Dällenbach, A. *et al.* Changes in the atmospheric CH_4 gradient between Greenland and Antarctica during the last glacial and the transition to the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 1005–1008 (2000).
4. Spahni, R. *et al.* Atmospheric methane and nitrous oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores. *Science* **310**, 1317–1321 (2005).

5. 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).
6. Sowers, T. Late Quaternary atmospheric CH₄ isotope record suggests marine clathrates are stable. *Science* **311**, 838–840 (2006).
7. Schaefer, H. *et al.* Ice record of δ¹³C for atmospheric CH₄ across the Younger Dryas–Preboreal transition. *Science* **313**, 1109–1112 (2006).
8. EPICA community members One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* **444**, 195–198 (2006).
9. Khalil, M. A. K., Shearer, M. J. & Rasmussen, R. A. in *Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change* (ed. Khalil, M. A. K.) 168–179 (Springer, Berlin, 1993).
10. Quay, P., Stutsman, J., Wilbur, D., Dlugokencky, E. & Brown, T. The isotopic composition of atmospheric methane. *Glob. Biogeochem. Cycles* **13**, 445–461 (1999).
11. Whiticar, M. J. in *Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change* (ed. Khalil, M. A. K.) 138–167 (Springer, Berlin, 1993).
12. Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L. & Behl, R. J. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials. *Science* **288**, 128–133 (2000).
13. Brook, E. J., Harder, S., Severinghaus, J., Steig, E. J. & Sucher, C. M. On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period. *Glob. Biogeochem. Cycles* **14**, 559–572 (2000).
14. Keppler, F., Hamilton, J. T. G., Braß, M. & Röckmann, T. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature* **439**, 187–191 (2006).
15. Dueck, T. A. *et al.* No evidence for substantial aerobic methane emission by terrestrial plants: a ¹⁴C-labelling approach. *New Phytol.* doi:10.1111/j.1469-8137.2007.02103.x (2007).
16. Chappellaz, J. *et al.* Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature* **366**, 443–445 (1993).
17. Chappellaz, J. *et al.* Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. *J. Geophys. Res.* **102**, 15987–15997 (1997).
18. Flückiger, J. *et al.* N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: Insight into global processes. *Glob. Biogeochem. Cycles* **18**, doi:10.1029/2003GB002122 (2004).
19. Ferretti, D. F. *et al.* Unexpected changes to the global methane budget over the past 2000 years. *Science* **309**, 1714–1717 (2005).
20. Ruddiman, W. F. The anthropogenic greenhouse era began thousands of years ago. *Clim. Change* **61**, 261–293 (2003).
21. Cantrell, C. A. *et al.* Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical. *J. Geophys. Res.* **95**, 22455–22462 (1990).
22. Tyler, S. C., Crill, P. M. & Brailsford, G. W. ¹³C/¹²C fractionation of methane during oxidation in a temperate forested soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1625–1633 (1994).
23. Saueressig, G., Bergamaschi, P., Crowley, J. N., Fischer, H. & Harris, G. W. Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH₄ with Cl atoms. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 1225–1228 (1995).
24. Lelieveld, J., Crutzen, P. & Dentener, F. J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus* **50B**, 128–150 (1998).
25. Kaplan, J. O., Folberth, G. & Hauglustaine, D. A. Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and Holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations. *Glob. Biogeochem. Cycles* **20**, doi:10.1029/2005GB002590 (2006).
26. Valdes, P. J., Beerling, D. J. & Johnson, C. E. The ice age methane budget. *Geophys. Res. Lett.* **32**, doi:10.1029/2004GL021004 (2005).
27. Mahowald, N. *et al.* 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**, 15895–15916 (1999).
28. Kaplan, J. O. Wetlands at the Last Glacial Maximum: Distribution and methane emissions. *Geophys. Res. Lett.* **29**, doi:10.1029/2001GL013366 (2002).
29. Thonicke, K., Prentice, I. C. & Hewitt, C. Modeling glacial-interglacial changes in global forest fire regimes and trace gas emissions. *Glob. Biogeochem. Cycles* **19**, doi:10.1029/2004GB002278 (2005).
30. Walter, K. M., Edwards, M. E., Grousse, G., Zimov, S. A. & Chapin, F. S. III. Thermokarst lakes as a source of atmospheric CH₄ during the last deglaciation. *Science* **318**, 633–636 (2007).

Supplementary Information is linked to the online version of the paper at www.nature.com/nature.

Acknowledgements This work is a contribution to EPICA, a joint European Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistical support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land). This is EPICA publication no. 190. We thank I. Levin for providing reference air samples and for comments on the manuscript. We thank the logistics team (led by C. Drücker), the drilling team (led by F. Wilhelms) and all helpers in the field at EDML for making the science possible. Financial support for this study has been provided in part by the German Secretary of Education and Research program GEOTECHNOLOGIEN and Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Author Information Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to H.F. (hubertus.fischer@awi.de).



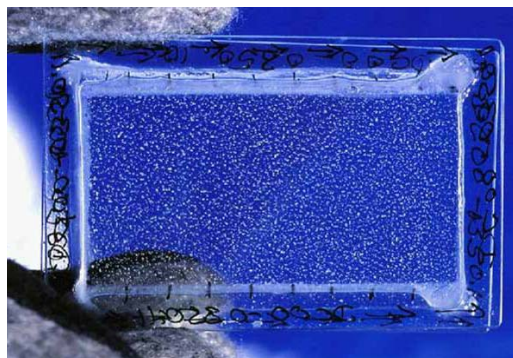
ANNEXE 9

Valorisation des Compétences : « Un Nouveau Chapitre de la Thèse »

Louergue Laetitia

Ecole Doctorale « Terre-Univers-Environnement », ED 0105
Directeurs de thèse : Jérôme Chappellaz et Jean-Marc Barnola

Mentor : Jean-Christophe Klein



**« Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane
dans la glace naturelle :
une application aux forages du projet EPICA »**

Université Joseph Fourier, Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement

Date probable de soutenance : Décembre 2007

1. Cadre général

1.1 Présentation succincte

Le réchauffement climatique est devenu depuis quelques années un sujet de préoccupations primordial tant au niveau politique, économique et sociétal. L'intérêt actuel est de pouvoir en discerner les causes et surtout les conséquences au niveau régional et global. C'est dans ce cadre que des scientifiques du monde entier se sont réunis pour former le GIEC* chargé d'évaluer l'impact de l'homme sur l'émission de gaz à effet de serre et de fournir aux décideurs les éléments, tels que des études sur le système climatique qui leur permettront de déterminer une « perturbation dangereuse du système climatique ».

Court-résumé du sujet de thèse :

Imaginez que vous êtes dans la serre du jardin de votre grand-mère, une chaleur douce vous entoure grâce à la chaleur emprisonnée par les vitres de la serre et vous sirotez tranquillement votre menthe à l'eau accompagnée d'une petite madeleine. Si votre grand-mère décide d'épaissir les vitres de sa serre pour y faire pousser des bananes qui aiment bien la chaleur, la température à l'intérieur ne sera plus agréable du tout et vous devrez siroter votre menthe à l'eau ailleurs. L'atmosphère terrestre agit sur le même principe avec une épaisseur de vitre correspondant à la concentration des gaz à effet de serre. Le problème actuellement est que l'homme émet plus de gaz à effet de serre que le système ne peut en absorber, provoquant ainsi une augmentation importante de ces gaz et un réchauffement de l'ensemble de la basse atmosphère. L'intérêt de ma thèse est double : d'une part obtenir de nouvelles données sur les variations de méthane (gaz à effet de serre important) dans le passé et comprendre son interaction avec la température; d'autre part utiliser ce signal méthane pour contraindre la chronologie des forages dans la glace. Tout ceci peut se faire via des bulles d'air emprisonnées dans les calottes de glace Antarctique et Groenlandaise, permettant de reconstituer l'atmosphère des derniers 800'000 ans.

Les enjeux scientifiques de ma thèse sont liées à l'étude des climats passés pour contraindre les mécanismes en jeu et les relations de phase entre les paramètres climatiques, pré-requis pour améliorer la fiabilité des modèles climatiques appliqués au futur, et testés sur les conditions du passé. Les enjeux économiques se font ressentir indirectement par le biais de modèles de prédiction mieux contraints par les données qui aideront dans l'estimation des conséquences économiques du réchauffement climatique. Les enjeux sociétaux et environnementaux se traduisent par une meilleure maîtrise de l'émission des gaz à effet de serre par l'apport de nouvelles données aux décideurs politiques et sur l'information du grand public sur les liens existant entre son mode de vie et l'état climatique de la planète. Finalement, il n'y a pas d'enjeux techniques dans le cadre de cette thèse.

1.2 La thèse dans son contexte

Ma thèse s'inscrit dans le cadre des formations doctorales de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Le travail a principalement été effectué au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) qui est une Unité Mixte de Recherche sous la double tutelle du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Joseph Fourier.

* GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

Le LGGE a bâti sa renommée scientifique sur l'étude du climat et de la composition de l'atmosphère. Ces études portent sur le présent mais aussi sur les évolutions passées au travers des archives que constituent la neige et la glace accumulées au cours du temps. Cependant le LGGE possède d'autres savoir-faire très compétitifs centrés sur la neige et la glace, comme l'étude physique et mécanique du matériau glace, les échanges chimiques air-neige ou encore l'acquisition de données sur le terrain et par satellite. Les recherches menées allient des développements technologiques et analytiques à une approche de modélisation numérique touchant à des domaines variés, de l'atmosphère aux écoulements des masses de glace. Les régions polaires Antarctique et Arctique sont des terrains d'action privilégiés mais l'expérience du LGGE s'étend aussi aux zones de montagne : étude des glaciers alpins et andins, pollution des vallées alpines. Ces études contribuent à la compréhension d'importants problèmes scientifiques qui sont souvent des enjeux de société tels que l'effet de serre, la variabilité du climat et de l'environnement, le bilan de masse de la cryosphère, la pollution à l'échelle globale et régionale ou encore les risques glaciaires.

Ma thèse s'inscrit dans le thème « paléoclimats et paléoenvironnements ». C'est un des thèmes majeurs du LGGE, exploitant à la fois les opérations de carottage, l'acquisition de données à partir de l'analyse des carottes, le développement de nouveaux traceurs, et la modélisation du climat et de la cryosphère passée. Un effort d'étude de la variabilité climatique à haute résolution temporelle est porté sur les interglaciaires (dont l'Holocène), la téléconnexion entre les hémisphères nord et sud, et un certain nombre d'événements ou de périodes climatiquement particulières. Mon sujet est un apport à l'étude de la variabilité climatique à haute résolution (par le biais des nouvelles données), la datation et la corrélation des forages entre eux. Elle a permis de soulever les problèmes liés à la modélisation des paramètres physiques pour déterminer une datation absolue pour le gaz piégé dans la glace naturelle, et pour la glace elle-même.

Concernant la concurrence internationale, il existe dans le monde 6 autres laboratoires capables de mesurer le méthane atmosphérique dans les bulles d'air contenues dans la glace. Le NSDIC ou National Snow and Ice Data Center à Boulder dans le Colorado (USA), le National Institute of Polar Research au Japon, le Department of Geology à l'Université d'Oregon (USA), l'Université PennState en Pennsylvanie (USA), le CSIRO ou Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization et finalement le laboratoire de l'université de Berne dans le département de Physique Climatique et Environnementale. Au niveau national, le LGGE est le seul laboratoire assurant ces analyses. Ces laboratoires travaillant tous sur des carottes différentes sont plus ou moins en concurrence pour apporter les premiers de nouvelles données sur des échelles de temps similaire. Une relation particulière s'est établie avec le laboratoire de Berne qui peut être vu comme une concurrence partenariale, vu qu'un échange de données régulières s'effectue, ainsi que des publications communes.

Les moyens techniques mis à ma disposition durant ma thèse m'ont permis de mener à bien les nombreuses analyses que je devais effectuer. J'ai été formé sur le système d'analyse par mon directeur de thèse en même temps qu'une personne en vacation (aujourd'hui thésarde), ce qui nous a permis de régler de concert les différents problèmes liés à la machine. Un technicien m'a aidé dans le cadre de la gestion du laboratoire mais non sur les problèmes liés à mon système d'analyse car il n'était pas formé pour. Le solutionnement de problèmes techniques se faisait plutôt au coup par coup avec le directeur de thèse.

Un stage de Master 1 et un stage d'été ont été proposés pour d'une part leur faire découvrir le monde de la recherche et une technique analytique et d'autre part m'aider dans l'avancement des mesures de méthane pendant que je pouvais en partie me consacrer à l'écriture d'un article.

Un ordinateur portable a été mis à ma disposition dès ma première année de thèse me permettant de travailler au laboratoire, chez moi et lors des différentes missions. L'utilisation et l'initiation aux différents modèles et au langage fortran se sont faites de façon autodidacte et parfois avec l'aide de thésards plus experts en la matière.

Pour la bibliographie, j'ai eu accès aux informations du service de bibliothèque du laboratoire, de l'université et d'Internet, moyens indispensables pour s'informer des différentes avancées scientifiques. Des réunions scientifiques avec mes directeurs de thèse, des personnes de l'équipe travaillant sur des sujets proches et des personnes du laboratoire de Berne ont été organisées durant ma thèse. Pour la plupart des missions, une secrétaire s'occupait de nos billets de train ou d'avion. Pour certaines missions comme l'EGU (European Geosciences Union) à Vienne en Autriche, nous avons avec plusieurs thésards géré nous-même notre voyage en minibus et la location d'un appartement pour diminuer les coûts économiques et écologiques liées à un déplacement en avion.

Au niveau international, l'activité de l'équipe dont je fais partie est chapeauté par l'IGBP (International Geosphere Biosphere Programme) avec les sous-programmes PAGES (Past Global Changes), IPICS (International Partnerships in Ice Core Sciences) et AIMES (Analysis Integration and Modelling of the Earth System), et par le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) ou IPCC (International Panel on Climate Change). Au niveau de la Commission Européenne de l'Energie et du Développement Durable, la plus grande partie du travail de l'équipe s'est effectuée dans le cadre des projets EPICA et EPICA-MIS (European Project for Ice Coring in Antarctica – New Paleoreconstructions from Antarctic ice and Marine records). Au niveau national, les recherches de l'équipe sont soutenues et encadrées par l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) via son programme LEFE (Les Environnements Fluides et l'Environnement). Finalement au niveau grenoblois, le LGGE fait partie de l'OSUG (Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble).

1.3 Contexte personnel

Depuis toujours passionnée par l'océan, son environnement et toute la variabilité climatique liée à ce formidable réservoir d'énergie, j'ai toujours voulu étudier de plus près tous ces mécanismes. De ce fait, j'ai quitté mon petit village de Suisse natale pour partir sur Bordeaux pour y étudier l'océanographie jusqu'au Master. Mon sujet de master portant sur la variabilité climatique sur la marge péruvienne définie à partir des sédiments marins, j'aurais volontiers continué sur ce sujet qui alliait la biologie, l'océanographie et la géologie. Malheureusement, les choses ne se sont pas faites ainsi et après avoir refusé des propositions de thèses en Allemagne, en Suisse et en Norvège pour des raisons familiales et personnelles, j'ai reçu cette proposition de thèse provenant du LGGE au mois d'octobre 2004, qui touchait de près les variations du climat mais sur un matériel très différent de la boue sédimentaire. Ayant toujours voulu finaliser mon projet d'études environnementales et voulant rester dans le domaine de la recherche, j'ai finalement accepté le projet dans un domaine partiellement nouveau pour moi comme la physique de la glace et sa modélisation.

Je n'ai pas participé à la définition et à la programmation du projet de départ car c'est un sujet repris d'une thèse qui avait été abandonnée au cours de sa première année. Le sujet a été défini par Jérôme Chappellaz, Jean-Marc Barnola (mes directeurs de thèse) et Frédéric Parrenin.

2. Déroulement, gestion et coût du projet

2.1 Préparation et cadrage du projet

Les facteurs de risque techniques liés à ma thèse étaient globalement minimes du fait que le système analytique, la matière première (forage) et les modèles à utiliser étaient déjà bien en place. L'absence d'un technicien formé sur le système d'acquisition aurait pu être un facteur de risque de perte de temps importante, mais le système tournait déjà en routine depuis 3 ans. Les facteurs de succès de ma thèse reposaient principalement sur l'accumulation de données d'excellente qualité essentielles pour la discussion, ainsi que l'interprétation et l'utilisation d'un modèle physique de densification du névé, pour en montrer ses limites malgré mes connaissances de base limitées dans le domaine de la physique et de la glaciologie. Le succès est lié aussi à la valorisation de ces données par le biais de 6 articles dont 2 en tant que premier auteur et 4 en tant que co-auteur. Le coût financier n'a pas été un facteur limitant de cette thèse (grâce au projet européen EPICA-MIS) et a permis la participation à de nombreux congrès internationaux. Finalement, dans un même ordre d'idée, la collaboration de stagiaires extérieurs au laboratoire m'a libéré un temps de travail utile pour l'utilisation du modèle et l'interprétation de mes données.

Le choix des partenaires nationaux ou internationaux avait déjà été mis en place depuis plusieurs années par le biais du projet EPICA surtout. Au niveau national, c'est surtout le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) à Paris avec qui nous avons travaillé le plus étroitement. Une étroite collaboration, parfois sous forme de concurrence conviviale, s'effectue avec l'Institut de Physique Environnemental à Berne en Suisse. Dans le cadre de ma thèse, le partenariat bernois a été très utile. Nous avons beaucoup échangé au niveau des données et des discussions scientifiques dans le cadre de rédaction d'articles.

Le projet EPICA étant un projet fédérateur de 10 nations européennes, des échanges réguliers avec différents laboratoires européens tels que le BAS (British Antarctic Survey) à Cambridge ou l'AWI (Alfred-Wegener Institut) à Bremerhaven ont eu lieu dans le courant de ma thèse pour des échanges de données ou des discussions scientifiques. Les meetings EPICA étaient le lieu de rencontre de ces différentes entités (une cinquantaine de chercheurs et doctorants à chaque meeting) qui travaillaient sur la même carotte de glace et des présentations orales ou sous forme de poster permettaient de se tenir au courant des derniers résultats. J'ai aussi participé à la découpe des échantillons de glace EPICA, durant deux semaines dans les chambres froides de Bremerhaven, avant répartition dans les différents laboratoires européens.

Un partenariat encore plus poussé a été mis en place avec la division Antarctique Australienne pour qui j'avais fait des analyses de méthane. Grâce à l'appui de mon directeur de thèse, j'ai pu partir un mois en Tasmanie dans leur laboratoire, dans l'idée d'avancer sur un projet d'article et de ramener de la glace pour d'autres analyses. Cette collaboration a été très fructueuse avec une présentation orale à l'EGU de notre sujet d'étude.

Mobilisation de financements externes à l'équipe

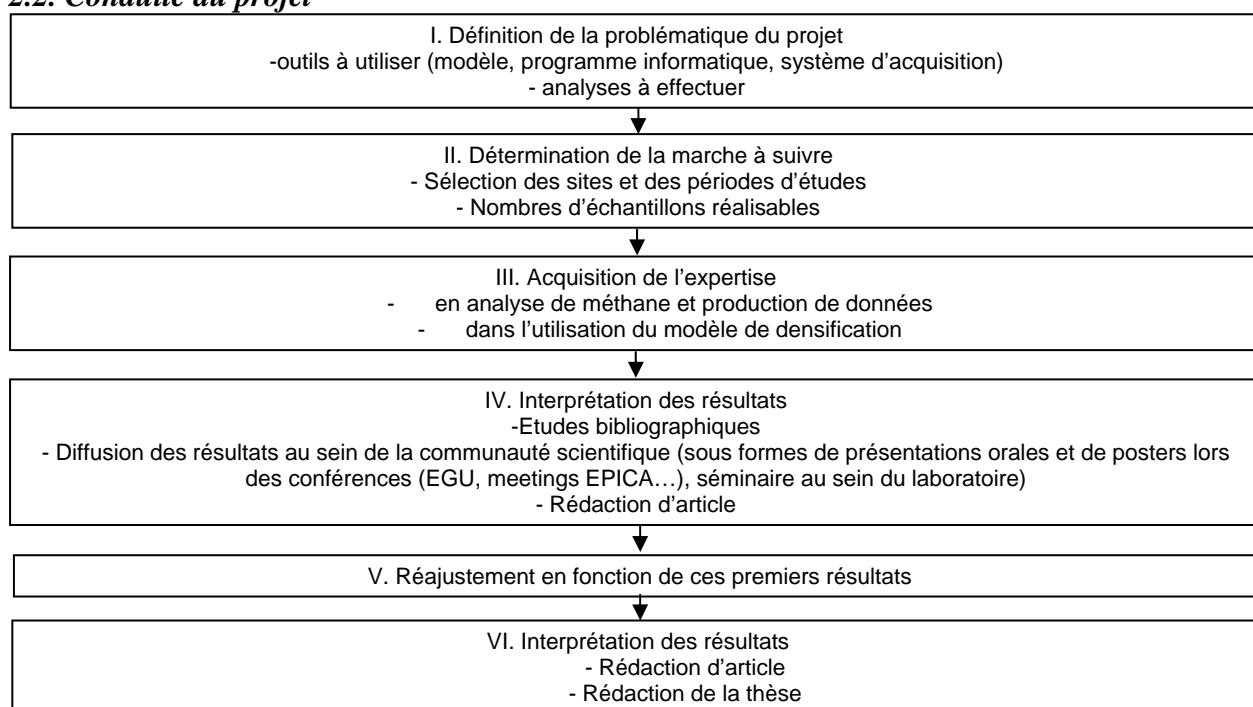
Dans le cadre des cours européens sur la variabilité climatique rapide, j'ai eu la possibilité d'avoir une bourse européenne d'un montant de 400 euros pour les frais de mission, extérieure au projet EPICA.

Dans le cadre de l'EGU, après une demande de financement pour les frais d'inscription de l'ordre de 220 euros, j'ai eu droit à une bourse pour présenter mes travaux sous forme d'un poster.

Confidentialité

Quant à la gestion de la confidentialité, au niveau de l'université Joseph Fourier elle est définie en début de thèse dans le cadre d'un contrat stipulant que l'étudiant est tenu au secret pendant la durée définie de la thèse et ne peut publier ses résultats qu'avec l'accord de son directeur de thèse.

2.2. Conduite du projet



Mes relations avec mes directeurs de thèse se sont toujours bien passées même si je regrette parfois de ne pas avoir eu le temps d'avoir plus de discussions scientifiques avec eux vu leur emploi du temps très chargé. De plus, malheureusement pour lui, mon co-directeur de thèse est parti en congé maladie depuis novembre 2006 et a supposé une indépendance encore plus importante de ma part. Mon directeur de thèse a également été absent durant presque trois mois durant l'hiver 2006 (mission antarctique), ce qui m'a conduit à terminer un article premier auteur dans ce laps de temps en faisant preuve de beaucoup d'autonomie. Malgré cela, j'ai découvert grâce à eux ce nouveau domaine de la glaciologie et une certaine fascination pour l'Antarctique et pour ces aventuriers de l'extrême. De plus, j'ai pu me retrouver sur la même longueur d'onde « écologiste » et avoir des discussions très intéressantes avec eux sur l'avenir de notre petite planète.

Un collègue de l'équipe a été d'une grande aide scientifique dans l'écriture de mon premier article et m'a incité à prendre du recul par rapport à ce sujet nécessitant une certaine aisance avec

la physique de la glace. Mon interaction avec l'équipe de Berne a toujours été très bonne au niveau de l'avancée des analyses et de la réflexion sur la rédaction d'articles.

Au niveau du laboratoire, mes relations avec les autres scientifiques ont été très bonnes et m'ont ouvert sur des sujets scientifiques autres que ceux de mon équipe. L'EGU ou les meetings EPICA m'ont permis de donner un visage à des noms de scientifiques et de ce fait de créer des liens de travail très enrichissants et la création d'un réseau scientifique. Mes relations avec l'équipe de scientifiques en Tasmanie se sont très bien passées aussi. Nous avons échangé par le biais de discussions scientifiques très enrichissantes différentes techniques, différents points de vue.

Par rapport au laboratoire, comme je gérais toutes les commandes, les maintenances liées à ma machine, j'ai eu des liens avec des commerciaux pour des demandes de devis ou des détails techniques qui se sont toujours très bien passées. Mes rapports avec le technicien ont été très bons aussi, il m'a soulagé dans pas mal de tâches liées à l'organisation du laboratoire et à la quête des échantillons dans les chambres froides de stockage. Je l'ai formé aussi à la mesure du méthane avec le système mis en place pour avoir une pérennité de personnes autonomes pour faire fonctionner le système d'extraction et d'analyse. Nous avons ensemble participé à la discussion et à la mise en place d'un nouveau système d'acquisition des données chromatographiques. J'ai formé sur le système analytique une stagiaire en Master 1, une stagiaire venant pour l'été et enfin une stagiaire en Master 2 qui continuera peut être en thèse sur ce système. Tout s'est toujours très bien passé car elles étaient toutes très motivées à apprendre. Pour la stagiaire en Master 1, nous avons co-dirigé avec mon co-directeur son sujet de stage et géré la partie rédactionnelle de son rapport de stage.

Fréquemment, nous avons au sein du laboratoire des visites de classe pour découvrir le monde de la glaciologie et la mesure des gaz à effet de serre. Dans le cadre de ma thèse, j'ai fait visiter le laboratoire à une quinzaine de classes différentes en leur expliquant le contexte actuel du réchauffement climatique et la mesure des gaz à effet de serre dans les carottes antarctiques. Dans la même idée, j'ai participé à la mise en place de conférence ou ateliers scientifiques (dans le cadre de Midisciences, de l'association LAITUE, de la FRAPNA, Festival Remue-Méninges) où j'ai été parfois l'interlocutrice pour informer les étudiants et le grand public des principes du réchauffement climatique. Pendant l'été j'ai participé à des colonies courtes avec des enfants sur différents thèmes environnementaux leur expliquant les grandes lignes du système climatique.

2.3. Evaluation et prise en charge du coût de votre projet

L'évaluation des coûts du projet prend en compte les ressources humaines, l'infrastructure, le matériel scientifique, les missions et formations sur la durée de la thèse, c'est-à-dire 36 mois. Les détails des différents coûts sont explicités ultérieurement.

Coûts	Définition	Temps	Coût moyen (an, mois)	Total
Ressources Humaines	Personnel	Temps mois [†]	Coût mensuel environné [‡]	Coût total
	Doctorant	36	2203	79308
	Directeur de thèse (DR2 [§])	4 (1 jour/mois sur 24 mois + 2 jours/mois sur 12 mois)	5907	23628

[†] Temps moyen estimé selon le temps consacré à la thèse (discussions scientifiques, corrections d'articles ou autres)

[‡] Coût mensuel environné : coût prenant en compte tout l'environnement administratif permettant à un chercheur/technicien/doctorant de travailler (comprend le salaire, les charges patronales et le coût administratif)

[§] DR2 : Directeur de recherche deuxième classe

	Directeur de thèse (CR1 ^{**})	3 (2 jours/mois sur 24 mois)	4837	14511
	Collaborateur (CR2 ^{††})	2 (2 jours/mois sur 12 mois)	3775	7550
	Encadrant Tasmanie	0,5	~5907	~2954
	Technicien (TCN ^{‡‡})	2 (1 jour/mois sur 24 mois)	2980	5960
	Stagiaire Master 1	2	500	1000
	Stagiaire	1,5	887	1331
	Total	49.75	26996	136242 €

Les coûts de l'infrastructure du LGGE/CNRS comprennent les coûts de fonctionnement (électricité, eau, location des chambres froides de stockage...) et les services communs (véhicules, bibliothèques, photocopies...) et est ramené à chaque personne donc divisé par 95 personnes. Pour les coûts scientifiques, il faut prendre en compte d'une part le coût du système de mesure installé fin 2000 avec un coût de construction et d'acquisition de 60000 euros (hors coût salarial : 1 an temps plein d'un CR1, + le temps de techniciens et ingénieurs). Si l'on veut estimer un coût moyen par mesures prenant en compte l'amortissement du matériel acheté, les consommables nécessaires à son fonctionnement, nous arrivons à un coût moyen de 50 euros par mesure. Pour le coût du forage EPICA, l'estimation du coût total prenant en compte le forage sur le terrain, le personnel scientifique et les fonds pour les analyses ultérieures se montent à un montant de 50 millions d'euros sur 10 ans. En prenant en compte une estimation de 40 millions d'euros pour le forage, nous pouvons estimer le prix d'un échantillon de glace, nécessaire pour les analyses (0,05cm sur le quart de la carotte) à 85 euros. L'estimation du prix des autres forages s'est fait dans le même ordre d'idée. La rubrique « Divers » prend en compte les frais liés aux missions, à la formation suivie durant la thèse et les frais liés à la rédaction d'articles.

Infrastructure	Moyens	Coût moyen pour un an (Référence : 2005)	Coût moyen par personne/an	Coût total
	Infrastructure et services communs	431069	4536	13609 €
Coûts techniques	Mesures du méthane	Nombre de mesures	Coût moyen par mesure	Coût total
	Coût mesures	~1400	50	70000
	Coût forages	~1400	85	119000
	Total	~1400	135	189000 €
Divers				8750 €
Total				347601 €

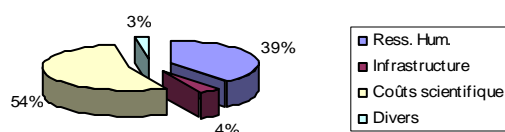
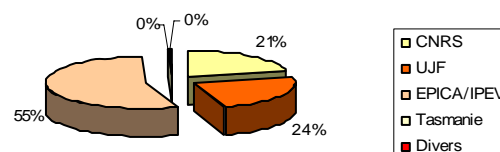
** CR1 : Chargé de recherche première classe

†† CR2 : Chargé de recherche deuxième classe

‡‡ Technicien TCN : Technicien Classe Normale

Ventilation des coûts

Totaux	CNRS	UJF	EPICA/IPEV	Tasmanie	Divers	Totaux
Coût RH	56934	79308				136242
Coût infrastructure	10207	2722			680	13609
Coût scientifique			189000			189000
Coûts divers	7330			800	620	8750
Totaux	74471	82030	189000	800	1300	347601
%	21	24	54	0	0	100

Répartition des coûts**Ventilation des coûts****3. Compétences développées****3.1 Domaines d'expertise**Expertise technique

Par le biais de la gestion de mes mesures, j'ai acquis une expertise en chromatographie gazeuse et en gestion d'un laboratoire de mesures.

Expertise scientifique

Grâce aux nombreuses lectures auxquelles je me suis rapportée (articles scientifiques, rapports sur le changement climatique, cours ERCA), j'ai pu approfondir mes compétences en climatologie, biogéochimie et glaciologie. Mon travail sur le modèle de densification et l'interprétation de mes données m'a donné une nouvelle culture en physique de la glace. J'ai pu acquérir une expertise sur le système climatique et porter un regard critique sur les publications scientifiques et sur les modélisations utilisées dans la prévision des climats futurs. J'ai contribué à la diffusion du savoir technique de la découpe de glace et des mesures du méthane dans la glace en initiant trois stagiaires et un technicien. J'ai géré leur programme de mesure et leurs besoins en matériel scientifique durant leur stage.

Expertise sociologique

J'ai pu par la proximité de rapporteurs du GIEC dans mon unité, approfondir mes connaissances sur les impacts environnementaux et sociétaux des changements climatiques.

J'ai participé à la diffusion des savoirs par le biais de l'Equipe Midisciences, Association Objectif Sciences, le Festival Remue Meningen, des conférences et des débats grand public (Frapna, Laitue...) sur le thème du réchauffement climatique ou de la glaciologie ainsi que les nombreuses visites scolaires du laboratoire.

Grâce à cette expérience professionnelle, j'ai acquis en partie le savoir-faire d'un chercheur en paléoclimatologie, ainsi qu'une compétence en modélisation et en langage fortran par l'utilisation

du modèle de densification. J'ai acquis des connaissances de base sur le système atmosphérique, sur la variabilité climatique rapide et sur le traitement informatique et statistique du traitement des données par le biais de différents cours suivis durant ma thèse. J'ai utilisé toutes ces informations dans le cadre de l'interprétation de mes données et les ai présentés sous forme de présentations, posters et rapports synthétiques. J'ai découvert le monde du journalisme scientifique par le biais d'un cours et d'une ébauche d'article à destination du tout public sur le lac Vostok. Finalement, j'ai découvert le monde de l'enseignement à l'Université par le biais de travaux pratiques en géologie.

3.2 Compétences acquises

Communication

J'ai participé à de nombreuses conférences internationales (EGU, EPICA meeting) ou nationales (VAGALAM, CGF) ou j'ai présenté mes résultats en anglais sous forme de présentation orales ou posters. J'ai participé aux discussions scientifiques de plusieurs articles et ai écrit deux articles scientifiques en anglais dans des revues spécialisées.

Coordination

J'ai créé une base de données de la glace restant à disposition pour les différents utilisateurs de l'équipe et en dehors de l'équipe. Au niveau du laboratoire gaz, j'ai coordonné les commandes des différents utilisateurs pour éviter les doublons. Des réunions d'équipes déguisées en « café-gazier » ont été organisées chaque semaine pour permettre des discussions scientifiques ou non sur les projets entre personnes de l'équipe. Dans le cadre de la production des données, j'ai dû travailler en concertation et en complémentarité avec l'équipe bernoise travaillant sur les mêmes carottes de glace, aussi bien en terme d'échange de la glace à mesurer que des données à produire.

Gestion du temps

J'ai réussi à bien gérer le temps qui m'était imparti en programmant moi-même mon planning de mesures. La préparation aux congrès avec des présentations orales ou sous forme de poster s'est toujours faite dans les temps. J'ai programmé mon planning de rédaction d'articles et de thèse et ai respecté au mieux mes délais.

Initiatives

J'ai géré personnellement la plupart des commandes et des devis pour le matériel du laboratoire. Nous avons géré avec d'autres thésards le voyage et le logement pour un groupe de 9 personnes pour un congrès à Vienne. Nous avons géré avec d'autres thésards la mise en place de petites expériences sur le thème de la glaciologie dans le cadre d'un festival de vulgarisation.

Mes connaissances linguistiques en anglais se sont fortement améliorées par mes lectures scientifiques, mes discussions scientifiques lors des congrès et mon séjour scientifique en Tasmanie.

Qualités personnelles

La production, l'analyse et la synthèse d'une grande quantité de données demande une rigueur et une organisation de travail que j'ai mis en place dès le début. Dans un même ordre d'idée, l'analyse, la mise en cohérence et la synthèse des données issues des travaux bibliographiques demande un minimum d'organisation et d'esprit de synthèse.

L'aptitude à l'encadrement et à l'animation s'est révélée lors de l'encadrement des stagiaires et lors de la diffusion des savoirs. La nécessité de travailler avec différents chercheurs n'ayant pas toujours le même point de vue sur les conclusions extraites de mes travaux m'ont fait utiliser à plein mes capacités de dialogue et d'écoute.

Grâce à mon envie d'apprendre et de toujours en savoir plus, j'ai pu m'adapter à un domaine qui n'était pas exactement mon domaine d'études d'une part et me suis très vite senti à l'aise dans le laboratoire étranger.

Mon réseau de personnes ressources au niveau scientifique s'est mis en place grâce notamment à mes directeurs de thèse qui m'ont permis de participer financièrement à différents congrès internationaux et de partir dans un laboratoire étranger pour une période donnée.

3.3 Transférabilité de ces compétences

En résumé, les compétences que j'ai développées dans le cadre de ce projet et citées ci-dessus sont celles demandées dans le cadre d'un chargé de recherche/ingénieur d'études/maître de conférences. Ces compétences acquises peuvent être transférable à d'autres domaines d'activité telles que (liste non exhaustive) :

Compétences acquises :

- Analyse et synthèse de données, de techniques et d'informations bibliographiques
- Travail en coordination et concertation avec une équipe interne et des équipes externes
- Rédaction et synthèse de rapports, articles, posters pour présenter les résultats dans un cadre scientifique ou non. Adaptation de la diffusion des savoirs à la diversité du public

- Adaptation (nouveau domaine, laboratoire étranger)
- Maîtrise d'une langue étrangère telle que l'anglais
- Maîtrise des techniques de traitement informatique des dossiers
- S'organiser, gérer le temps pour mener les travaux dans les délais impartis

- Formuler des propositions, inventer des scénarios, préconiser des choix
- Rigueur et méthodologie
- Constitution d'un réseau de personnes ressources
- Autonomie

Compétences associées à :

- Chargé d'études environnement/
Chargé de mission

- Conseiller technique en études

- Chef de projet/Création d'entreprises

4. Résultats et impact de la thèse

- Mon équipe et moi avons montré les limites de la méthode utilisée pour la détermination de l'âge du gaz piégé dans les carottes de glace et la synchronisation des carottes entre elles, aboutissant à un article scientifique. De plus, une nouvelle datation gaz a pu être mise en place, qui pourra être utilisée par toute la communauté des paléoclimatologues en attendant de nouvelles données.
- Avec l'aide d'une stagiaire et en partenariat avec le laboratoire de Berne, j'ai finalisé les mesures sur le site de forage EPICA Dome C en méthane, permettant la rédaction d'un autre article scientifique sur les variations du méthane sur les derniers 800ka dans le but de mieux comprendre le cycle biogéochimique de ce gaz à effet de serre.
- Plusieurs de mes données ont été utilisées dans des articles scientifiques auxquelles je suis associée
- J'ai eu droit à une clairette de Die pour le plus beau poster dans le cadre des cours ERCA...
- Les publications liées à la production de mes données ont permis d'augmenter la reconnaissance nationale et internationale du laboratoire et de l'équipe des paléoclimats.
- Pour l'équipe, la mise en place d'une base de données sur l'utilisation des barreaux de glace sera un outil très utile à l'avenir pour définir quelles sont les zones où de la glace est encore disponible.

Ces trois ans de « formation à la recherche par la recherche » m'ont permis de découvrir presque toutes les facettes du monde scientifique. J'ai acquis par le biais de cette expérience professionnelle une certaine maturité et un certain recul sur le métier de chercheur. J'ai conforté ma motivation sur la problématique de lutte contre le changement climatique avec une envie très forte de travailler dans le secteur environnemental. La réalité du marché professionnel de la recherche et l'envie de travailler dans un aspect plus proche des citoyens, plus décisionnel et opérationnel me pousse à chercher dans d'autres domaines que la recherche fondamentale sans pour autant la délaisser. Je me sens aussi très motivée pour intégrer des projets locaux, régionaux, voire même européens dans le cadre du « développement durable » en tant que chargée de mission sur le réchauffement climatique. Une formation complémentaire sur les aspects juridiques et techniques des énergies renouvelables serait un complément utile dans ce cadre là. Les aspects de diffusion des savoirs, de sensibilisation du public aux problématiques environnementales actuelles alimenté par une expertise scientifique et un réseau de personnes ressources seront un plus dans le cadre de mon futur métier.

C'est avec grand plaisir que je clos ces trois années de projet qui m'ont beaucoup apportées tant au niveau humain, scientifique et technique. De découvertes en rencontres, j'ai pu expérimenté la sensation de « griserie » de la recherche et la soif de connaissances qu'elle implique avec beaucoup de bonheur. Merci à toutes les personnes qui m'ont accompagnées de près ou de loin dans cette expérience formidable qui restera une étape importante de mon parcours professionnel et humain.

