



**HAL**  
open science

# Microstructure, recristallisation et déformation des glaces polaires de la carotte EPICA, Dôme Concordia, Antarctique

Gaël Durand

► **To cite this version:**

Gaël Durand. Microstructure, recristallisation et déformation des glaces polaires de la carotte EPICA, Dôme Concordia, Antarctique. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00701364

**HAL Id: tel-00701364**

**<https://theses.hal.science/tel-00701364>**

Submitted on 25 May 2012

**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 Géophysique de l'Environnement

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)

# Microstructure, recristallisation et déformation des glaces polaires de la carotte EPICA, Dôme Concordia, Antarctique

Gaël DURAND

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 :  
27 Octobre 2004

*Composition du jury :*

<i>Mme Anne-Marie BOULLIER</i>	<i>Présidente</i>
<i>M. Mark JESSELL</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Eric WOLFF</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Paul DUVAL</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. François GRANER</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Jérôme WEISS</i>	<i>Directeur de Thèse</i>





# Remerciements

Je ne remercierai jamais assez Jérôme pour les quelques années que j'ai passé à ses côtés. Travailler sous sa direction fut aussi enrichissant qu'enthousiasmant et je ne peux que regretter de voir cette période se finir. Encore merci.

Je veux également remercier Mark Jessell et Eric Wolff pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. Merci aussi à Anne-Marie Boullier pour sa présidence de jury, Paul Duval et François Graner pour y avoir pris part avec enthousiasme.

Je ne peux que remercier Marie-Christine et Michel pour leur aide précieuse, sans laquelle je me battrais sans doute encore avec mon ordinateur. Merci à Sophie et Jocelyne qui m'ont guidé avec efficacité dans les affres de l'administration. Quant au service technique, sans leurs indiscutables compétences, nous n'aurions pas le moindre morceau de glace avec lequel jouer : mille mercis.

Merci à Catherine, ton aide, entre nos récurrentes tasses de café, fut souvent précieuse. Merci également à tous les permanents qui ont su m'aiguiller quand j'avais besoin de leur aide.

Merci à Laura pour sa convivialité exubérante, à Gillou magnifiquement acide et acerbe, à Kristof politologue éclairant, à Martin jamais assez revendicatif, à Arnaud et son humour pinçant. Ce fut un plaisir de tordre le cou à quelques girafes en votre compagnie.

Un grand merci à mes parents qui m'ont toujours incité à user mes pantalons sur les bancs de l'université. A court de vêtements je suis maintenant dans l'obligation de quitter ma vie d'étudiant. Ces quelques années furent plaisantes, merci de m'avoir toujours encouragé et soutenu.

Une pensée toute spéciale pour Virginie qui a inlassablement relu ce manuscrit pour y déceler les nombreuses fautes d'orthographe que je laissais à son intention. Je ne peux également que la remercier de supporter jours après jours et avec brio mes nombreuses facéties, toutes plus pénibles les unes que les autres...



# Résumé

Les carottes de glace sont un fantastique outil d'étude du climat de notre planète. Récemment, le projet européen *EPICA* (European Project for Ice Coring in Antarctica) a permis d'extraire une carotte au Dôme Concordia en Antarctique ( $75^{\circ}06' \text{ S}$ ;  $123^{\circ}21' \text{ E}$ ). Les premières études montrent que les 740000 dernières années de notre histoire climatique y sont enregistrées.

Dans ce manuscrit est présentée une étude de l'évolution de la microstructure (réseau de joints de grain) le long de la carotte de Dôme Concordia. Dans une première partie, nous nous concentrons sur l'évolution de la taille moyenne des grains qui présente de fortes variations synchrones avec les transitions climatiques. L'analyse des paramètres de la distribution de taille ainsi que les corrélations entre taille de grain moyenne et contenu en impuretés montrent que les particules de poussière ralentissent considérablement la croissance normale au cours des périodes Glaciaires, expliquant ainsi les variations observées. Le développement puis l'utilisation d'un modèle en champ moyen d'évolution de la taille de grain confirme quantitativement ce résultat et nous permet d'examiner le rôle des bulles, des clathrates et de la recristallisation par rotation sur la taille moyenne des grains.

La géométrie de la microstructure est également le révélateur de la déformation subie par les couches de glace. Utilisant une technique d'analyse initialement développée pour l'étude du champ de déformation dans les mousses et adaptée au cas de la glace, il est apparu que nos mesures sont en contradiction avec deux des hypothèses généralement admises sur l'écoulement de la glace à un dôme : (i) le cisaillement n'est pas nul et sa valeur augmente avec la profondeur, (ii) la déformation verticale n'est pas homogène (certaines couches s'amincissent plus rapidement que leurs voisines). Les modèles de datation classiquement utilisés en glaciologie utilisent ces hypothèses, ce qui soulève quelques questions quant à leur validité. Nous nous sommes alors interrogés sur l'impact des hétérogénéités de déformation verticale sur la datation et tout particulièrement sur l'estimation de la durée d'évènements brefs.



# Abstract

Ice cores are a fantastic tool to study the past climate of our planet. Recently, the European Project for Ice Coring in Antarctica (*EPICA*) allowed to extract the Dome Concordia ice core ( $75^{\circ}06' \text{ S}$ ;  $123^{\circ}21' \text{ E}$ ). The first studies show that the last 740000 years of our climatic history are recorded.

In this manuscript, a study on the microstructure (grain boundaries network) evolution along the Dome concordia ice core is presented. In a first part, we study the mean grain size evolution along the core which is showing sharp variations during climatic transitions. The analysis of the grain size distribution parameters as well as correlations between mean grain size and impurities content show that the dust particles decrease the normal grain growth rate during Glacial period. This can explain the observed grain size variations. The development of a mean field approximation model, which is able to calculate the mean grain size evolution, confirms quantitatively this result. It allows also to study the role of bubbles, clathrates and rotation recrystallization on the mean grain size.

The geometry of the microstructure can also reveal the deformation of the ice layers. From a procedure developed initially to measure the deformation field of foams and which has been adapted to ice, we show that our measurements contradict two classical assumptions used to describe the ice deformation at a dome: (i) shearing is present and its value increases with depth, (ii) the vertical deformation is not homogeneous (some layers are more deformed than their neighbours). Classical glaciological dating models use these assumptions, therefore opening some questions on their validity. Then, we examine the impact of the vertical deformation heterogeneities on the dating. Particularly, we focus on the determination of the duration of brief events.





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>ix</b>
<b>Table of contents</b>	<b>xiii</b>
<b>Notations</b>	<b>xvii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Evolution de la taille des grains</b>	<b>5</b>
<b>1 Paramètres microstructuraux : mesures et incertitudes</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 De l'échantillon de glace à la microstructure . . . . .	8
1.3 Modélisation de la microstructure . . . . .	12
1.3.1 Modèle de Potts . . . . .	12
1.3.2 Modèle de Vertex : Elle . . . . .	13
1.4 Mesure de la taille de grain . . . . .	14
1.4.1 Comment définir une longueur caractéristique reflétant au mieux le volume des grains ? . . . . .	14
1.4.2 Influence du nombre de grains sur l'estimation du rayon moyen . .	19
1.5 Effet de la coupe et de la population sur les autres paramètres mesurés . .	22
1.5.1 Paramètres de la distribution de taille . . . . .	22
1.5.2 Ecart-type de l'angle au point triple . . . . .	24
1.6 Conclusion . . . . .	26

<b>2</b>	<b>Effet des impuretés sur la croissance cristalline : mécanismes et observations</b>	<b>27</b>
2.1	Résumé . . . . .	27
2.2	Introduction . . . . .	28
2.3	Croissance des grains dans un matériau polycristallin . . . . .	30
2.3.1	Cinétique de croissance sans impureté . . . . .	30
2.3.2	Distribution de taille de grain . . . . .	31
2.3.3	Effet des impuretés . . . . .	31
2.4	Enregistrement disponible de la microstructure et des impuretés . . . . .	34
2.4.1	Microstructure . . . . .	35
2.4.2	Impuretés . . . . .	38
2.4.3	Bulles et clathartes . . . . .	43
2.5	Examen critique des mécanismes pouvant expliquer la corrélation taille de grain/climat . . . . .	45
2.5.1	Variation de $K$ avec la température . . . . .	45
2.5.2	Bulles et clathrates . . . . .	47
2.5.3	Un effet de mémoire de la température de surface au moment de la déposition . . . . .	47
2.5.4	Entrainement des impuretés solubles . . . . .	48
2.5.5	Effet d'épinglage des joints de grain par les microparticules . . . . .	51
2.5.6	Autre processus de recristallisation . . . . .	53
2.6	Conclusion . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Effet des impuretés sur la croissance cristalline : modélisation</b>	<b>57</b>
3.1	Résumé . . . . .	57
3.2	Introduction . . . . .	58
3.3	Modèle . . . . .	59
3.3.1	Structure du modèle . . . . .	59
3.3.2	Module d'épinglage . . . . .	62
3.3.3	Croissance des grains . . . . .	67
3.3.4	Sensibilité du modèle aux paramètres $K_0$ , $E_A$ et $\alpha$ . . . . .	68
3.4	Résultats . . . . .	70
3.4.1	Rôle de la température . . . . .	70
3.4.2	L'effet d'épinglage . . . . .	70
3.5	Recristallisation par rotation . . . . .	75
3.5.1	Module de recristallisation par rotation . . . . .	75
3.5.2	Effet de la recristallisation par rotation sur la taille de grain . . . . .	77
3.6	Désépinglage des joints de grain . . . . .	80

3.7	Conclusion	81
<b>4</b>	<b>Épilogue et Conclusion de la première partie</b>	<b>85</b>
4.1	Prolongement des simulations jusqu'à 3185 m	85
4.2	Conclusion et perspectives	88
4.2.1	Application du modèle à d'autres sites de forage	90
4.2.2	Limite du modèle. Vers une approche différente	93
<b>II</b>	<b>Déformation</b>	<b>95</b>
<b>5</b>	<b>Déformation des joints de grain</b>	<b>97</b>
5.1	Résumé	97
5.2	Motivations	97
5.3	Echantillons	98
5.4	Analyse des données	98
5.5	Résultats	102
5.6	Discussion	103
5.7	Conclusion et perspectives	104
<b>6</b>	<b>Déformation de la glace et datation des carottages</b>	<b>105</b>
6.1	Introduction	105
6.2	Croissance normale et compression uniaxiale : modélisation de l'évolution d'une microstructure	106
6.2.1	Paramètres influençant $ U_{zz} $	108
6.2.2	Iso- $K_A$ et Iso- $\dot{\epsilon}_{zz}$	111
6.2.3	Applications aux mesures de Dôme C	113
6.3	Effet sur la datation	116
6.3.1	Modèle de datation	116
6.3.2	Distribution des intensités des hétérogénéités	118
6.3.3	Estimation de la durée d'un événement inclu dans une couche ayant une vitesse de déformation anormalement élevée	120
6.3.4	Effet d'une hétérogénéité de déformation inter-annuelle sur la datation	121
6.4	Conclusion	123
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>125</b>
	<b>Annexe 1 : Article communautaire EPICA</b>	<b>129</b>

<b>Annexe 2 : Evolution de la taille moyenne à Dôme Concordia</b>	<b>137</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>149</b>

# Table of contents

<b>Acknowledgments</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>ix</b>
<b>Table of contents</b>	<b>xiii</b>
<b>Notations</b>	<b>xvii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Grain size evolution</b>	<b>5</b>
<b>1 Microstructural parameters: measurements and uncertainties</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 From the ice sample to the microstructure . . . . .	8
1.3 Modeling the microstructure . . . . .	12
1.3.1 Potts Model . . . . .	12
1.3.2 A vertex model : Elle . . . . .	13
1.4 Grain size measurements . . . . .	14
1.4.1 How define a characteristic length to represent the volume of the grains ? . . . . .	14
1.4.2 Influence of the grain number on the mean grain size estimation . . . . .	19
1.5 Cutting and population effects on the other measured parameters . . . . .	22
1.5.1 Grain size distribution parameters . . . . .	22
1.5.2 Standard deviation of the triple junction angle . . . . .	24
1.6 Conclusion . . . . .	26

<b>2</b>	<b>Effect of impurities on grain growth in cold ice sheet: mechanisms and observations</b>	<b>27</b>
2.1	abstract . . . . .	27
2.2	Introduction . . . . .	28
2.3	Grain growth in polycrystalline materials . . . . .	30
2.3.1	Growth kinetics without impurities . . . . .	30
2.3.2	Grain size distributions . . . . .	31
2.3.3	Effect of impurities . . . . .	31
2.4	Available records for microstructure and impurities . . . . .	34
2.4.1	Microstructure . . . . .	35
2.4.2	Impurities . . . . .	38
2.4.3	Bubbles and clathrates . . . . .	43
2.5	Critical review of the possible mechanisms that could explain the grain size/climate correlations . . . . .	45
2.5.1	Variation of $K$ with temperature . . . . .	45
2.5.2	Bubbles and clathrates . . . . .	47
2.5.3	A memory effect of the surface temperature conditions at the time of deposition . . . . .	47
2.5.4	Drag of soluble impurities . . . . .	48
2.5.5	Pinning of grain boundaries by microparticles . . . . .	51
2.5.6	Other recrystallization processes . . . . .	53
2.6	Conclusion . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Effect of impurities on grain growth in cold ice sheet: model</b>	<b>57</b>
3.1	abstract . . . . .	57
3.2	Introduction . . . . .	58
3.3	Model . . . . .	59
3.3.1	Structure of the model . . . . .	59
3.3.2	Pinning module . . . . .	62
3.3.3	Grain growth . . . . .	67
3.3.4	Sensitivity of the model to the parameters $K_0$ , $E_A$ and $\alpha$ . . . . .	68
3.4	results . . . . .	70
3.4.1	Role of temperature . . . . .	70
3.4.2	The effect of pinning . . . . .	70
3.5	Rotation recrystallization . . . . .	75
3.5.1	Rotation recrystallization module . . . . .	75
3.5.2	Effect of the rotation recrystallization on the grain size . . . . .	77
3.6	Unpinning of grain boundaries . . . . .	80

3.7	conclusion . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Conclusion of the first part</b>	<b>85</b>
4.1	Simulations down to 3185 m . . . . .	85
4.2	Conclusion and perspectives . . . . .	88
4.2.1	Application of the model to other drilling sites . . . . .	90
4.2.2	Limite of the model. To a different approach . . . . .	93
<b>II</b>	<b>Deformation</b>	<b>95</b>
<b>5</b>	<b>Déformation of grain boundaries in polar ice</b>	<b>97</b>
5.1	abstract . . . . .	97
5.2	Motivations . . . . .	97
5.3	Samples . . . . .	98
5.4	Data analysis . . . . .	98
5.5	Results . . . . .	102
5.6	Discussion . . . . .	103
5.7	Conclusion and perspectives . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Ice deformation and ice core dating</b>	<b>105</b>
6.1	Introduction . . . . .	105
6.2	Normal grain growth and uniaxial compression : modeling the evolution of a microstructure . . . . .	106
6.2.1	Parameters affecting $ U_{zz} $ . . . . .	108
6.2.2	Iso- $K_A$ and Iso- $\dot{\epsilon}_{zz}$ . . . . .	111
6.2.3	Applications to the Dome C measurements . . . . .	113
6.3	Effect on he dating . . . . .	116
6.3.1	Dating model . . . . .	116
6.3.2	Distribution of the intensity of the heterogeneities . . . . .	118
6.3.3	Estimation of the length of an event include in layer which present an abnormally high deformation rate . . . . .	120
6.3.4	Effect of inter-annual heterogeneities on the dating . . . . .	121
6.4	Conclusion . . . . .	123
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>125</b>
	<b>Annex 1: EPICA community paper</b>	<b>129</b>
	<b>Annex 2: Dome Concordia mean grain size evolution</b>	<b>137</b>



<b>List of figures</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>149</b>

# Notations

$\alpha$	constante ajustable de la force d'épinglage <i>adjustable constant of the pinning strength</i>
$\beta$	coefficient indiquant la localisation des dislocations dans les grains <i>coefficient indicating the location of the dislocations within the grains</i>
$\gamma$	énergie libre de joint de grain <i>grain boundary free energy</i>
$\delta$	symbole de Kronecker <i>Kronecker symbol</i>
$\bar{\varepsilon}$	tenseur de déformation <i>deformation tensor</i>
$\varepsilon_{zz}$	déformation verticale <i>vertical deformation</i>
$\dot{\varepsilon}$	vitesse de déformation <i>strain rate</i>
$\dot{\varepsilon}_{zz}$	vitesse de déformation verticale <i>vertical strain rate</i>
$\theta$	angle de désorientation entre sous joints adjacents <i>misorientation angle between adjacent subgrains</i>
$\theta_c$	limite de désorientation entre sous joint et joint de grain <i>threshold value: a sub-boundary becomes a true grain boundary</i>
$\theta_{PTT}$	angle aux points triples <i>Angle at triple junctions</i>
$\lambda$	constante utilisée dans le calcul de la mobilité de joint de grain en présence d'impuretés solubles <i>constant used in the calculation of the grain boundary mobility under solute drag</i>
$\lambda_1, \lambda_2$	valeurs propres du tenseur de texture $\bar{\bar{M}}$ <i>eigenvalues of the texture tensor <math>\bar{\bar{M}}</math></i>
$\mu$	mobilité des joints de grain <i>grain boundary mobility</i>
$\mu_i$	mobilité intrinsèque des joints de grain <i>intrinsic mobility of the boundary</i>
$\nu_0$	fréquence de désépinglage <i>attempt frequency for unpinning</i>
$\rho$	densité de dislocation <i>dislocation density</i>
$\rho_c$	densité limite de dislocation à partir de laquelle la recristallisation par rotation débute <i>threshold dislocation density defining the onset of rotation recrystallization</i>
$\rho_i$	densité de la glace pure

---

	<i>density of pure ice</i>
$\rho_0$	densité de dislocation pour la glace non déformée <i>dislocation density for undeformed ice</i>
$\rho^+$	densité de dislocation induite par la déformation <i>dislocation density induced by deformation</i>
$\rho_{gg}^-$	densité de dislocation consommée par la migration des joints de grain <i>dislocation density consumed by grain boundary migration</i>
$\rho_{sb}$	densité de dislocation consommée par la formation d'un sous joint <i>dislocation density consumed by sub boundary formation</i>
$\sigma_b$	écart-type de la distribution de taille des bulles <i>standard deviation of the bubble size distribution</i>
$\sigma_c$	écart-type de la distribution de taille des clathrates <i>standard deviation of the clathrate size distribution</i>
$\sigma_d$	écart-type de la distribution de taille des particules de poussière <i>standard deviation of the dust particle size distribution</i>
$\sigma_D$	écart-type de la distribution du logarithme du rayon normalisé <i>standard deviation of the distribution of the logarithm of the normalized radius</i>
$\varphi$	porosité de la glace <i>ice porosity</i>
$\sigma_\theta$	déviations standard des angles aux points triples <i>standard deviation of the angles at the triple junctions</i>
$\Delta\rho$	excès de densité de dislocation <i>dislocation density excess</i>
$\Delta t$	incrément de temps de l'un des modèles <i>time step of a model</i>
$a$	amincissement <i>thinning</i>
$a_t$	taux d'amincissement <i>thinning rate</i>
$b$	vecteur de Burger <i>Burgers vector</i>
$c$	concentration en impureté <i>impurity concentration</i>
$c_i$	concentration d'interstitiels <i>concentration of interstitials (point defects)</i>
$d_s$	densité de l'air dans les conditions standards <i>density of air at standard conditions</i>
$d_h$	densité des molécules d'air dans un clathrate

	<i>density of air molecule in a clathrate</i>
$e$	épaisseur d'une couche de glace <i>ice layer thickness</i>
$k_b$	constante de la distribution de taille des bulles <i>constant of the bubble size distribution</i>
$k_c$	constante de la distribution de taille des clathrates <i>constant of the clathrate size distribution</i>
$\vec{\ell}$	vecteur reliant 2 points triples <i>vector linking a triple junctions to its neighbour</i>
$m$	exposant de la loi de croissance <i>grain growth law exponent</i>
$p_{b_{gb}}$	proportion des bulles localisées le long des joints de grain <i>proportion of bubbles along grain boundaries</i>
$p_{b_{ran}}$	proportion des bulles distribuées aléatoirement <i>proportion of bubbles randomly distributed</i>
$p_{b_{tj}}$	proportion des bulles situées aux points triples <i>proportion of bubbles located at triple junction</i>
$p_{c_{gb}}$	proportion des clathrates localisés le long des joints de grain <i>proportion of clathrates along grain boundaries</i>
$p_{c_{ran}}$	proportion des clathrates distribués aléatoirement <i>proportion of clathrates randomly distributed</i>
$p_{d_{gb}}$	proportion des particules de poussière localisées le long des joints de grain <i>proportion of dust particles along grain boundaries</i>
$p_{d_{ran}}$	proportion des particules de poussière distribuées aléatoirement <i>proportion of dust particles randomly distributed</i>
$\frac{dp_{d_{tj}}}{dt}$	pourcentage des particules désépinglees par unité de temps <i>percentage of particles unpinn per unit of time</i>
$r$	rayon des particules <i>particle radius</i>
$\langle r_b \rangle$	rayon moyen des bulles <i>average bubble radius</i>
$\langle r_c \rangle$	rayon moyen des clathrates <i>average clathrate radius</i>
$\langle r_d \rangle$	rayon moyen des particules de poussière <i>average dust particles radius</i>
$t$	temps <i>time</i>
$t_0$	âge : durée écoulée depuis la déposition de la couche

---

	<i>age: date of deposition of a layer</i>
$v$	vélocité des joints de grain <i>grain boundary velocity</i>
$z$	profondeur <i>depth</i>
$z_c$	profondeur à laquelle le recristallisation par rotation débute <i>rotation recrystallization starting depth</i>
$z_{co}$	profondeur de fermeture des pores <i>close-off depth</i>
$A$	constante utilisée dans l'estimation de la porosité <i>constant used in the estimation of the porosity</i>
$\langle A^{\frac{1}{2}} \rangle$	moyenne arithmétique de la racine carrée de l'aire des grains <i>average of the square root of grain area</i>
$A_i$	Aire du grain $i$ <i>area of the grain <math>i</math></i>
$C$	intégrale de corrélation <i>correlation integral</i>
$E_f$	énergie apparente de formation des interstitiels <i>apparent formation energy of interstitials</i>
$E_A$	énergie d'activation de la croissance normale <i>activation energy for normal grain growth</i>
$E_i$	énergie de joint de grain (modèle de Potts) <i>grain boundary energy (Potts model)</i>
$E_U$	énergie d'activation du désépingleage <i>activation energy for unpinning</i>
$F_Z$	force d'épingleage <i>pinning force</i>
$K$	taux de croissance normale théorique (suit une loi d'Arrhenius) <i>Arrhenius temperature dependant constant for the theoretical normal grain growth law</i>
$K'$	taux de croissance normale observé (suit une loi d'Arrhenius) <i>Arrhenius temperature dependant constant for the observed grain growth law</i>
$K_A$	taux de croissance de l'aire <i>growth rate of the area</i>
$K_0$	constante de croissance des grains <i>grain growth constant</i>
$\langle L \rangle$	longueur d'interception moyenne <i>average linear intercept length</i>
$\overline{\overline{M}}$	tenseur de texture

	<i>texture tensor</i>
$M_{xx}$	composante horizontale du tenseur de texture <i>horizontal component of the texture de tensor</i>
$M_{zz}$	composante verticale du tenseur de texture <i>vertical component of the texture de tensor</i>
$N$	nombre de particules par unité de volume de glace <i>number of particle per unit volume of ice</i>
$N_{CA}$	nombre de paires utilisées dans l'analyse de corrélation <i>number of pairs used in the correlation analysis</i>
$N_b$	nombre de bulles par unité de volume de glace <i>number of bubbles per unit volume of ice</i>
$N_c$	nombre de clathrates par unité de volume de glace <i>number of clathrates per unit volume of ice</i>
$N_{co}$	nombre de bulles par unité de volume de glace à la profondeur de fermeture des pores <i>number of bubbles per unit volume of ice at the close-off</i>
$N_d$	nombre de particules de poussière par unité de volume de glace <i>number of dust particles per unit volume of ice</i>
$N_g$	nombre de grains <i>number of grains</i>
$P$	pression motrice de la croissance des grains <i>driving pressure for grain growth</i>
$P_Z$	pression d'épinglage totale <i>total pinning pressure</i>
$P_{Z_b}$	pression d'épinglage exercée par les bulles <i>pinning pressure exerted by the bubbles</i>
$P_{Z_c}$	pression d'épinglage exercée par les clathrates <i>pinning pressure exerted by the clathrates</i>
$P_{Z_d}$	pression d'épinglage exercée par les particules de poussières <i>pinning pressure exerted by dust particles</i>
$R$	taille de grain calculée <i>calculated grain radius</i>
$R_{co}$	taille de grain au close-off <i>grain radius at the close-off</i>
$R_i$	rayon du grain $i$ <i>radius of the grain <math>i</math></i>
$R_G$	constante de la loi des gaz parfaits <i>perfect gaz law constant</i>
$R^*$	paramètre adimensionnel

---

	<i>adimensional parameter</i>
$R_0$	taille de grain initiale <i>initial grain size</i>
$R_{th}$	rayon des grains théorique calculé à partir du modèle décrit dans la chapitre 3 sans effet des impuretés <i>theoretical grain size obtained from the model described in chapter 3 (any impurities effect)</i>
$R_{V_i}$	rayon volumique <i>radius deduced from the volume</i>
$R_Z$	rayon limite (ou critique) des grains <i>limiting grain radius</i>
$R_{Z_b}$	rayon limite des grains imposé par l'effet des bulles <i>limiting grain radius caused by bubbles</i>
$R_{Z_d}$	rayon limite des grains imposé par l'effet des particules de poussière <i>limiting grain radius caused by dust particles</i>
$\frac{dR}{dt} _{gg}$	taux de croissance normale <i>normal grain growth rate</i>
$\frac{dR}{dt} _{plg}$	taux de croissance induit par la recristallisation par rotation <i>grain growth rate induced by rotation recrystallization</i>
$\langle R \rangle$	rayon moyen des grains <i>average grain radius (measure)</i>
$\langle R_{ref} \rangle$	rayon moyen de référence <i>mean referency radius</i>
$\langle R_V \rangle$	rayon volumique moyen <i>mean radius deduced from the volume</i>
$S_i$	label du voxel $i$ <i>label of the voxel <math>i</math></i>
$T$	température <i>temperature</i>
$T_0$	température de surface au moment de la déposition <i>surface temperature at the time of deposition</i>
$\overline{\overline{U}}$	tenseur de déformation enregistré par la microstructure <i>deformation tensor recorded by the microstructure</i>
$U_{xz}$	composante de cisaillement de $\overline{\overline{U}}$ <i>shear component of <math>\overline{\overline{U}}</math></i>
$U_{zz}$	composante de compression de $\overline{\overline{U}}$ <i>compression component of <math>\overline{\overline{U}}</math></i>
$V_i$	volume des inclusions d'air



	<i>volume of air inclusions</i>
$\mathcal{V}_i$	volume du grain $i$ <i>volume of the grain <math>i</math></i>
$V_s$	contenu en air <i>air content</i>
$\langle \rangle_D$	moyenne du logarithme du rayon normalisé <i>average of the logarithme of the normalized radius</i>

# Introduction

Quelle incroyable terre d'aventure fait l'Antarctique! D'abord marquée par les empreintes des explorateurs qui ont foulé ces étendues de neige vierge, les scientifiques ne cessent maintenant de s'y émerveiller. Et si de prime abord cet univers blanc peut sembler stérile, une incroyable quantité de connaissances s'est accumulée dans cette bibliothèque (verticale) naturelle. En effet, la neige renferme bon nombre d'informations sur le climat au moment de sa déposition. Ainsi, les chutes de neige successives vont progressivement accumuler ces données. Sous l'action mécanique du vent, et des effets du transport de matière associé au gradient de température ainsi qu'aux fortes différences d'énergie de surface entre les zones convexes et concaves des grains, les flocons de neige vont peu à peu s'arrondir, se tasser et des liaisons entre grains vont se créer. Les grains soumis à la charge croissante de la colonne de neige glissent les uns par rapport aux autres améliorant la qualité de leur empilement : la densité augmente. Cette première phase de densification se termine lorsque la compacité maximum de l'empilement des grains est atteinte (densité de 0.55). On est dans un milieu qu'il est convenu d'appeler le névé. Comme la neige, le névé est un milieu poreux, l'air y est toujours échangé avec l'atmosphère. Progressivement, les porosités se referment par déformation plastique des zones de contact entre les grains, puis en dessous d'une certaine profondeur, dite de *close-off*, les bulles sont complètement isolées de la surface : le névé est devenu glace. Ainsi, à l'instar de l'archéologue qui va remonter dans le passé à travers les couches géologiques successives, le glaciologue remontera l'histoire de notre climat à mesure qu'il étudiera des couches de glace de plus en plus profondes.

Les informations contenues dans la glace sont nombreuses et plusieurs paramètres clés peuvent en être extraits afin d'améliorer notre compréhension du climat passé. Notamment, par les variations isotopiques de l'eau on peut examiner les modifications de température au cours du temps, confirmant ainsi les successions de périodes Glaciaires et Interglaciaires. L'étude des gaz contenus dans les bulles nous renseigne sur l'évolution de la composition de l'atmosphère, et notamment sur les variations des gaz à effet de serre responsables de la douce chaleur régnant sur notre planète (et pour une grande part du réchauffement futur qui déjà nous consume). Le contenu en poussière, quant à lui, nous

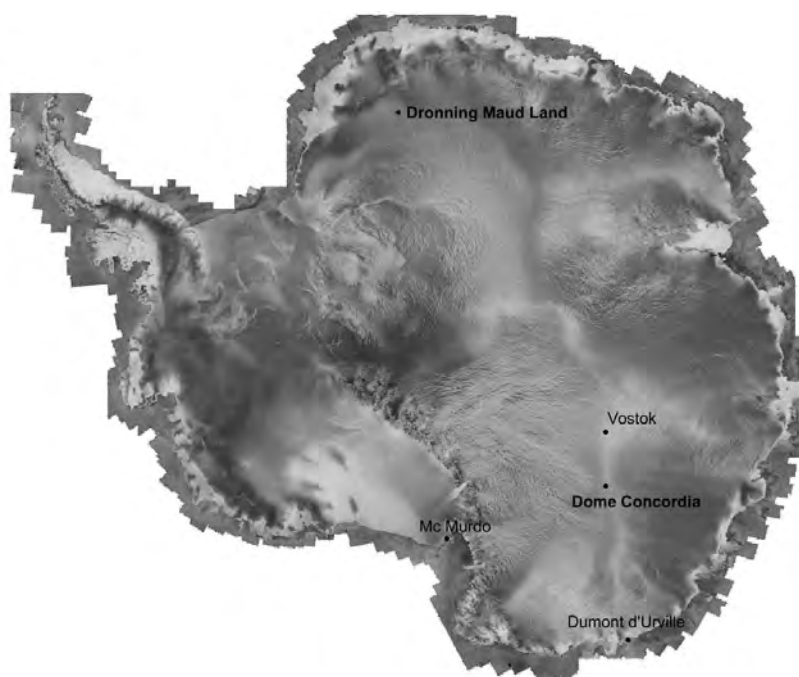
informe sur les modifications de la circulation atmosphérique.

C'est dans cette optique que s'inscrit le projet EPICA (*European Project for Ice Coring in Antarctica*). Deux forages profonds sont en cours :

- L'un sur le site de *Dronning Maud Land* (DML), qui de par sa position ( $75^{\circ}00' S$ ;  $00^{\circ}04' E$ , voir la carte proposée ci-après) nous renseigne sur l'influence de l'océan Atlantique et permet d'étudier le couplage entre l'hémisphère sud et l'hémisphère nord. De plus, l'accumulation relativement forte ( $64.0 \text{ kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) rencontrée dans cette région de l'Antarctique devrait permettre d'obtenir des enregistrements climatiques avec une excellente résolution sur les 160000 dernières années.
- L'autre au Dôme Concordia sur le plateau Est Antarctique ( $75^{\circ}06' S$ ;  $123^{\circ}21' E$ ). De part sa situation privilégiée (un dôme), la compression uniaxiale est théoriquement le seul mode de déformation présent. De plus, l'accumulation y étant relativement faible ( $25.0 \text{ kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ), il était attendu que la carotte extraite puisse fournir un enregistrement climatique continu couvrant une période particulièrement longue. C'est maintenant chose faite puisqu'en février 2003, de la glace prélevée à 3201.65 mètres a permis de retracer les huit derniers cycles Glaciaires-Interglaciaires de notre histoire climatique. Les études entreprises pour exploiter les 740 000 ans d'enregistrement fourni par la carotte de Dôme C ne font que commencer, et les premiers résultats décrits dans *EPICA Community members* [2004] sont déjà des plus prometteurs. Pour offrir un aperçu plus précis du cadre général de l'étude présentée dans ce mémoire, nous avons placé l'article rédigé par *EPICA Community members* [2004] en annexe.

A partir d'échantillons prélevés le long de la carotte extraite au Dôme Concordia, nous nous proposons d'étudier l'évolution du matériau glace au travers de sa microstructure (joints de grain). L'objectif de cette étude est double.

Tout d'abord, il apparaît très clairement un signal climatique dans l'évolution de la taille moyenne des grains. En effet, les transitions d'une période Glaciaire vers un Interglaciaire sont systématiquement marquées par une forte décroissance de la taille moyenne des grains (les données seront commentées dans le sens des profondeurs croissantes ; noter que le déroulement chronologique lui est opposé). Cette observation a déjà été citée auparavant par bon nombre d'auteurs dans diverses études portant sur différents sites [Duval and Lorius, 1980; Alley et al., 1986b; Petit et al., 1987; Thorsteinsson et al., 1997; Azuma et al., 1999]. Les mécanismes pouvant expliquer cette concomitance entre signaux climatiques (isotopes et concentrations en impuretés) et microstructuraux ont alors fait l'objet d'un débat. Doit-on imputer ces modifications de la taille des grains aux



**Fig. 0.1** : Carte de l'Antarctique, précisant la localisation des sites de forages EPICA (d'après une image RadarSat).

modifications des concentrations en impuretés solubles [Alley *et al.*, 1986a, b; Alley and Woods, 1996], des particules de poussière [Fisher and Koerner, 1986; Jun *et al.*, 1998]? A moins que la taille de grain puisse être un proxy des changements de température de surface [Petit *et al.*, 1987]? Les techniques d'analyse d'images actuelles permettent d'effectuer des mesures qui étaient jusqu'alors fastidieuses et imprécises, et il est désormais possible d'accéder à des paramètres jusqu'alors non mesurables. A la vue de ces nouvelles données, nous examinerons en détail l'évolution du rayon moyen des grains le long de la carotte de Dôme C. Ce travail fera l'objet de la première partie de ce manuscrit. Dans un premier chapitre, nous détaillerons les techniques de mesures utilisées pour déterminer la taille de grain et discuterons leur validité statistique. Le second chapitre décrira les mécanismes de recristallisation qui gouvernent l'évolution de la taille des grains, puis les comparaisons entre taille de grain et concentrations en impuretés permettront d'établir quel effet apparaît comme prépondérant. Cela nous permettra de développer un modèle qui quantifie la part de chaque mécanisme dans l'évolution de la taille de grain. Ce modèle ainsi que les résultats qui en découlent, seront décrits au chapitre 3. Une conclusion viendra clore cette première partie (chapitre 4).

Par ailleurs, si la microstructure est le révélateur d'informations climatiques, elle est également le "témoin" de la déformation subie par la couche de glace. Il s'avère

que comprendre et quantifier la déformation dans le cadre des études glaciologiques est d'une importance capitale. En effet, à l'heure actuelle, aucune technique ne permet une datation absolue de la glace. Or, pour effectuer des interprétations climatiques correctes, il est nécessaire de pouvoir établir une relation entre la profondeur d'une couche de glace et son âge. Si le comptage des couches annuelles est parfois possible pour les sites à fort taux d'accumulation (ce qui n'est pas le cas au Dôme Concordia), cette technique reste imprécise. La datation des carottes de glace se fait alors à l'aide de modèles d'écoulement. Il est donc primordial de comprendre au mieux la déformation d'une couche de glace, si l'on veut pouvoir retracer convenablement son déplacement au cours du temps et finalement établir l'âge auquel la neige formant cette couche s'est déposée. Jusqu'alors, les études des propriétés physiques de la glace pour comprendre la déformation se sont essentiellement concentrées sur l'évolution de l'orientation cristallographique des grains [Gow and Williamson, 1976; Alley et al., 1995; Thorsteinsson et al., 1997; Azuma et al., 1999]. Peu d'entre elles se sont intéressées à la géométrie de la microstructure pour mesurer la déformation [Azuma et al., 1999]. C'est précisément ce à quoi nous nous attellerons dans la seconde partie de ce manuscrit à l'aide d'une technique de mesure récemment développée pour caractériser la déformation de mousses 2D [Aubouy et al., 2003]. Le chapitre 5 présentera cette technique et son application particulière au cas de la glace accompagnée des principaux résultats expérimentaux obtenus le long de la carotte de Dôme Concordia. Il apparaîtra alors qu'une bonne compréhension des hétérogénéités de déformation observées ne peut être faite sans examiner l'effet combiné de la croissance des grains et de la déformation sur la géométrie de la microstructure. Pour ce faire, nous utiliserons un modèle d'évolution de microstructure appelé *Elle* [Jessell et al., 2001] et examinerons l'impact d'une déformation hétérogène sur un modèle de datation (chapitre 6).

Enfin, une conclusion générale portant sur l'ensemble du travail présenté ainsi que les perspectives qui en découlent feront l'objet du chapitre 7.

Une partie du travail effectué au cours de ces trois années de thèse a été rédigée sous forme d'articles soumis à divers journaux scientifiques (*Journal of Glaciology*, *Journal of Geophysical Research* et *Europhysics Letters*). Devant le caractère international de la recherche, les communications scientifiques se font majoritairement en anglais. C'est tout naturellement dans cette langue que ces articles ont été rédigés. Lorsque leur contenu était en adéquation avec la structure de ce manuscrit, nous les y avons intégrés (chapitre 2, 3 et 5). Leur réécriture n'aurait été qu'une simple et directe traduction, et n'aurait ajouté aucune valeur scientifique à ce mémoire. Nous espérons sincèrement que le lecteur s'accommodera de ces changements de langues.

## Première partie

# Evolution de la taille des grains.

Mesures et incertitudes,

processus de croissance et données expérimentales,

modélisation.

## Grain size evolution.

Measurements and uncertainties,

grain growth processes and experimental data,

model.



# Chapitre 1

## Paramètres microstructuraux : mesures et incertitudes

Microstructural parameters: measurements and uncertainties

### 1.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce mémoire, bon nombre d'études ont précédemment montré l'intérêt climatique que pouvait avoir l'étude de l'évolution de la taille des grains en fonction de la profondeur et donc de l'âge [*Duval and Lorius, 1980; Alley et al., 1986a; Petit et al., 1987; Thorsteinsson et al., 1997*]. La mesure de la taille de grain se fait à partir de l'image de la microstructure (réseau de joints de grain). Les différentes microstructures obtenues le long de la carotte de Dôme Concordia forment donc les données brutes qui sont à la base de ce travail. Avant toute chose, nous nous pencherons donc sur la technique utilisée, permettant de passer de l'échantillon de glace à l'image de la microstructure. Cette brève présentation fait l'objet de la section 1.2 de ce manuscrit. Afin de mieux comprendre les mesures effectuées, il peut être fort utile de comparer les microstructures expérimentales obtenues avec des résultats de modèle. Deux types de modèles d'évolution de microstructures seront utilisés dans ce travail (voir les sections 1.4.1, 5.4 et 6.2). Nous en faisons une rapide présentation dans la section 1.3.

Au préalable l'expression "taille des grains" mérite d'être précisée. Les différentes techniques utilisées jusqu'alors donnant des résultats parfois difficilement comparables [*Gay and Weiss, 1999*], nous chercherons à déterminer quelle méthode est la plus à même de décrire au mieux une longueur caractéristique de la microstructure (section 1.4.1).

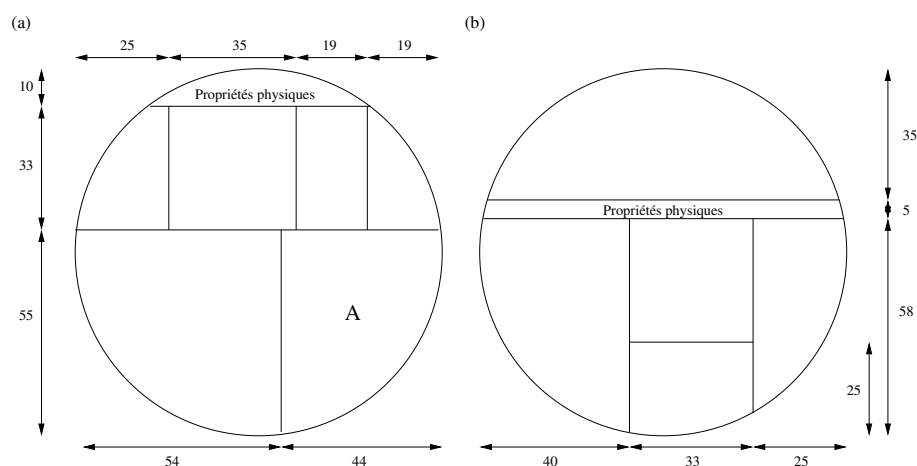


Afin d'interpréter l'évolution du rayon moyen des grains, il est nécessaire de pouvoir estimer l'incertitude liée à la mesure. Les microstructures étudiées étant obtenues à partir de la coupe 2D d'un milieu 3D, nous examinerons quel type de mesure reflète au mieux le volume moyen des grains (section 1.4.1). Ensuite, le nombre de grains pouvant varier d'un échantillon à l'autre, nous nous intéresserons à l'effet de cette variation de la population sur l'estimation d'une taille moyenne (section 1.4.2). Il nous sera alors possible d'établir les barres d'incertitudes pour chaque point de mesure. La taille moyenne n'est pas le seul paramètre mesurable à partir de la microstructure, aussi nous répéterons ce type d'étude pour les paramètres de la distribution de taille et l'écart-type des angles aux points triples (section 1.5). Cela permettra par la suite d'examiner quelles variations des paramètres mesurés sont réellement significatives, et d'éviter ainsi toute surinterprétation de leur évolution.

## 1.2 De l'échantillon de glace à la microstructure

La glace  $I_h$ , seule variété allotropique présente naturellement sur terre, a une structure cristallographique hexagonale. Chaque atome d'oxygène est entouré par 4 oxygènes voisins régulièrement disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Les bases de ces tétraèdres forment un pavage régulier dans une série de plans parallèles, appelés plans de base. La direction cristallographique perpendiculaire à ces plans, dénommée direction  $[0001]$ , ou axe  $c$ , par les cristallographes, est un axe de symétrie hexagonale. Cette structure cristalline est à l'origine des propriétés optiques de la glace : elle est biréfringente et uniaxe. Son axe optique (direction suivant laquelle un rayon lumineux polarisé traverse le cristal sans altération) est confondu avec l'axe  $c$ . Du fait de sa biréfringence, un cristal de glace placé entre des polariseurs rectilignes croisés et illuminé en lumière transmise apparaît coloré (sauf pour les positions d'extinctions particulières). Dans le cas d'un polycristal, étant donnée la désorientation entre les cristaux, ceux-ci présentent des couleurs différentes. C'est cette dernière propriété que nous utiliserons par la suite pour extraire le réseau de joints de grain à partir des échantillons de glace. De plus amples détails sur les propriétés physiques de la glace peuvent être trouvés dans *Lliboutry [1965]*.

Si l'on veut observer la microstructure de la glace de Dôme Concordia, il faut au préalable réaliser une lame mince. La carotte de glace est tout d'abord découpée perpendiculairement à l'axe vertical tous les 55 cm, puis débitée suivant les plans de coupe présentés sur la figure 1.1. A partir de l'échantillon de glace réservé à l'étude des propriétés physiques, une section de 11 cm est prélevée et fixée à une plaque de verre par fusion et regel. La fréquence d'échantillonnage est variable, certaines zones ayant attiré plus particulièrement notre attention, mais n'excède jamais 4.4 m. Le plan de la section étant parallèle à l'axe vertical de la carotte, on parle alors de lame verticale. A



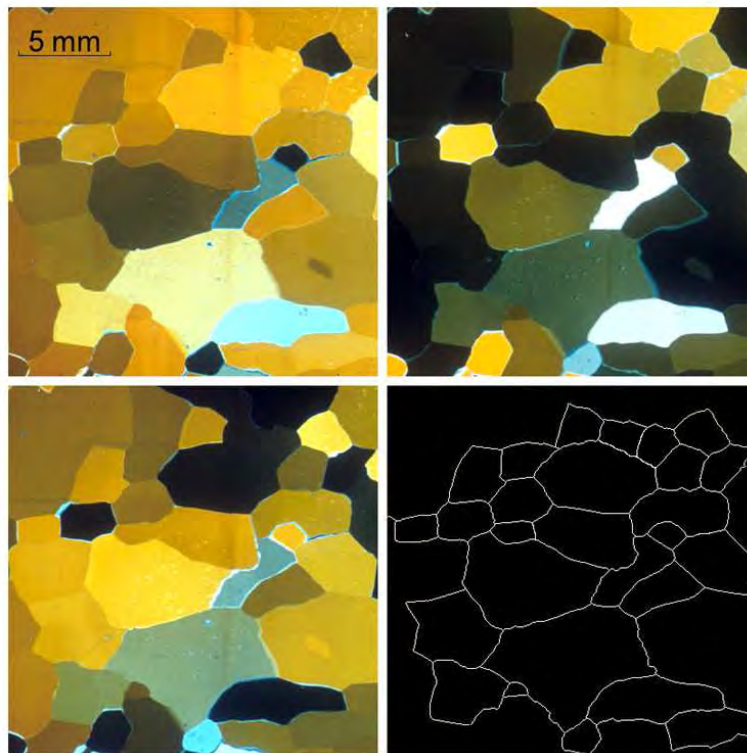
**Fig. 1.1 :** Schéma des coupes effectuées sur la carotte de Dôme Concordia de 0 à 3139 m (a) et de 3139 à 3190 m (b). L'axe vertical de la carotte se trouve dans le plan perpendiculaire à la feuille. Les sections de glace utilisées pour préparer les lames minces sont précisées sous l'appellation "propriétés physiques". Les cotes sont données en mm.

noter qu'un échantillon, noté A sur la figure 1.1, sur 50 est également réservé à l'étude des propriétés physiques. Cela nous a permis de réaliser quelques lames horizontales (perpendiculaire à l'axe de la carotte).

L'échantillon, une fois fixé à la plaque de verre, est raboté au microtome puis placé entre 2 polariseurs rectilignes croisés. Il est alors éclairé en lumière transmise. Trois photographies en sont prises sous trois angles de polarisations différents ( $0^\circ$ ,  $30^\circ$  et  $60^\circ$ ), la lame mince restant fixe par rapport à l'appareil photographique. De cette manière, un grain en position d'extinction sur une des photographies se trouve éclairé sur les suivantes, à moins que son axe  $c$  soit perpendiculaire à la lame mince. Un exemple est présenté sur la figure 1.2. L'épaisseur de l'échantillon est un paramètre important qui déterminera grandement la qualité de la microstructure obtenue finalement. En effet, une lame trop mince présentera peu de contraste entre les grains. Au contraire, une lame plus épaisse présentera des variations de contraste importantes d'un grain à l'autre, mais des franges d'interférences apparaîtront au niveau de certains joints de grain. L'épaisseur optimale ( $\approx 0.1$  mm) est un compromis entre ces deux cas extrêmes et correspond à des couleurs de grains majoritairement orangées [Gay and Weiss, 1999]. Après cette brève description du mode opératoire utilisé, il apparaît évident que la mesure effectuée est une coupe 2D d'un milieu 3D. Cet aspect est particulièrement important et ne doit pas être négligé du fait des problèmes stéréologiques qu'entraîne ce type de mesure [Underwood, 1970] (voir également la section 1.4.1).

Une fois ces trois photographies numérisées il est possible d'extraire automatiquement

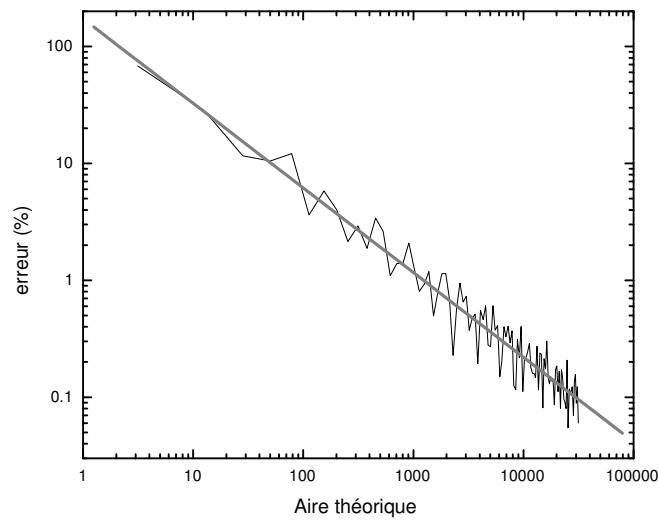
la microstructure. En effet, un filtre dérivatif permet de localiser les fortes différences de luminosité. Celles-ci correspondant aux frontières séparant deux grains, il est possible de déterminer l'ensemble du réseau de joints de grain. Pour éviter la prise en compte des grains tronqués aux bords de l'image, les joints de grain concernés sont supprimés (opération dite d'ébarbulation). L'algorithme complet utilisé dans cette étude est décrit en détail par *Gay and Weiss* [1999]. Un exemple des résultats donnés par ce traitement est présenté sur la figure (1.2). A noter que plus les grains ont des orientations cristallographiques proches, plus ils présentent des couleurs similaires et plus la segmentation des grains se fait difficilement. Des corrections manuelles sont alors nécessaires.



**Fig. 1.2 :** Exemple des trois photographies de lames minces sous lumière polarisée obtenues pour un échantillon prélevé à 1881.055 m. A partir de ces trois images, il est possible d'obtenir automatiquement la microstructure correspondante, comme présenté en bas à droite.

Les photographies étant numérisées, les images étudiées sont représentées dans un domaine discret variant entre  $640 \times 480$  pixels pour la partie supérieure et  $900 \times 2000$  pixels pour les échantillons les plus profonds. Il convient donc d'examiner au préalable l'impact de la résolution sur la mesure de la taille de grain. Pour ce faire, nous avons représenté sur la figure 1.3 l'évolution de l'erreur relative effectuée sur l'estimation de

l'aire d'un cercle représentée dans un domaine discret en fonction de son aire théorique. Dans le cas extrême où le cercle a un rayon de 1 pixel : il n'est représenté dans le domaine discret que par un seul pixel alors que son aire théorique est de  $\pi$ . L'erreur relative est alors de plus de 68%. A mesure que l'aire augmente, l'erreur relative diminue rapidement en suivant une loi de puissance ( $\sim \text{aire}^{-0.73}$ ) devenant inférieure à 3% lorsque l'aire théorique dépasse 500 pixels.



**Fig. 1.3 :** Evolution de l'erreur relative induite par la représentation d'un cercle dans un domaine discret en fonction de son aire théorique.

Les grains que nous observons, bien que de forme convexe, ne sont bien entendu pas parfaitement circulaires. Néanmoins, il est évident que l'erreur relative induite par la numérisation décroît rapidement lorsque l'aire augmente, et nous utiliserons le cas du cercle pour estimer l'ordre de grandeur de cette erreur. Pour la résolution utilisée tout au long de cette étude ( $0.05 \text{ mm.pix}^{-1}$ ), la lame présentant les plus petits grains a une aire moyenne des grains de près de 580 pixels. Pour les grains proches de cette aire moyenne, l'erreur relative maximum induite par ce choix de résolution est de l'ordre de quelques %. Nous verrons par la suite (chapitre 2) que la surface des grains augmente rapidement avec la profondeur, si bien que l'erreur faite par la numérisation sera de manière générale bien inférieure à celle que nous venons d'estimer. Par conséquent nous négligerons l'incertitude liée à la numérisation, son impact étant peu significatif par rapport aux erreurs imposées par un effet de coupe (section 1.4.1) et par les variations du nombre de grains (section 1.4.2).

## 1.3 Modélisation de la microstructure

La complexité et l'interconnexion entre les processus dirigeant l'évolution de la microstructure (voir les chapitres 2 et 3) rendent la modélisation indispensable pour une meilleure interprétation des mesures effectuées. Pour différentes raisons qui apparaîtront par la suite (voir les sections 1.4.1, 5.4 et 6.2), il nous sera nécessaire d'établir une comparaison entre les microstructures mesurées à Dôme C et des microstructures de "référence". Ces dernières seront déterminées à partir de deux types de modèles couramment utilisés dans l'étude de l'évolution des microstructures : un modèle de Potts décrit plus en détail dans la section suivante (1.3.1) ainsi qu'un modèle de vertex, appelé *Elle*. Ce dernier a été développé et décrit par [Jessell *et al.*, 2001]. Nous résumerons rapidement les principes de son fonctionnement, et l'intérêt d'un tel modèle pour la présente étude (section 1.3.2)

### 1.3.1 Modèle de Potts

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les microstructures obtenues dans le cadre de cette étude sont des coupes 2D d'un milieu tri-dimensionnel. Avant toute chose, il est indispensable d'examiner les biais que cela peut entraîner afin d'estimer quelles sont les implications sur les mesures effectuées (voir section 1.4.1). Il n'est malheureusement pas possible d'obtenir une mesure tri-dimensionnelle de la microstructure de la glace, et seul un modèle peut nous fournir les informations nécessaires à l'étude de l'effet de la coupe sur la mesure.

Dans la partie supérieure des calottes de glace, l'évolution de la microstructure est gouvernée par la diminution de l'énergie de joint de grain (et donc une diminution de la surface de joint de grain par unité de volume), processus appelé croissance normale [Duval and Lorius, 1980] (voir également le chapitre 2). Anderson *et al.* [1989] ont montré qu'un modèle tri-dimensionnel de Potts [Potts, 1952] reproduit convenablement la topologie, la cinétique, les distributions de taille ainsi que la morphologie des grains soumis à la croissance normale. Lorsque par la suite, nous réaliserons une étude de l'effet de la coupe (section 1.4.1) nous utiliserons ce type de modèle. Anderson *et al.* [1989] ont également montré qu'un modèle de Potts bi-dimensionnel reproduit les observations obtenues à partir d'une coupe 2D d'un modèle 3D. Lorsque nous voudrons établir une comparaison entre les caractéristiques des microstructures mesurées à Dôme C et une microstructure simulée (dans les sections 1.4.2 et 5.4) nous utiliserons ce type de modèle 2D.

Brièvement, nous allons rappeler les principes d'un modèle de Potts tri-dimensionnel (le lecteur pourra aisément transposer au cas bi-dimensionnel). De plus amples détails sont présentés dans Anderson *et al.* [1989]. La microstructure est représentée par une

matrice tri-dimensionnelle pour laquelle chaque voxel (pixel 3D) est caractérisé par un label. Ainsi, deux voxels voisins ayant le même label forment un même grain, et un joint de grain se trouve entre deux voxels ayant un label différent. Le nombre de grains dans le volume est bien plus grand que le nombre de labels. En effet deux grains différents, dans la mesure où ils ne sont pas voisins, peuvent avoir le même label. Le nombre de labels est un compromis entre le temps de calcul (qui croît avec le nombre de labels), et une quantité minimum nécessaire pour prévenir l'agglomération de deux grains ayant un label identique (plus de 48 d'après [Anderson et al., 1989]). Pour le présent travail, 324 labels sont utilisés.

La force motrice de la croissance normale dans les matériaux polycristallins est dirigée par la diminution de l'énergie de joints de grain [Burke and Turnbull, 1952]. Dans un modèle de Potts, l'énergie de joint de grain est définie comme une énergie de surface entre voxel :

$$(1.1) \quad E_i(p) = J \sum_{j=1}^{N_p(p)} (1 - \delta_{S_i S_j}),$$

où  $J$  est une constante positive,  $S_i$  correspond au label du voxel  $i$ ,  $\delta$  est le symbole de Kronecker (égal à 1 si  $S_i = S_j$ , et 0 dans le cas contraire), et la sommation se fait jusqu'aux voisins de troisième ordre (respectivement second ordre dans le cas 2D), *i.e* pour  $p = 3$  on a  $N_p = 26$  (respectivement  $p = 2$  et  $N_p = 8$ ). La cinétique de croissance des joints de grain est simulée par un schéma de Monte Carlo. Un voxel est sélectionné aléatoirement et un nouveau label lui est attribué parmi les 324 possibles. A partir de l'équation (1.1), la modification d'énergie de surface associée à ce changement de label est calculée. Seuls les nouveaux labels impliquant  $\Delta E < 0$  sont conservés. Dans le cas contraire ( $\Delta E \geq 0$ ) la valeur initiale du label est réaffectée au voxel. Afin de s'affranchir d'effets de bord, on applique des conditions aux limites périodiques.

### 1.3.2 Modèle de Vertex : *Elle*

*Elle* est un modèle 2D d'évolution de la microstructure décrit en détails par ses développeurs dans Jessell et al. [2001]. Les joints de grain y sont définis comme une succession de noeuds reliés par des segments de droite. A chaque pas de temps et pour chaque processus, les différentes forces motrices sont calculées, et la position de chaque noeud est alors modifiée. La structure de ce modèle a été conçue pour que chaque processus affectant la microstructure puisse être modélisé indépendamment. Ainsi, il est possible de combiner aisément plusieurs de ces mécanismes et d'évaluer leur impact sur la microstructure.

Dans le cas de cette étude, *Elle* nous permettra de dissocier l'effet de la croissance

normale et de la déformation sur la forme des grains. Nous pourrions ainsi obtenir des informations quantitatives sur la déformation subie par les couches de glace. Ce travail fait l'objet du chapitre 6.

## 1.4 Mesure de la taille de grain

Si les microstructures telle que celle présentée sur la figure 1.2 correspondent aux données brutes de cette étude, il est nécessaire de pouvoir en tirer des paramètres quantitatifs pertinents. Comme mentionné dans l'introduction, plusieurs études ont déjà montré l'intérêt d'étudier l'évolution de la taille de grain avec la profondeur, celle-ci pouvant révéler des informations climatiques [Duval and Lorius, 1980; Alley et al., 1986a; Petit et al., 1987; Thorsteinsson et al., 1997; Azuma et al., 1999]. Dans cette partie, nous nous proposons d'examiner les méthodes utilisées jusqu'alors pour mesurer cette taille de grain, et de déterminer, à l'aide d'un modèle de Potts, la validité statistique de ces mesures.

### 1.4.1 Comment définir une longueur caractéristique reflétant au mieux le volume des grains ?

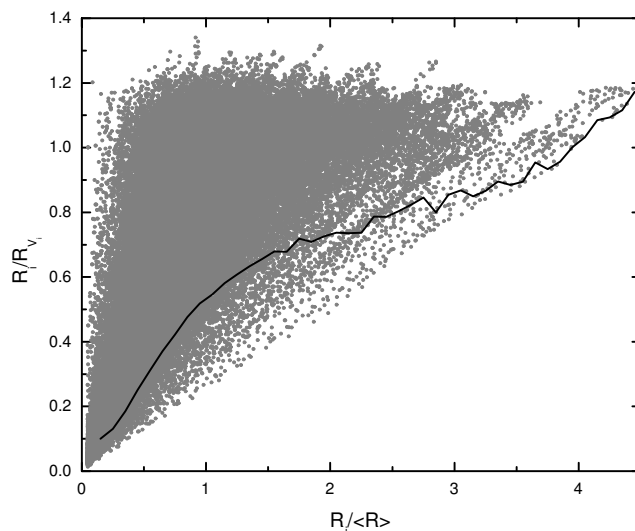
Les premières études sur l'évolution de la taille des grains étaient faites manuellement. Différentes méthodes ont alors été mises au point afin de rendre abordable ce travail titanesque. L'estimation de l'aire moyenne des 50 plus gros grains de la coupe a été utilisée par Gow [1969]. Ne s'intéressant qu'à une catégorie de taille particulière, cette valeur moyenne n'est, par définition, pas représentative de l'ensemble de la population. Par conséquent cette information partielle peut être sensible à des changements de la distribution de taille. A noter également que la représentativité des 50 plus gros grains varie avec la taille des grains (pour une surface échantillonnée constante). Cette différence de représentativité implique un biais conséquent dans l'estimation d'un taux de croissance  $K$  [Gay and Weiss, 1999]. Plus simplement, et en prenant en compte l'ensemble de la distribution de taille, Duval and Lorius [1980] comptent le nombre de grains sur une surface définie et en déterminent l'aire moyenne. Une troisième méthode appelée *linear intercept* consiste à compter le nombre de joints de grain interceptant une droite (généralement horizontale ou verticale). Il est ainsi possible de déterminer une longueur d'interception moyenne  $\langle L \rangle$ , qui pour des surfaces régulières est proportionnelle à la racine carré de la surface des objets considérés [Underwood, 1970]. Cette méthode permet d'obtenir une information très locale sur la taille des grains, et en répétant le comptage des interceptions sur des lignes parallèles successives, il est possible d'estimer l'évolution "en continu" de la taille moyenne des grains. A noter que cette méthode souffre de

plusieurs biais : (i) si la forme des grains varie, le coefficient de proportionnalité entre  $\langle L \rangle$  et  $\langle R \rangle$  varie également. (ii) Si les joints de grain présentent plusieurs centres de courbure, l'estimation de  $\langle L \rangle$  se trouve particulièrement biaisée, un même joint de grain étant compté plusieurs fois.

Grâce aux techniques d'analyse d'images actuelles [Gay and Weiss, 1999], il est maintenant possible d'obtenir aisément l'aire de chaque grain. Contrairement aux méthodes présentées précédemment, celle-ci fournit plus qu'une information sur une longueur moyenne caractéristique de la microstructure, mais permet de décrire l'ensemble de la distribution. De ce fait, cette méthode est plus complète que celles précédemment citées. Elle reste néanmoins imparfaite puisqu'idéalement, l'information sur la taille des grains la plus pertinente est donnée par la mesure du volume de chaque grain. Cela n'est malheureusement pas réalisable à l'heure actuelle et nous devons nous contenter des mesures effectuées sur une coupe. Par contre, comme détaillé dans la section 1.3.1, il est possible de modéliser une microstructure 3D réaliste [Anderson et al., 1989]. On peut donc, à partir d'une microstructure 3D simulée, établir à quel point la surface d'interception  $A_i$  d'un grain  $i$  est représentative du volume  $\mathcal{V}_i$  de celui-ci. Pour ce faire, nous avons simulé une microstructure de Potts tri-dimensionnelle de  $400^3$  voxels. La simulation a été arrêtée lorsqu'à peu près 200 grains non coupés par les bords étaient présents sur un plan de coupe (179 au minimum et 259 au maximum). Les grains tronqués sur les côtés du volume d'étude ne sont pas pris en compte afin de s'affranchir des effets de bords. A noter que pour les coupes proches des 2 faces du volume de simulation (celles parallèles au plan de coupe) la quasi totalité des grains sont coupés et donc supprimés de l'analyse. Le calcul de valeurs moyennes étant alors statistiquement peu satisfaisant, nous avons écarté de l'étude qui suit les 50 coupes les plus proches de ces 2 faces. Le nombre de grains par coupe, ainsi que la taille de cette coupe ( $400 \times 400$ ) sont du même ordre de grandeur que ce qui a été observé dans la partie supérieure de la carotte de Dôme C (taille d'image de  $640 \times 480$  pixels pour la partie supérieure), *i.e* la simulation a une résolution comparable aux mesures. Pour les 301 coupes centrales, et en ne prenant en compte que les grains non coupés, nous avons déterminé le volume  $\mathcal{V}_i$  et l'aire d'interception  $A_i$  de chacun des grains  $i$  présents dans la coupe. Pour établir une comparaison de ces mesures, on peut définir le rayon volumique  $R_{\mathcal{V}_i}$  (respectivement le rayon  $R_i$ ) du grain  $i$  comme étant la racine cubique (respectivement carré) de son volume (respectivement de son aire). On peut également définir le rayon moyen (respectivement rayon volumique moyen) des grains de la coupe  $\langle R \rangle$  (respectivement  $\langle R_V \rangle$ ),  $\langle \cdot \rangle$  signifiant la moyenne arithmétique effectuée sur les  $N_g$  grains non coupés présents sur la microstructure.  $\langle R \rangle$  et  $\langle R_V \rangle$  sont proportionnels, leur rapport étant fonction de la forme moyenne des grains [Underwood, 1970].

Dans le cas des valeurs non moyennées, le rapport des rayons  $R_i/R_{\mathcal{V}_i}$  dépend forte-





**Fig. 1.4** : Ratio  $R_i/R_{V_i}$  en fonction du rayon normalisé  $R_i/\langle R \rangle$ . Les points gris correspondent aux 66000 grains présents dans les 301 coupes centrales. La ligne continue correspond à une courbe d'isoprobabilité : 95% des mesures ont un ratio supérieur à celui délimité par la ligne.

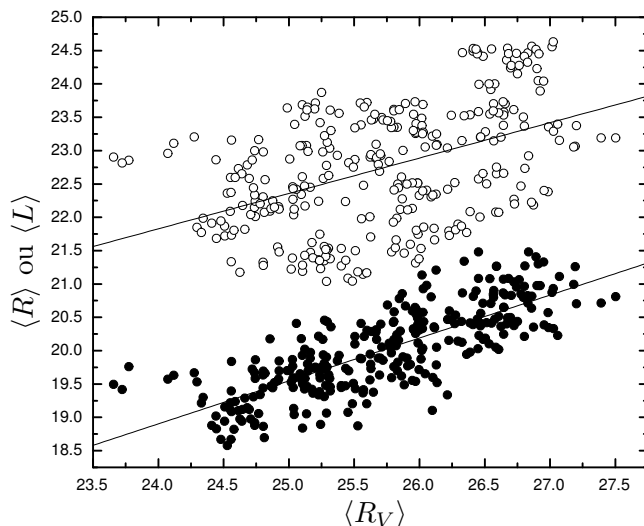
ment de la localisation de la coupe. Si l'on prend l'exemple d'une sphère de rayon  $R_s$ , si le plan de coupe passe par son centre, on a alors  $R_i/R_{V_i} = (\pi R_s^2)^{1/2} / (\frac{4}{3}\pi R_s^3)^{1/3} \approx 1.01$  valeur maximale, la valeur minimale ayant pour limite 0. Sur la figure 1.4, est représentée l'évolution du ratio  $R_i/R_{V_i}$  pour chaque grain de chaque coupe en fonction de son rayon normalisé  $R_i/\langle R \rangle$ . Etant donnée la très forte dispersion des données, notamment pour les grains apparaissant comme petits sur la coupe ( $R_i/\langle R \rangle$  faible), on peut conclure que  $R_i$  n'est que rarement représentatif de  $R_{V_i}$ . En effet, un grain ayant un volume  $V_i$  important qui est coupé sur une de ses extrémités ne présente qu'une très faible surface d'interception  $A_i$ . On peut néanmoins remarquer que les grains présentant une large surface d'interception sont bien plus représentatifs de leur volume que les petits. Ainsi, pour chaque classe de taille ( $q \times 0.1 < R_i/\langle R \rangle \leq (q + 1) \times 0.1$ ) il est possible d'estimer la dispersion de  $R_i/R_{V_i}$ . Sur la figure 1.4 a été ajoutée la courbe pour laquelle 95% (ligne continue) des mesures effectuées dans la classe de taille ont un ratio  $R_i/R_{V_i}$  supérieur à la valeur délimitée par la courbe. Il apparaît que si le rayon d'un grain est supérieur à 3 fois  $\langle R \rangle$ , on a 95% de chance que l'erreur faite sur l'estimation du volume soit au maximum de l'ordre de 30%. Si cette estimation peut sembler relativement satisfaisante, cette erreur augmente rapidement si bien que pour un grain ayant un rayon  $R_i = \langle R \rangle$ ,

on a 95% de chance que cette erreur soit de 50 %. Parler de l'aire d'un grain n'a donc que peu de sens

Si la surface d'interception, et donc  $R_i$ , ne sont que faiblement représentatifs de  $\mathcal{V}_i$ , qu'en est-il des valeurs moyennes? D'autre part, s'il est évident que cette méthode est plus précise que celle des *50 plus gros grains* (pas de biais dû aux petits grains), est-elle plus précise que le *linear intercept*? A l'aide de la simulation 3D décrite précédemment nous pouvons apporter une réponse à ces questions. A partir des 301 coupes effectuées dans le volume, nous pouvons comparer le rayon volumique moyen  $\langle R_V \rangle$  à  $\langle R \rangle$  et à la longueur d'interception moyenne  $\langle L \rangle$ . Sur la figure 1.5 est présenté le diagramme de corrélation entre  $\langle R \rangle$  ou  $\langle L \rangle$  et  $\langle R_V \rangle$ . Il apparaît que la relation est linéaire entre  $\langle R_V \rangle$  et  $\langle R \rangle$  ou  $\langle L \rangle$  :  $\langle R \rangle = 0.65 \times \langle R_V \rangle + 3.34$  et  $\langle L \rangle = 0.55 \times \langle R_V \rangle + 8.67$ . Néanmoins, le coefficient de corrélation est bien meilleur si l'on mesure  $\langle R \rangle$  ( $r = 0.79$ ) que pour la mesure de  $\langle L \rangle$  ( $r = 0.46$ ). Ainsi, la méthode du *linear intercept* est bien plus sensible à l'effet de coupe inhérente à ce type de mesure que ne l'est la mesure du rayon moyen  $\langle R \rangle$ . Il apparaît donc que la détermination de l'aire de chaque grain est la mesure la plus complète (elle donne une distribution) et l'estimation la plus précise des volumes des grains. Par la suite, nous utiliserons donc essentiellement  $\langle R \rangle$  pour définir une longueur moyenne caractéristique de la microstructure. Néanmoins, pour permettre une comparaison avec les résultats d'autres forages, nous avons placé en annexe 2 l'évolution de l'aire moyenne et celle de l'aire moyenne des 50 plus gros grains à Dôme Concordia.

Ayant établi que la mesure de  $\langle R \rangle$  était la méthode la plus pertinente pour définir une longueur caractérisant au mieux une microstructure 2D issue d'une coupe d'un milieu 3D, penchons nous sur son évolution le long de la carotte de Dôme C. Grâce à l'étude sur la microstructure de Potts 3D décrite précédemment, il est possible de déterminer, pour un même  $\langle R_V \rangle$ , l'écart-type de  $\langle R \rangle$  lié au passage 2D-3D, pour une coupe de  $400 \times 400$  pixels contenant approximativement 200 grains :  $\sigma = 0.02 \times \langle R \rangle$ . Nous allons supposer que cette relation reste vraie pour toutes les valeurs de  $\langle R \rangle$ . Ainsi, nous pouvons estimer quelles sont les variations observées de  $\langle R \rangle$  qui sont effectivement représentatives de celles de  $\langle R_V \rangle$ . Pour chaque point de mesure, nous avons ajouté à la valeur moyenne présentée sur la figure 1.6 une barre d'erreur (ici  $2\sigma$ ) indiquant la variabilité induite par l'effet de coupe.

Avant de commenter les raisons physiques des variations observées (ce qui fera l'objet du chapitre 2) il est intéressant de s'arrêter sur la signification statistique des mesures. En effet il apparaît que  $\langle R \rangle$  évolue considérablement, variant de  $\langle R \rangle = 0.9$  mm à une profondeur de 110 m jusqu'à un maximum de 100 mm à 3175 m (figure 1.6). La taille de l'échantillon de glace étant naturellement finie, d'aussi importantes variations de  $\langle R \rangle$  induisent nécessairement une modification considérable de la population de grains étudiée. La taille de l'échantillon a été ajustée en fonction de la profondeur allant de  $30 \times 20$  mm<sup>2</sup>

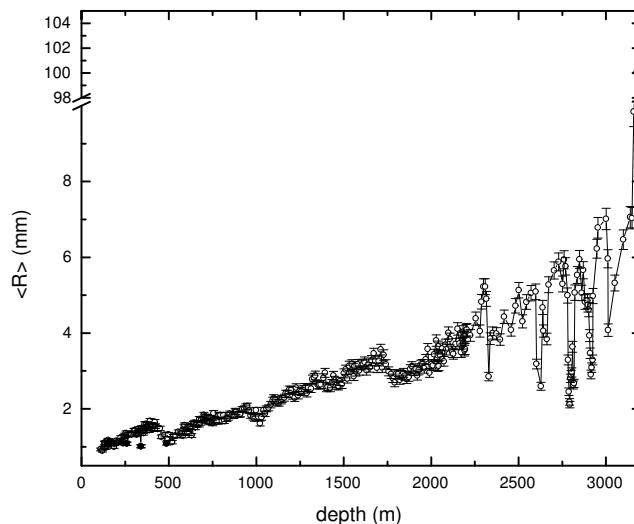


**Fig. 1.5** : Diagramme de corrélation entre  $\langle R \rangle$  (cercles noirs) ou  $\langle L \rangle$  (cercles vides) et  $\langle R_V \rangle$  pour les 301 plans de coupe centraux d'une microstructure de Potts tridimensionnelle de  $400^3$  voxels.

pour les premières centaines de mètres jusqu'à  $110 \times 100 \text{ mm}^2$  à 3175 m (voir figure 1.1). Cette dernière mesure ayant été effectuée sur une lame mince passant par le centre de la carotte, la surface d'étude est maximale. Néanmoins, la population varie entre 559 grains à 339.5 m et 1 grain à 3175 m. Quelles sont les implications de ces modifications de population sur l'estimation de  $\langle R \rangle$  ? En d'autres termes, aux incertitudes liées à l'effet de coupe précédemment déterminées, quelles sont les incertitudes induites par les variations du nombre de grains  $N_g$  qui s'y ajoutent.

#### 1.4.2 Influence du nombre de grains sur l'estimation du rayon moyen

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section 1.3.1, *Anderson et al.* [1989] ont montré qu'une microstructure obtenue à partir d'un modèle de Potts 2D reproduisait les caractéristiques d'une microstructure déterminée par la coupe d'un polycristal 3D sous influence de la croissance normale. Cela en fait un outil particulièrement adapté pour étudier l'influence du nombre de grains sur l'estimation de  $\langle R \rangle$ . Pour ce faire, nous avons simulé 200 microstructures de Potts 2D d'une taille de  $1000^2$  pixels comportant entre 622 et 1808 grains. Nous considérons que ces microstructures possèdent suffisamment de grains pour que leur distribution soit complètement représentée. Leur rayon moyen est alors utilisé comme référence et sera noté  $\langle R_{ref} \rangle$ . Pour chacune de ces microstruc-

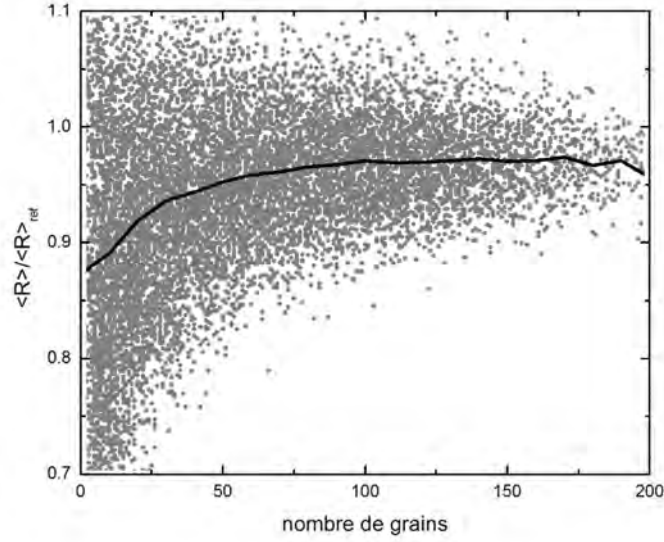


**Fig. 1.6 :** Evolution du rayon moyen des grains  $\langle R \rangle$  ainsi que les barres d'incertitudes liées à l'effet de coupe (ici  $2\sigma$ ). Noter la rupture de l'axe vertical.

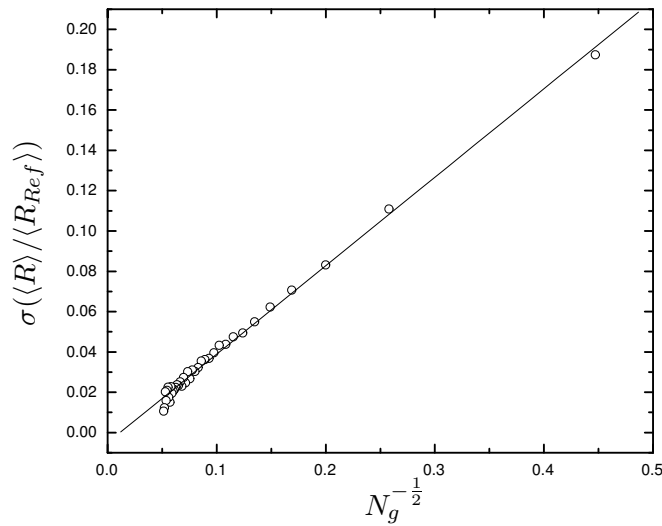
tures de référence, 4 sous-parties indépendantes de  $X$  pixels de côté sont aléatoirement sélectionnées ( $X$  variant de 120 à 500 pixels par pas de 20). Ainsi, pour chaque microstructure de référence, nous obtenons 80 microstructures sous-échantillonnées, couvrant un nombre de grains allant de 3 à 200. On notera que cette variation du  $N_g$  est du même ordre que celle que nous obtenons expérimentalement le long de la carotte de Dôme Concordia (de 1 à 559). Pour chacune des microstructures sous-échantillonnées nous calculons le rayon moyen  $\langle R \rangle$  et le comparons à  $\langle R_{ref} \rangle$  (voir figure 1.7).

Tout d'abord, il apparaît que plus le nombre de grains est faible, plus  $\langle R \rangle$  est inférieur à  $\langle R_{ref} \rangle$ . En effet, moins la microstructure contient de grains, plus les gros grains sont écartés du calcul de  $\langle R \rangle$ . Ceci est particulièrement clair dans le cas extrême, où la partie de la microstructure examinée a une surface inférieure à la section des plus gros grains :  $\langle R \rangle$  est nécessairement sous-estimé. Par conséquent, si l'on réexamine les mesures effectuées le long de la carotte de Dôme Concordia, les zones à plus gros grains sont certainement sous-estimées (notamment dans la partie profonde de la carotte, où le nombre de grains devient critique). Ainsi les brusques variations observées sont certainement plus importantes que ne le décrivent les mesures de  $\langle R \rangle$  (figure 1.6).

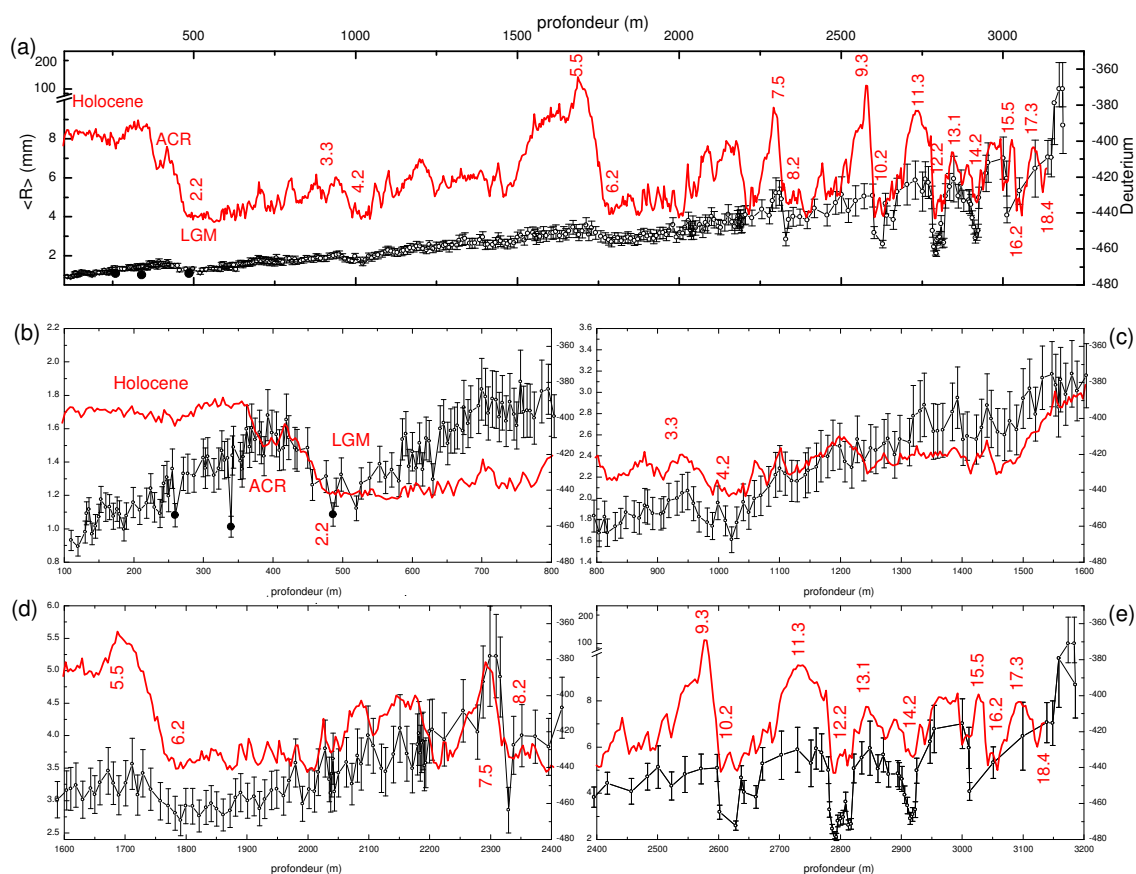
D'autre part, la variabilité de  $\langle R \rangle$  est plus importante lorsque  $N_g$  est faible. Cette observation, bien qu'évidente, va nous permettre de déterminer l'écart-type dans les mesures de  $\langle R \rangle$  en fonction du nombre de grains (figure 1.8). Il s'avère que  $\langle R \rangle / \langle R_{ref} \rangle$



**Fig. 1.7** : Evolution de  $\langle R \rangle / \langle R_{ref} \rangle$  en fonction du nombre de grains. La ligne continue correspond à l'évolution de la moyenne de  $\langle R \rangle / \langle R_{ref} \rangle$  sur l'ensemble des microstructures d'une même classe de nombre de grains (10).



**Fig. 1.8** : Evolution de l'écart-type de  $\langle R \rangle$  sur  $\langle R_{ref} \rangle$  en fonction de l'inverse au carré du nombre de grains.



**Fig. 1.9** : Evolution du rayon moyen des grains ainsi que des barres d'erreurs (ici  $2\sigma$ ) en fonction de la profondeur. Les cercles pleins correspondent à des événements volcaniques avec dépôt de cendre. Les barres d'erreurs prennent en compte les imprécisions de la mesure liées à l'effet de coupe (voir section 1.4.1) ainsi que celles induites par les variations du nombre de grains (voir section 1.4.2). L'évolution du  $\delta D$  est également présentée en trait rouge (axe des ordonnées à droite), certains stades isotopiques marins sont précisés. Le profil complet (de 100 à 3200 m) est présenté en (a). Les profils détaillés couvrent les zones de profondeur suivantes : de 100 à 800 m (b), de 800 à 1600 m (c), de 1600 à 2400 m en (d) et de 2400 à 3180 m en (e). Noter la rupture de l'axe des ordonnées présentant les valeurs de  $\langle R \rangle$  en (a) et (e).

vérifie le théorème centrale limite (figure 1.8). On peut aisément définir l'écart-type en fonction du nombre de grains :  $\sigma(\langle R \rangle / \langle R_{Ref} \rangle) = 0.44 \times N_g^{-\frac{1}{2}}$ . Dans le cas des mesures effectuées à Dôme C, nous ne connaissons pas  $\langle R_{ref} \rangle$ . Nous supposons :

$$\sigma(\langle R \rangle) = \sigma(\langle R \rangle / \langle R_{Ref} \rangle) \times \langle R_{Ref} \rangle \approx \sigma(\langle R \rangle / \langle R_{Ref} \rangle) \times \langle R \rangle$$

On obtient donc :  $\sigma(\langle R \rangle) = 0.44 \times N_g^{-\frac{1}{2}} \times \langle R \rangle$ . Sur la figure 1.6 est présentée l'évolution de  $\langle R \rangle$  avec la profondeur, ainsi que les barres d'incertitudes liées à l'effet de coupe. Il est maintenant possible d'y ajouter les incertitudes liées au nombre de grains présents pour chaque échantillon (figure 1.9)

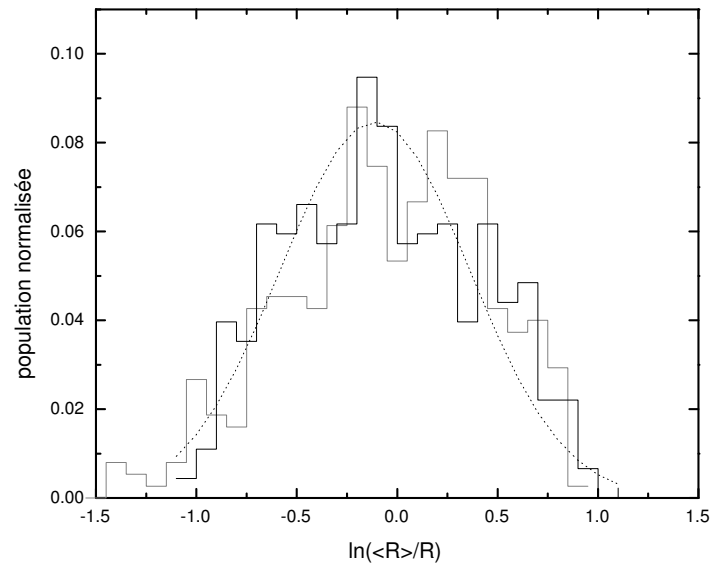
## 1.5 Effet de la coupe et de la population sur les autres paramètres mesurés

Comme nous l'avons mentionné, l'automatisation des mesures de microstructures permet d'accéder à des paramètres qui jusqu'alors n'étaient que difficilement mesurables. Nous verrons par la suite (chapitre 2) que les paramètres de la distribution de taille ainsi que l'écart-type des angles aux points triples peuvent nous apporter des informations pertinentes quant au processus affectant la croissance normale des grains. Au même titre que  $\langle R \rangle$ , il convient d'examiner quels peuvent être les effets inhérents à nos mesures (effet de coupe et de la population) sur ces paramètres.

### 1.5.1 Paramètres de la distribution de taille

Lorsque la croissance normale dirige l'évolution de la microstructure, la distribution de taille normalisée ( $R/\langle R \rangle$ ) reste inchangée et est correctement décrite par une distribution lognormale [Humphreys and Hatherly, 1996; Ralph, 1990]. Si cette dernière observation n'a pas d'explication théorique, elle reste néanmoins pertinente par sa simplicité, deux paramètres aisément mesurables (moyenne et écart-type) étant suffisants à sa description. Un exemple de cet accord entre distribution mesurée et distribution lognormale est présenté sur la figure 1.10, le coefficient de corrélation étant 0.88. Par la suite, lorsque nous examinerons l'évolution de la distribution, nous nous concentrerons sur l'évolution de la moyenne du logarithme du rayon normalisé  $\langle \ln \left( \frac{R}{\langle R \rangle} \right) \rangle$  et sur son écart-type  $\sigma_D = \sigma \left( \ln \left( \frac{R}{\langle R \rangle} \right) \right)$ .

Sur la figure 1.10 nous avons ajouté la distribution obtenue à partir d'un modèle de Potts présentant une population (375 grains) et un  $\langle R \rangle$  (21.3 pixels) comparable à la microstructure présente sur la même figure (respectivement 454 grains de  $\langle R \rangle = 21.6$  pixels). Les paramètres de la distribution de taille de la microstructure prélevée à 110.055



**Fig. 1.10 :** *Distribution normalisée du logarithme du rayon normalisé des grains ( $R/\langle R \rangle$ ) pour la microstructure prélevée à 110.055 (trait noir). La distribution lognormale dont les paramètres ont été mesurés sur la microstructure présentée a été ajoutée (pointillés noirs). Est également représentée (trait gris) la distribution obtenue à partir d'un modèle de Potts 2D présentant une population (375 grains) et un  $\langle R \rangle$  (21.3 pixels) comparable à la microstructure présentée (respectivement 454 grains avec  $\langle R \rangle = 21.6$  pixels)*



m valent  $\langle \rangle_D = -0.11$  (respectivement  $-0.13$  pour la microstructure de Potts) et  $\sigma_D = 0.47$  (respectivement  $0.55$ ). Quant au coefficient de corrélation entre la distribution de taille de la microstructure naturelle et celle simulée par le modèle de Potts, il vaut  $0.93$ . Cette bonne correspondance entre les sorties d'un modèle de Potts et une microstructure naturelle, confirme les résultats présentés par *Anderson et al.* [1989]. L'utilisation d'un modèle de Potts pour examiner les effets de coupe et de population sur la distribution de taille se trouve donc tout à fait justifiée.

Nous avons mené le même type d'étude que celles décrites dans les sections 1.4.1 et 1.4.2. Il est ainsi possible d'estimer l'écart-type sur la mesure de  $\langle \rangle_D$  et de  $\sigma_D$ , celui-ci correspondant à la somme des erreurs imputables à l'effet de coupe et à l'effet de la population.

$$\sigma(\langle \rangle_D) = \left( 0.06 + 1.83 \times N_g^{-\frac{1}{2}} \right) \times |\langle \rangle_D|$$

$$\sigma(\sigma_D) = \left( 0.04 + 0.95 \times N_g^{-\frac{1}{2}} \right) \times \sigma_D$$

L'évolution de  $\langle \rangle_D$  et de  $\sigma_D$  est présentée sur la figure 1.11.

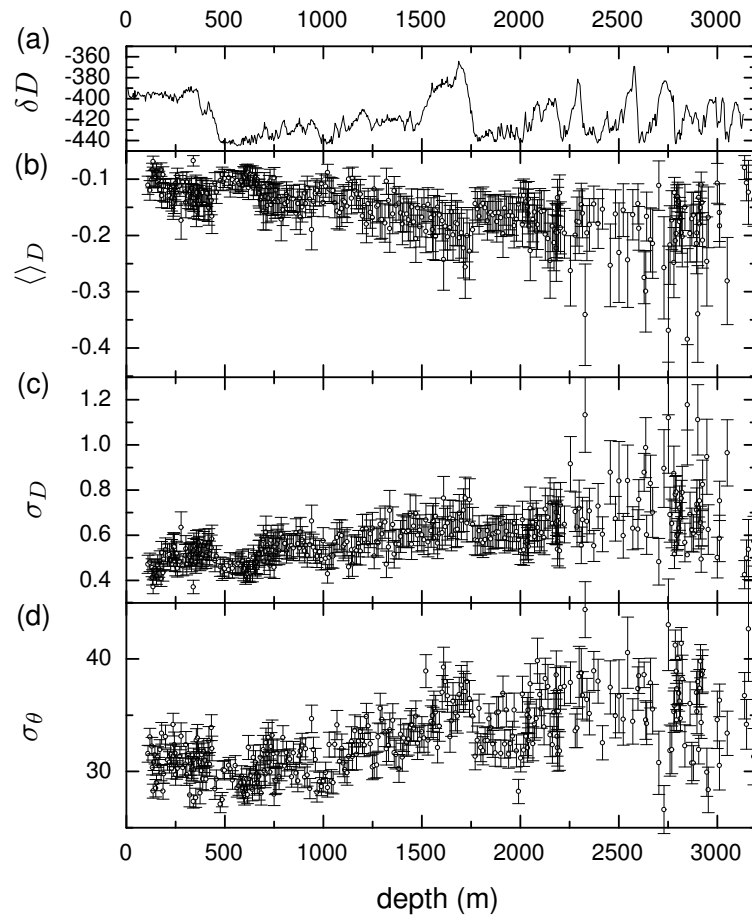
Bien que les erreurs soient nettement plus importantes que dans le cas de  $\langle R \rangle$  (figure 1.9), de grandes variations synchrones avec les transitions Glaciaire-Interglaciaire restent significativement observables jusqu'à  $1750$  m. En dessous, le nombre de grains diminuant avec la profondeur, l'incertitude augmente. Les variations observables sont alors du même ordre de grandeur que les incertitudes, rendant ces paramètres difficilement exploitables pour la partie la plus profonde de la carotte. Les raisons physiques pouvant expliquer le caractère synchrone des variations de  $\langle \rangle_D$  et de  $\sigma_D$  avec les transitions climatiques seront détaillées dans le chapitre 2.

### 1.5.2 Ecart-type de l'angle au point triple

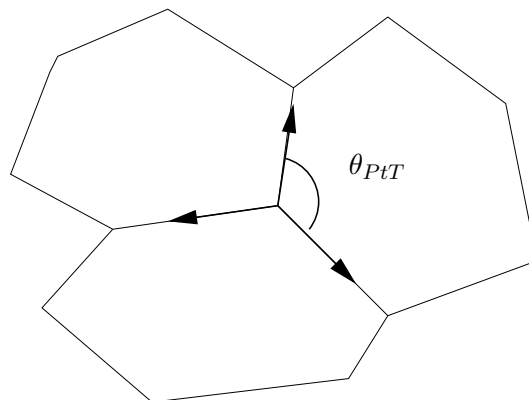
La distribution de l'angle au point triple  $\theta_{PtT}$  peut également fournir des informations sur les mécanismes qui influencent la microstructure. Ultérieurement, nous examinerons l'évolution de l'écart-type de cette distribution :  $\sigma_\theta$ . Le point triple ne pouvant être défini dans le cas tri-dimensionnel, nous n'examinons que l'effet de la population sur l'estimation de  $\sigma_\theta$ . Nous utilisons encore la même méthode que celle exposée dans la section 1.4.2, donnant un écart-type :

$$\sigma(\sigma_\theta) = 0.50 \times N_g^{-\frac{1}{2}} \times \sigma_\theta$$

L'évolution de  $\sigma_\theta$  avec la profondeur est présentée sur la figure 1.11. Comme les paramètres présentés précédemment ( $\langle R \rangle$ ,  $\langle \rangle_D$  et  $\sigma_D$ ),  $\sigma_\theta$  présente des variations en phase



**Fig. 1.11** : Evolution du  $\delta D$  en fonction de la profondeur (a). Evolution de  $\langle D \rangle$  (b), de  $\sigma_D$  (c) et  $\sigma_\theta$  (d) avec leurs barres d'incertitudes respectives (ici  $1\sigma$ ).



**Fig. 1.12**: Schéma précisant la définition de l'angle au point triple  $\theta$

avec les transitions Glaciaire-Interglaciaire. On peut également observer une augmentation significative de  $\sigma_\theta$  entre 800 et 1500 m. L'interprétation de cette dernière observation sera exposée dans le chapitre 2, section 2.5.6.

## 1.6 Conclusion

Parmi les différentes techniques utilisées jusqu'alors pour déterminer une taille caractéristique des microstructures de la glace polaire, on constate que le rayon moyen  $\langle R \rangle$  est la méthode la plus complète et la plus précise disponible à partir de coupes 2D. À l'aide d'un modèle de Potts, nous avons pu estimer la variabilité de la mesure qu'elle soit liée à l'effet de coupe, ou aux modifications de la population de grains. Ainsi, il est maintenant possible d'examiner plus en détail le profil de taille de grain et d'établir quelles sont les variations statistiquement significatives (voir la figure 1.9). Il est tout d'abord évident que  $\langle R \rangle$  augmente avec la profondeur. Cette croissance dite normale est dirigée par la diminution de l'énergie de joints de grain [Duval and Lorius, 1980]. Ensuite, confirmant les études précédemment menées [Duval and Lorius, 1980; Alley et al., 1986a; Petit et al., 1987; Thorsteinsson et al., 1997; Azuma et al., 1999] pour d'autres sites, chaque transition Glaciaire-Interglaciaire est clairement et significativement marquée par une décroissance de  $\langle R \rangle$  (dans le sens des profondeurs croissantes). À noter que l'*Antartic Cold Reversal* (ACR) qui avait été détecté dans l'évolution de l'aire moyenne des grains le long de la carotte de l'ancien Dôme C (à une profondeur de 400 m), n'apparaît pas dans cette étude. La "corrélation" entre  $\langle R \rangle$  et les variations isotopiques du deutérium  $\delta D$  est clairement visible, jusqu'à la dernière mesure de  $\delta D$  effectuée à 3139 m [EPICA Community members, 2004] (voir annexe). À noter qu'une autre transition est détectable dans l'évolution de  $\langle R \rangle$  à une profondeur de 3185 m. Bien que l'effet de la population sur le calcul de la valeur moyenne soit dramatique (1 seul grain pour l'échantillon à 3184.055 m), cette transition reste significative. Cela tend à confirmer les pronostics du modèle de datation prédisant une transition supplémentaire dans la partie de la carotte extraite, mais pour laquelle les mesures des rapports isotopiques n'ont pas encore été réalisées (de 3139 à 3190 m). Cela laisse présager que la glace à 3190 m est âgée de  $807 \pm 10$  milliers d'années [EPICA Community members, 2004]. Le processus de croissance normale, ainsi que le lien entre climat et taille de grain sont examinés plus en détail dans le chapitre 2 et les processus affectant  $\langle R \rangle$  sont modélisés dans le chapitre 3. À noter que chaque mesure effectuée sur une couche de cendre (cercles pleins de la figure 1.9b) donne un rayon moyen systématiquement et significativement plus faible que les mesures effectuées sur les couches voisines. Ces cas particuliers sont également discutés dans le chapitre 2

## Chapitre 2

# Effet des impuretés sur la croissance cristalline : mécanismes et observations

Effect of impurities on grain growth in cold ice sheet: mechanisms and observations

G. Durand, J. Weiss, V. Lipenkov, B. Delmonte, G. Krinner, J. M. Barnola, R. Röthlisberger and M. Bigler.

Submitted to the Journal of Geophysical Research.

### 2.1 Abstract

On the basis of a detailed study of the ice microstructure of the EPICA ice core at Dome Concordia, Antarctica, we analyze the effect of impurities (solubles, or insolubles, *i.e.* dust particles) on the grain growth process in cold ice sheets. As a general trend, the average grain size increases with depth: this is the normal grain growth process driven by a reduction of the total grain boundary energy. This global increase is punctuated by several sharp decreases that can be associated with glacial-interglacial climatic transitions. To explain the modifications of the microstructure with climatic changes, we discuss the role of soluble and insoluble (microparticles) impurities on the grain growth process of Antarctic ice, coupled with an analysis of the pinning of grain boundaries by microparticles. For the same particle density, the pinning effect on grain growth strongly depends on the localization of the particles within the ice. If particles were randomly distributed within the grains, even the large dust contents associated with glacial per-

iods would not be large enough to significantly affect grain growth. However, an X-ray tomography of a glacial ice sample reveals that particles are concentrated along grain boundaries. Consequently, their pinning effect is greatly enhanced. Our data indicate that high soluble impurities content does not necessarily imply a slowdown of grain growth kinetics, whereas the pinning of grain boundaries by dust particles located along boundaries explains the modifications of the microstructure (small grain sizes; change in grain size distributions; ..) observed in volcanic ash layers or dusty ice from glacial periods. Moreover, classical mean-field models of grain boundary pinning are in good quantitative agreement with the evolution of grain size along the EPICA ice core. This indicates a major role of dust in the modification of polar ice microstructure, and shows that the average grain size is not a true paleothermometer, but that it is correlated with climatic transitions through the dust content of the ice.

## 2.2 Introduction

Deep drilling within cold ice sheets is an extraordinary tool for paleoclimatic studies. Even though traditionally most of the information on paleoclimate comes from water isotopes and chemical analyses, the study of ice microstructure (grain sizes and grain shapes) is of great interest. Indeed, the microstructure controls many physical properties of the ice [Alley *et al.*, 1986a], the grain size could have an effect on the ice sheet strain rate [Cuffey *et al.*, 2000], and the microstructure can record the past deformation [Durand *et al.*, 2004] or the climatic history.

In the nearly isothermal upper part of cold ice sheets corresponding to Holocene ice, the average grain size increases with depth [Alley *et al.*, 1986a; Gow, 1969]: this is the normal grain growth process driven by a reduction in the total grain boundary energy within the material (see *e.g.* Ralph [1990] or Humphreys and Hatherly [1996] for a general introduction on grain growth in polycrystalline materials). However, Duval and Lorius [1980] observed a sharp decrease of the average grain size associated to the climatic transition Holocene-Last Glacial Maximum (LGM) along the first Dome C ice core. Since then, several explanations have been proposed to explain this correlation between grain size and climate, including drag on grain boundary migration by soluble impurities [Alley and Woods, 1996], pinning by (insoluble) microparticles [Fisher and Koerner, 1986; Jun *et al.*, 1998], or an effect of surface temperature conditions at the time of deposition [Petit *et al.*, 1987]. However, because many parameters, including isotopic record, conductivity, concentrations of different soluble impurities or of dust particles, together exhibit abrupt changes at climatic transitions, it seems difficult to determine the correct mechanism only on the basis of correlations between the average grain size and these parameters.

During the last 30 years, most of the studies on polar ice microstructure focussed on the evolution of the average grain size with depth, and so age. This average grain size was generally determined by manual counting on 2D thin sections of ice, a tedious and time consuming process. Today, image analysis allows an automatic extraction of the microstructure (the grain boundaries, noted GB in what follows) from 2D thin sections [Gay and Weiss, 1999]. This improves the accuracy of the estimation of the average grain size (better statistics), and allows the determination of other microstructural characteristics such as grain size distributions, grain shape anisotropy [Arnaud *et al.*, 2000], or even the strain tensor recorded by the microstructure [Durand *et al.*, 2004]. In this paper, we analyse the grain growth process in cold ice sheets and the effect of impurities (solubles and insolubles) in the light of such detailed studies of the microstructure. Other recrystallization processes take place in polar ice, such as rotation and migration recrystallization [De La Chapelle *et al.*, 1998]. Induced by deformation, these mechanisms do not significantly affect the ice microstructure in shallow ice. Migration recrystallization, which results from the rapid migration of GB between dislocation-free nuclei and deformed grains, occurs only at temperatures above  $-10^{\circ}\text{C}$  [Duval and Castelnau, 1995] corresponding to depths below 2925 m for the EPICA Dome Concordia ice core analyzed here, *i.e.* much below the explored depth range (100 – 2200 m). Rotation recrystallization is characterized by basal dislocations that group together in walls perpendicular to slip planes to form sub-boundaries. In the end, this process leads to the division of old grains into smaller grains, *i.e.* to decrease the average grain size. In the Byrd ice core of Antarctica (respectively in the GRIP ice core of Greenland), this process is strong enough to balance grain growth from the depth of 400 m [Alley *et al.*, 1995] (respectively from the depth of 650 m [Thorsteinsson *et al.*, 1997]). On the other hand, the average grain size increases at least down to 2500 m along the Vostok ice core (Antarctica), showing that rotation recrystallization is unable to balance grain growth down to this depth [Duval and Castelnau, 1995]. As shown in this paper, the same result is observed for the EPICA ice core.

This work is based mainly on an analysis of the EPICA ice core at Dome Concordia, Antarctica. The paper is organized as follows: in section 2.3, we recall the classical models of grain growth in polycrystalline materials as well as the effects of impurities that are essential for the forthcoming discussion; section 2.4 presents the data available from the EPICA ice core (microstructure, dust content, ion concentrations, bubbles and clathrates evolution) as well as an analysis of the localization of dust particles within the ice from X-ray tomography; section 2.5 analyses the correlation between grain sizes and other parameters and discusses the different mechanisms which could explain the grain size profile; section 2.6 concludes. In the chapter 3, we present a Lagrangian model of grain size evolution within cold ice sheets that takes into account well established grain

growth processes (recalled in section 2.3), the dust and bubble/clathrate content of the ice and their role on grain growth, the rotation recrystallization process, as well as a possible unpinning of dust particles from grain boundaries.

## 2.3 Grain growth in polycrystalline materials

### 2.3.1 Growth kinetics without impurities

The driving force for grain growth in polycrystalline materials is a reduction in the total grain boundary energy within the material. To derive growth kinetics, *Burke and Turnbull* [1952] ignored the environment of a grain, *i.e.* the structural and topological constraints within an assembly of grains, and assumed the boundary is part of a sphere. They obtained the following expression for the grain boundary velocity  $v$ :

$$(2.1) \quad v = \mu \frac{\gamma}{R}$$

where  $\mu$  is the mobility,  $\gamma$  the grain boundary free energy and  $R$  the grain radius. In (2.1),  $\gamma/R$  represents the driving force. Further assuming that  $dR/dt$  is proportional to  $v$ , they deduced the following, so-called parabolic, grain growth kinetics:

$$(2.2) \quad R^2 - R_0^2 = 2Kt$$

where  $R_0$  is the initial grain size and  $K$  is an Arrhenius temperature dependent constant.

One of the shortcoming of the *Burke and Turnbull* [1952] analysis was to ignore the topological space-filling requirements within an assembly of grains. As a consequence of these requirements, large grains grow at small grains expense. The simplest way to model these requirements is a mean field approach that considers an isolated grain embedded in an environment representing the average effect of the whole array of grains. Following the observed difference between grain growth kinetics of small and large grains, *Hillert* [1965] proposed the following expression for the velocity of a grain boundary of radius  $R$ :

$$(2.3) \quad v = \mu\gamma \left( \frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R} \right)$$

where  $\langle \rangle$  stands for the average. Equation 2.3 means that the grain will grow if

$R > \langle R \rangle$  but will shrink if  $R < \langle R \rangle$ , and predicts a parabolic growth kinetics (equation 2.2). Other mean field theories of grain growth have been proposed in the literature (see *e.g.* *Humphreys and Hatherly* [1996]), most of them predicting parabolic growth kinetics as well.

The exponent 2 in equation 2.2 is a lower bound derived from mean field approximations. Most of the experimental data in different materials are better described by

$$(2.4) \quad \langle R \rangle^m - \langle R_0 \rangle^m = 2K't$$

with  $m$  lying between 2 and 5 [*Higgins*, 1974; *Ralph*, 1990].  $\langle R_0 \rangle$  is the average grain size at time  $t = 0$ . On the other hand, numerical models of grain growth based on Monte Carlo simulations [*Anderson et al.*, 1989] or on vertex dynamics [*Weygand et al.*, 1998] give values of  $m$  very close to the lower bound 2. Therefore, departure from  $m = 2$  is thought to result from solute drag [*Fan et al.*, 1999], interactions with microparticles, the effect of texture, or a non steady-state regime [*Ralph*, 1990].

### 2.3.2 Grain size distributions

In the regime of normal grain growth, the distribution of normalized grain sizes  $R/\langle R \rangle$  remains unchanged, unimodal, and is generally well fitted by a log-normal distribution [*Humphreys and Hatherly*, 1996; *Ralph*, 1990]. Note however that this log-normal fit did not receive so far theoretical support. As a matter of fact, *Hillert* [1965] deduced from his mean-field approach an unimodal distribution slightly different from a log-normal. If one starts from a distribution with a different shape (at  $t = 0$ ), a transient regime is observed with an evolving distribution [*Weygand*, 1998]. Stricto-sensu, normal grain growth only refers to the steady state. Whereas solute drag does not modify the shape of the distribution, microparticles do (see below).

### 2.3.3 Effect of impurities

Grain growth can be affected by different kinds of impurities including solutes, insoluble microparticles, or porosities (bubbles in polar ice).

#### 2.3.3.1 Solutes.

In a low velocity/low driving force regime relevant for polar ice [*Alley et al.*, 1986a], solutes are dragged by the moving boundaries. This drag of impurities reduces the grain boundary mobility  $\mu$ . The classical model of this effect, developed independently by



*Cahn* [1962] and *Lücke and Detert* [1957] (see also *Lücke and Stüwe* [1971]) is of the form:

$$(2.5) \quad \mu(c) = \frac{\mu_i}{1 + \mu_i \lambda c}$$

where  $c$  is the impurity concentration,  $\mu_i$  the intrinsic mobility of the boundary and  $\lambda$  a constant. This classical model does not predict any modification of the exponent  $m$  in the grain growth equation. However, recent 2D numerical simulations [*Fan et al.*, 1999] suggest that solute drag may significantly increase  $m$  when the solute diffusivity in the lattice is small compared to the intrinsic boundary mobility. In any case, solute drag does not modify the normalized grain size distribution [*Fan et al.*, 1999]. Indeed, a reduction of mobility would apply equally to all grain boundaries. In this situation, although the global kinetics would be slowed down, the behavior of one grain relative to others would remain unchanged, and so would the normalized distribution of grain sizes.

### 2.3.3.2 Second phase particles.

Large (relatively to solute atoms) second phase particles, such as dust particles in polar ice, cannot be dragged by a moving boundary. Rather, they pin these boundaries. The role of pinning on the grain growth process depends on the location of particles (see below), as well as on the ratio between the average grain size and the mean distance between particles. For small grain sizes compared to large inter-particle distances, most of the boundaries “do not feel” the particles and so the global growth process is unchanged. For small inter-particle distances, most of the boundaries are pinned and the growth process is completely stopped. A transient behavior is found in between [*Humphreys and Hatherly*, 1996; *Weygand et al.*, 1998].

Zener (cited by *Smith* [1948]) was the first to model this pinning effect. The interaction between a boundary of free energy  $\gamma$  and a spherical particle of radius  $r$  leads to the following restraining force  $F_Z$ :

$$(2.6) \quad F_Z = \pi \gamma r$$

Averaging the effect of  $N$  particles per unit volume by a mean-field approximation gives an expression for the (average) pinning pressure  $P_Z$  exerted by the particles on unit area of boundary, assuming that all the particles have the same radius  $r$  [*Humphreys and Hatherly*, 1996].  $P_Z$  depends on the particle distribution within the matter. It is larger when particles are concentrated along the boundaries or at grain vertices rather

	Particles distributed randomly	Particles along grain boundaries	Particles at grain vertices
$P_{Z_x}$	$2\pi\gamma r_x^2 N_x$	$\pi\gamma r_x R N_x / 3$	$\pi\gamma r_x R N_x$
$R_{Z_x}$	$\frac{\alpha}{2\pi r_x^2 N_x}$	$\left(\frac{3\alpha}{\pi r_x N_x}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{\alpha}{\pi r_x N_x}\right)^{\frac{1}{2}}$

**Tab. 2.1** : *Pinning of grain boundaries by microparticles.  $P_{Z_x}$  is the pinning pressure exerted by an object  $x$  (dust particle, bubble or clathrate with the respective index  $d, b, c$ ) and  $R_{Z_x}$  the induced limiting grain size.*

than distributed randomly within the volume, as the boundaries “feel” a larger particle density. As shown below, this point is essential in the case of polar ice. Corresponding expressions for  $P_Z$  are given in table 2.1. This pinning pressure works against the driving force for grain boundary motion  $P = \alpha\gamma/R$ .  $\alpha$  is a geometrical constant which depends on the model considered ( $0.25 < \alpha \leq 1$ ). In the limiting case  $P = P_Z$ , the growth process is stopped and Zener [Smith, 1948] deduced a corresponding limiting (maximum) grain size  $R_Z$  whose expressions are given on table 2.1. Zener originally set  $\alpha = 1$ , but more recent models and observations argue for lower values between 0.25 and 0.5 [Humphreys and Hatherly, 1996]. During the transient stage when  $\langle R \rangle$  increases towards  $R_Z$ , the growth rate  $dR/dt$ , driven by  $P - P_Z$ , decreases towards zero. This may be (incorrectly) interpreted as an (apparent) increase of the exponent  $m$  in the growth kinetics (equation (2.4)) compared to the lower bound  $m = 2$ .

In the presence of pinning, equation 2.3 can be modified as [Hillert, 1965]:

$$(2.7) \quad v = \mu\gamma \left( \frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R_Z} \right)$$

Grains in the size range  $(1/\langle R \rangle + 1/R_Z) < 1/R < (1/\langle R \rangle - 1/R_Z)$  neither shrink nor growth. Grains larger or smaller than this will respectively grow or shrink but at a reduced rate. Therefore, unlike the drag of solutes, pinning does not reduce the mobility  $\mu$ , but rather modifies not uniformly the driving force for boundary migration. Consequently, normalized  $(R/\langle R \rangle)$  grain size distributions are modified by pinning [Riege et al., 1998]. Analytical models [Abbruzzese and Lucke, 1992], 2D [Weygand, 1998] as well as 3D [Song et al., 2000] numerical simulations of Zener pinning, and some experimental evidence [Tweed et al., 1982] argue for narrower normalized distributions (*i.e.* smaller standard deviation) for pinned microstructures, whereas Riege et al. [1998] reported a shift of the mean for a 2D simulation.

Under some circumstances, GB might unpin from particles or pores. This thermally

activated process has been explored by *Gore et al.* [1989] in case of metals. The rate of unpinning strongly decreases with increasing particle size. In metallurgy, where the involved time scales are of the order of hours, unpinning is significant for very small particles of few tens of nm or less [*Gore et al.*, 1989]. The dust particles trapped within polar ice are much larger ( $\sim \mu\text{m}$ , see below), but the involved time scales are much larger too (hundred thousands of years). In the present paper, unpinning is not taken into account. This problem will be discussed in more details in the chapter 3, especially for the deep, old ice.

### 2.3.3.3 Bubbles.

The effect of pores (gas bubbles in polar ice) on grain growth can be considered as being intermediate between solute drag and particles pinning. Bubbles exert a pinning effect on grain boundaries in a similar manner to second-phase particles [*Alley et al.*, 1986a; *Humphreys and Hatherly*, 1996]. The mechanisms and relations summarized in the previous section are therefore relevant. However, once the average grain size has reached the limiting grain size set by the bubbles, grain boundaries can drag the bubbles in a low velocity regime, therefore allowing further (slow) grain growth. In this case, the boundaries mobility is dictated by the bubble mobility. This bubble mobility depends on the diffusion mechanism allowing transport of matter across the bubble, which can be either vapor diffusion, surface diffusion, or lattice diffusion [*Nichols*, 1966]. As shown below and already discussed by *Alley et al.* [1986a], in the shallow part of cold ice sheets where bubbles are still present, their associated limiting grain size is much larger than the average grain size, therefore excluding the relevance of this low velocity regime. Such analysis led *Alley et al.* [1986b] to conclude that, for the Byrd ice core, the bubbles slow the grain growth in shallow ice by about 10%.

## 2.4 Available records for microstructure and impurities

A large part of the present work is based on data recorded along the EPICA ice core at Dome Concordia, Antarctica ( $75^\circ 06' \text{ S}$ ,  $123^\circ 20' \text{ E}$ , elevation 3233 m a.s.l.). This coring program reached the depth of 3201.65 m during the 2002 – 03 field season. Here we present an analysis of the microstructure from 100 m (firn-ice transition) to 2200 m. The Dome Concordia ice core provides a unique opportunity for a study of grain growth within cold ice sheets (as well as other recrystallization phenomena), as detailed records of the microstructure, of the dust content and of the chemistry are available.

As grain growth is a time dependent process, the different records analyzed below have been plotted against the depth as well as the age of the layer. We used the official

dating model for the depth-age correspondence [EPICA Community members, 2004]. This model was also used in the chapter 3 to track the sinking of an ice layer along its history.

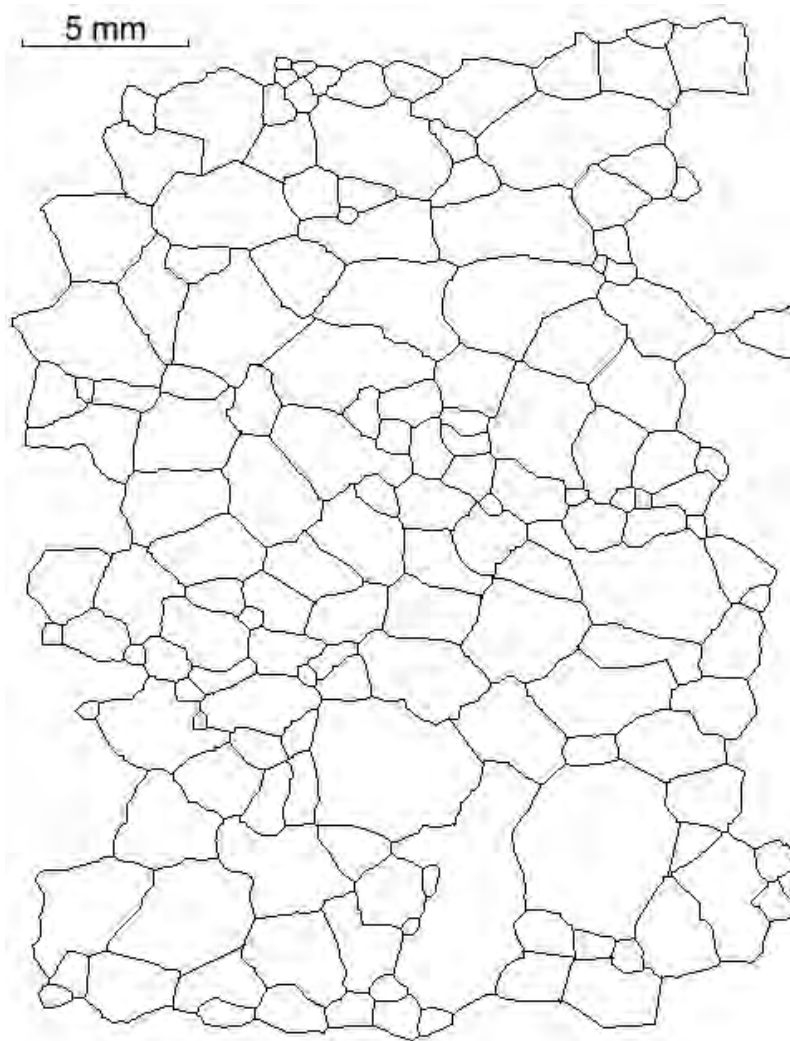
### 2.4.1 Microstructure

Vertical thin sections of ice were prepared in the field along the EPICA core between 100 m (which corresponds roughly to the close-off depth) and 2200 m, then digitized and analyzed using an image analysis processing described in *Gay and Weiss* [1999] in order to extract the microstructure in 2D. An example of extracted microstructure is shown on figure 2.1. At least, one section has been digitized every 10 m of the core. Around each climatic transition, which are associated with a change in the mean grain size, we increased the sampling rate to one section every 5 m or more. In addition, thin sections were prepared and digitized at depths corresponding to special events such as a dust layer or a DEP (DiElectric Profiling) peak [Wolff *et al.*, 1999]. Because we used the same image resolution everywhere (1 pixel =  $50\mu\text{m}$ ) and because the mean grain size is generally increasing with depth, we adjusted the image size individually between  $30 \times 20 \text{ mm}^2$  and  $40 \times 60 \text{ mm}^2$  in order to always sample a statistically significant grain population, *i.e.* more than 100 grains.

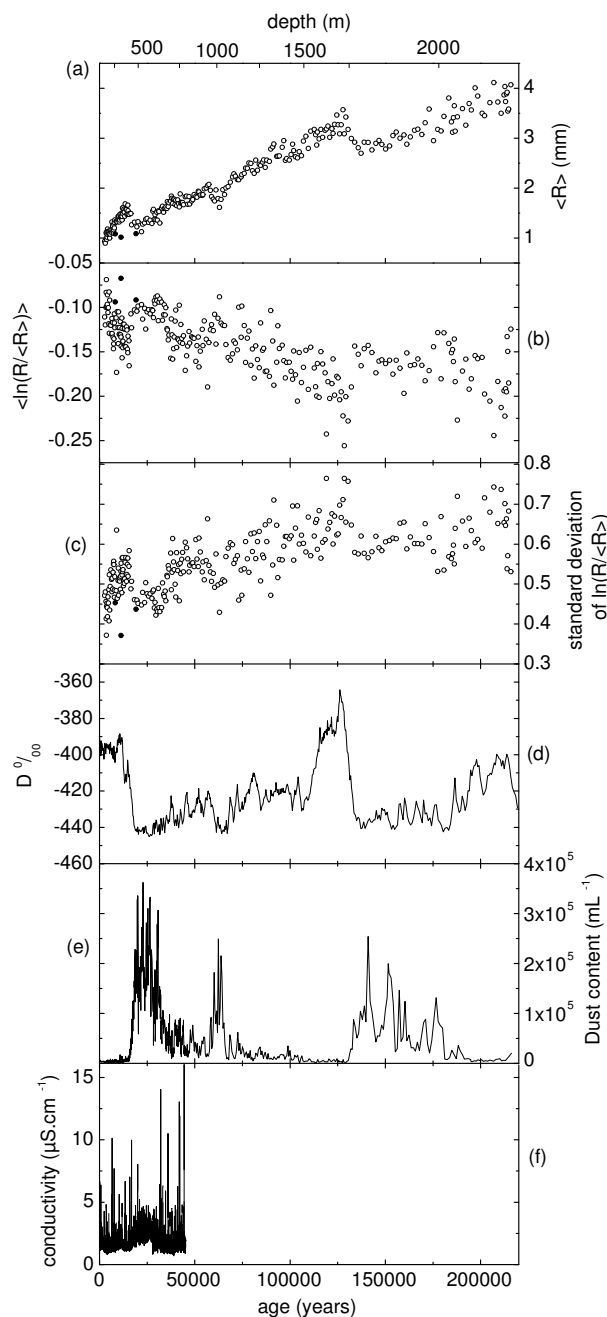
The average grain size (or grain radius)  $\langle R \rangle$  was calculated over the entire population of grains of a section by the arithmetic average of the square root of the grain area,  $\langle A^{\frac{1}{2}} \rangle$ . As detailed in *Gay and Weiss* [1999], this definition differs from the methods previously used to determine manually the average grain size on thin sections of polar ice, such as the linear intercept method [Alley and Woods, 1996] or the average size of the 50 largest grains within the section [Gow, 1969]. When estimating a “grain size” within a 3D medium from a 2D section, one should keep in mind stereological difficulties. Ideally, a grain radius should be determined from the cubic root of the grain volume in 3D. This kind of analysis is difficult to perform experimentally. The scarce information available on the relationship between 3D parameters and their estimation from 2D sections comes from 3D numerical simulations of grain growth [Anderson *et al.*, 1989; Weygand *et al.*, 1998]. They show that the estimation of  $\langle R \rangle$  from  $\langle A^{\frac{1}{2}} \rangle$  gives the best 2D estimate of 3D grain growth kinetics, therefore validating the procedure followed in the present work. This discussion has been detailed in *Gay and Weiss* [1999].

All the observed distributions of normalized grain sizes are well fitted by log-normal distributions (see *Arnaud et al.* [2000] for examples within the shallow part of the ice sheet). These distributions are therefore characterized by only two independent parameters, the average and the standard deviation of  $\ln(R/\langle R \rangle)$ .

Figure 2.2 shows the profiles of the average grain size  $\langle R \rangle$  (a), of the two parameters of the distributions (b and c), along with the available deuterium profile [EPICA Commu-



**Fig. 2.1** : *Example of a microstructure extracted from image analysis at a depth of 709 m. The vertical axis of the image corresponds to the true in-situ vertical axis of the core.*



**Fig. 2.2 :** (a) Average grain size profile of the EPICA ice core at Dome Concordia. The black symbols correspond to volcanic ash layers. (b) Normalized grain size distributions: evolution of  $\langle \ln(R/\langle R \rangle) \rangle$  (c) Normalized grain size distributions: evolution of the standard deviation of  $\ln(R/\langle R \rangle)$  (d) Deuterium profile (from EPICA Community members [2004]) (e) Dust content (number of particles; from Delmonte et al. [2004]) (f) Liquid conductivity measured by CFA. The corresponding depth-age relationship is calculated with a dating model (see section 2.4)

nity members, 2004] which is a proxy of local temperature change (d). This figure shows an increase of the average grain size with time, however punctuated by abrupt decreases clearly synchronous with interglacial-glacial transitions. This extends the observation of *Duval and Lorius* [1980] for the Holocene-Last Glacial Maximum (LGM) transition along the first Dome C ice core, and raises the question of climatic information contained within the microstructure. Interestingly, the two parameters of the normalized distribution show also synchronous variations with deuterium, despite a larger signal/noise ratio. The fact that  $\langle R \rangle$  still increases with depth down to 2200 m indicates that rotation recrystallization is unable to balance grain growth, as it was observed for the Vostok core.

The Holocene is characterized by a very stable climatic signal as well as low soluble and insoluble impurity contents (except for specific layers associated with volcanic events). Nevertheless, the Dome Concordia grain size data within the Holocene (100–450 m) departs from equation 2.2, as it is best fitted by equation 2.4 with  $m = 3.2$ ,  $K' = 2.810^{-4}$  and  $\langle R_0 \rangle = 3.10^{-5}$  mm. A similar observation was reported by *Thorsteinsson et al.* [1997] for the GRIP ice core with  $m = 2.5$ , though not explained. As discussed in section 2.5.2 as well as in the chapter 3, this departure from the theoretical parabolic growth law (equation 2.2) is likely the result of bubbles pinning. Note that the physical meaning of the value of  $\langle R_0 \rangle$  has to be taken with caution, as it does not correspond to a measured value of grain size at the ice sheet surface: different processes other than normal grain growth could take place within the snow as well as within the upper firn.

In some places, “continuous” grain size analyses have been performed. Vertical thin sections of 55 or 110 cm long have been digitized to extract the microstructure. Then, linear intercept analysis was performed along horizontal lines at a resolution of 1 pixel, *i.e.* 50  $\mu\text{m}$ . The relation between the average linear intercept  $\langle L \rangle$  and the average grain size  $\langle R \rangle = \langle A^{\frac{1}{2}} \rangle$  depends on the morphology of the grains [*Underwood*, 1970]. In the present case, the ratio  $\langle L \rangle / \langle R \rangle$  was found stable around 1.15 [*Gay and Weiss*, 1999]. The linear intercept measurements of the continuous analyses have been corrected consequently. These continuous analyses allowed to study special events such as volcanic eruptions (see section 2.5.5). Moreover, continuous analyses of core sections without special events allowed to estimate the variability of the measure of  $\langle R \rangle$ . The standard deviation on  $\langle R \rangle$  measured over a section of  $30 \times 20 \text{ mm}^2$  was found to be 0.07 mm.

## 2.4.2 Impurities

Section 2.3 has stressed the importance of impurities for grain growth in polycrystalline materials. Impurities contained in polar ice can be classified in two categories: insoluble and soluble (in water after melting).

### 2.4.2.1 Insoluble second-phase particles.

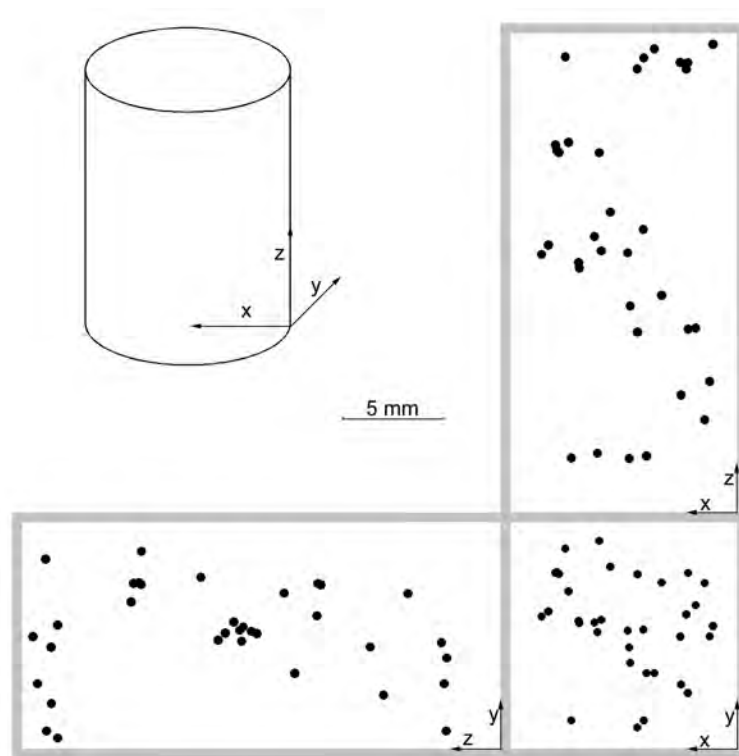
In polar ice, insoluble impurities consist of dust microparticles that are of two different origins : continental aerosols and volcanic ashes. The number and size distribution of dust particles has been measured along the Dome Concordia ice core down to 2200 m with a sampling period of 5.5 m using a Coulter counter. The record is detailed and analyzed in [Delmonte *et al.*, 2002, 2004]. The number of particles  $N_d$  per unit volume of ice, shown on figure 2.2e, exhibit very strong variations synchronous with climate changes, as observed previously in other ice cores [Petit *et al.*, 1999; Steffensen, 1997]. The particle radius distributions are well fitted by log-normal distributions. The mode of the distribution is also slightly changing with climate, *e.g.* from  $1.03 \pm 0.10$   $\mu\text{m}$  in Holocene to  $0.96 \pm 0.01$   $\mu\text{m}$  for LGM (for the volume-size distribution) [Delmonte *et al.*, 2002]. In terms of pinning effect (section 2.3.3.2 and table 2.1), this 7% increase of the mode from LGM to Holocene is completely negligible compared to the decrease of the number of particles by a factor of about 50. The (average) pinning pressure  $P_{Z_d}$  resulting from the particles (see section 2.3.3.2 and table 2.1) reads  $P_{Z_d} = \sum_i P_{d_i}$ , where  $P_{d_i}$  is the pinning pressure exerted by the  $N_{d_i}$  particles belonging to the class of size  $r_i \pm \Delta r$ . The expression for  $P_{d_i}$  depends on the localization of particles and is given in table 2.1. For particles along GB,  $P_{d_i} = \pi\gamma R r_{d_i} N_{d_i} / 3$  and therefore  $P_{Z_d} = \pi\gamma R \langle r_d \rangle N_d / 3$ . Then, the limiting grain radius  $R_{Z_d}$  can be calculated from  $P = \alpha\gamma / R_{Z_d} = P_{Z_d}$  (see section 2.3.3.2).

### 2.4.2.2 Localization of dust particles

As explained in section 2.3.3.2, the average pinning effect of particles on grain growth depends on how the particles are distributed within the matter. Assuming a uniform distribution of particles within the volume, Alley *et al.* [1986b] concluded that the levels of dust content measured in polar ice were not large enough to significantly affect grain growth, except for layers with volcanic ashes. However, scanning electron microscopy observations of surfaces of Dome Concordia ice samples suggest that a large proportion of particles are located along GB [Barnes *et al.*, 2002]. This might be less true for Greenland (GRIP) ice [Barnes *et al.*, 2002].

We performed at ESRF (European Synchrotron Research Facility in Grenoble) a X-ray tomography of an EPICA ice sample taken at a depth of 578.05 m corresponding to LGM ice. This non destructive technique gives series of superposed 2D images that are used to build a 3D image of the analyzed volume. The resolution (the voxel size) was  $0.923 \mu\text{m}^3$ . The analyzed volume was a cylinder with a diameter of 1024 pixels and a height of 3072 pixels. Because of the limited sampled ice volume ( $1970 \text{ mm}^3$ ), only few grains and GB were contained in this sample. Dust particles of the order of,





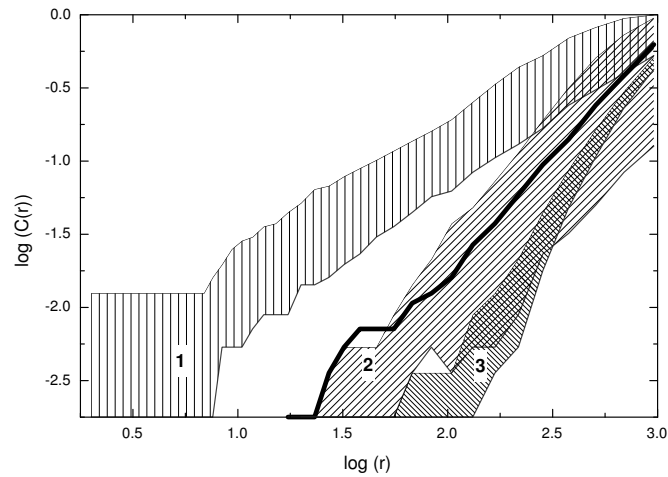
**Fig. 2.3** : 3D localization of microparticles measured from an X-Ray tomography of an ice sample taken at a depth of 578.05 m. The volume analyzed was a cylinder with a diameter of 1024 pixels and a height of 3072 pixels. One pixel corresponds to  $0.92 \mu\text{m}$ . The projections of the particle locations on three perpendicular planes are shown.

or larger than the voxel size were easily identified and located, therefore giving a 3D spatial distribution of dust particles (figure 2.3). Given the resolution of the analysis, only the largest particles were located, as the mean diameter of particles is around  $1 \mu\text{m}$ . Coupled with the fact that GB are not resolved by this tomography, this implies that a clear structure is difficult to discern on figure 2.3. Instead, we performed a correlation analysis of the particle locations in order to determine the correlation dimension:

$$(2.8) \quad C(x) = \frac{2}{n(n-1)} N_{CA}(x' < x)$$

where  $n$  is the number of locations considered and  $N_{CA}(x' < x)$  the number of pairs of locations separated by a distance  $x'$  smaller than  $x$ . The scaling of  $C(x)$  gives the dimension  $D$  of the support of the distribution,  $C(x) \sim x^D$ . For the dust particles, we found  $D = 1.45 \pm 0.1$  (thick line on figure 2.4). To test the confidence level on this measure as well as a possible effect of the geometry of the sample, we simulated three types of random spatial distributions of particles within the sampled volume. The first type of distribution (respectively the second one) corresponds to particles randomly distributed along a line (respectively a plane) contained in the cylinder. For the third type, the particles were randomly distributed within the volume (Poisson distribution). The correlation analysis of these distributions are shown on figure 2.4. The experimental data are comparable with the planar random distributions, but cannot result from a 3D random distribution. This indicates that the particles (at least the largest ones) are not uniformly distributed within the volume, rather over a surface. GB being the only 2D structures within polar ice at this depth, this analysis strongly suggests that dust particles are located along GB. Moreover, as the correlation dimension is significantly lower than 2, this analysis suggests a possible clustering (near grain edges ?) of particles over the GB.

This result seems also in agreement with an essentially dry deposition of aerosols in central Antarctica (at least 80%) [De Angelis et al., 1997] that deposits particles at boundaries between snow crystals. The story might be different in central Greenland where a dry deposition of only 20% is estimated [De Angelis et al., 1997]. In this case, particles might serve as clusters for snow crystal nucleation and might be therefore partly located within the grains. Tomography analyses of Greenland ice would be useful to confirm this hypothesis.



**Fig. 2.4** : Correlation analysis of the spatial distribution of particles. Thick line: correlation analysis of the data plotted on figure 2.3. Hatched zone 1: correlation analyses for distributions of particles randomly distributed along a line contained within the sampled cylinder. The hatched zone shows the variability of this analysis for various random distributions along various lines. Hatched zone 2: idem for particles randomly distributed over a plane. Hatched zone 3: idem for particles randomly distributed within the cylinder.

### 2.4.2.3 Soluble impurities.

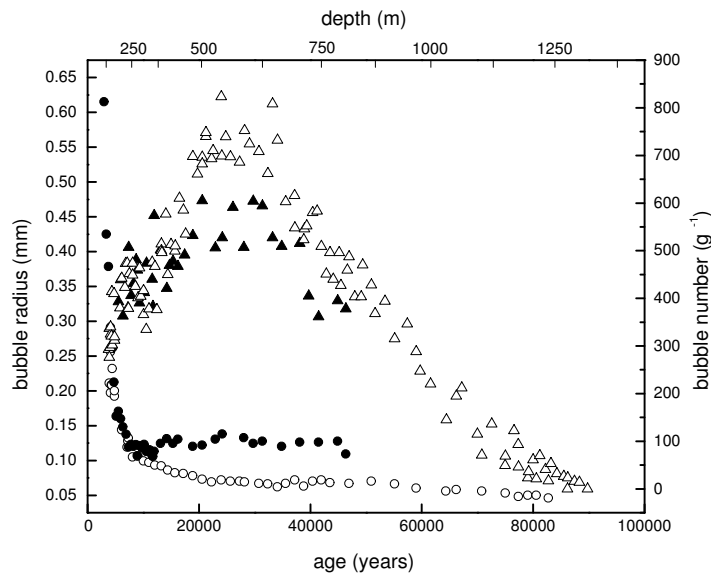
The soluble impurity content of the Dome Concordia ice core is known from Continuous Flow Analysis (CFA) [Röthlisberger *et al.*, 2000] and fast ion chromatography (FIC) [Traversi *et al.*, 2002]. CFA gives a complete record of the liquid conductivity, as well as of major ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  ...), at a resolution of approximately 1 cm, while FIC measurements of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  resulted in a resolution of approximately 4 cm. Liquid conductivity (figure 2.2(f)) has been considered as a proxy of the total soluble impurity content [Hammer, 1977; Fisher and Koerner, 1986]. Note, however, that this relation between liquid conductivity and soluble impurity content is complex, different species contributing differently to the total conductivity.

CFA does not furnish any information neither about the localization of these impurities (within the lattice, within inclusions, along grain boundaries, ...), nor about their nature (solutes, precipitates, aqueous solutions along boundaries,...). Whereas X-ray micro-analysis has shown that  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is concentrated along grain boundaries and especially at vertices, sea salts (essentially NaCl) do not show such localization [Fukazawa *et al.*, 1998; Wolff *et al.*, 1988]. Recent chemical analyses of large single crystals in the bottom of the Vostok ice core [Montagnat *et al.*, 2001] show large and spatially homogeneous concentrations (up to 1 ppm) of salts (Na and Cl) that argue for the presence of these species as solutes. In both cases, it is fair to assume that the effect of these soluble impurities on grain growth, if any, will be through a decrease of GB mobility (section 2.3.3.1), although the quantification of this effect (*e.g.* the parameter  $\lambda$  in 2.5) is completely unknown.

### 2.4.3 Bubbles and clathrates

In polar ice, bubbles result from the closure of porosities during densification. Therefore, they are, at least initially, located at grains vertices or along GB. Then, their size decreases as they are closing with depth. When the overburden pressure is large enough, clathrates form. Clathrates pin the boundaries, as dust particles and bubbles do [Uchida *et al.*, 1993], although the evolution of clathrates with depth and time, as well as their interaction with GB, are still unclear.

The information available on the bubble content of the Dome Concordia ice core is limited to the first 800 m (figure 2.5). Consequently, we completed this dataset with the more detailed profile measured on the Vostok ice core. Such comparison seems to be relevant as the surface temperature and the accumulation rates of the two sites are relatively similar. Note that the measurements of bubbles below 360 m on the Dome C core have been done on relaxed ice. Therefore the measured bubble radius is certainly overestimated compare to their previous radius in unrelaxed state, and the Vostok



**Fig. 2.5 :** Evolution of the average bubble radius (circles) and of the bubble density (triangles) with depth. White symbols: Vostok ice core (from Lipenkov [2000]). Black symbols: EPICA Dome Concordia ice core (this work). Note that the upper axis corresponds to Dome C depths.

record (measurement made on fresh ice) furnish probably a better in-situ estimation. Concerning the bubbles location, *Gow* [1968] reported a uniform distribution of bubbles whatever the depth along the Byrd ice core. The situation appears to be different for colder ice, as bubbles seems to have a preponderant location along the grain boundaries along the Vostok ice core [*Arnaud*, 1997]. New observations performed along the Vostok ice core indicate that just below the close-off about 65% of the bubbles are at triple junctions and 35% along GB. Less than 5% of the bubbles are observed inside the grains. These percentages rapidly evolve with depth in a way represented on figure 2.6a. Figure 2.6b shows the localization of clathrates from a depth of 500 m. It is worth noting that the percentages shown on figure 2.6 are given with a large uncertainty, and that stereological effects (2D measurements on a 3D structure) may affect the results. Nevertheless, the increasing proportion, with increasing depth, of bubbles and clathrates localized inside the grains indicates an unpinning of GB from these objects.

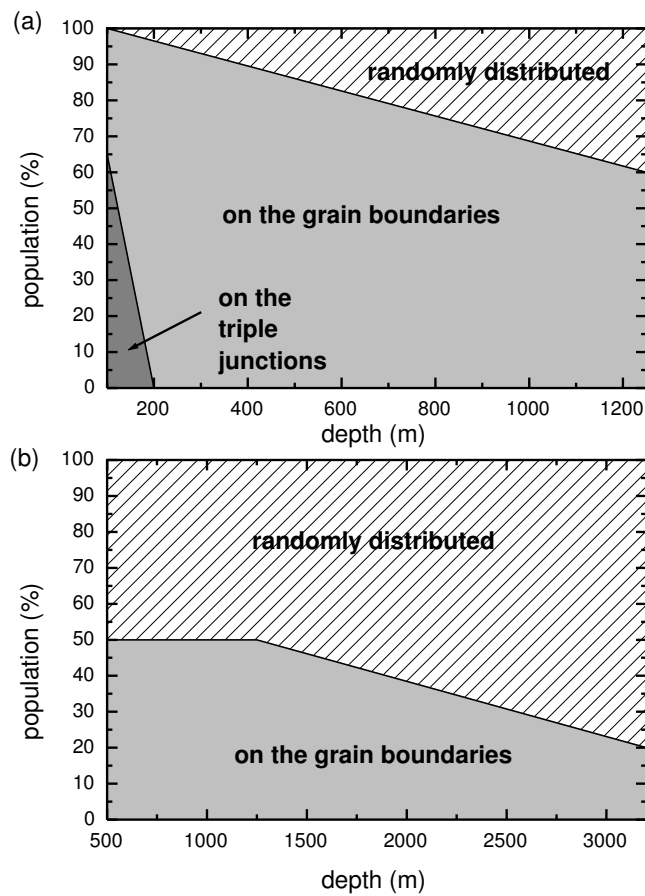
## 2.5 Critical review of the possible mechanisms that could explain the grain size/climate correlations

As indicated in the introduction, several explanations have been proposed and debated in the literature to explain the observed synchronous evolution of grain size and climate. They will be reviewed now in the light of the data described in section 2.4.

### 2.5.1 Variation of $K$ with temperature

Because  $K$  (in equation 2.2) is an Arrhenius temperature dependent constant, colder ice would theoretically imply a smaller growth rate and therefore smaller grains. The activation energy of grain growth in ice is estimated to be within the range 42.4 – 52 kJ/mol [*Gow*, 1969; *Jacka and Jun*, 1994]. However, as noted by *Duval and Lorius* [1980], the difference in the growth temperature needed to explain the difference in average grain size between Holocene and LGM is far too large compared to surface temperature differences between glacial and interglacial periods. Moreover, thermal conduction smoothes these differences rapidly. This point will be clarified and quantified by means of the model detailed in the chapter 3.

In addition, we note that the grain size decrease observed at climatic transitions cannot be explained by a decrease of the initial grain size  $\langle R_0 \rangle$  with surface temperature. Indeed,  $\langle R_0 \rangle$  deduced from an extrapolation of grain growth to  $t = 0$  (see section 2.4.1) is very small compared to the grain size decrease associated with climatic transitions (*e.g.* about 0.45 mm for the LGM-Holocene transition).



**Fig. 2.6** : Evolution of the localization of bubbles (a) and clathrates (b) with depth estimated from observations on the Vostok ice core. Note the different depth intervals shown in (a) and (b), as clathrates form from about 500 m.

## 2.5.2 Bubbles and clathrates

As explained in section 2.3.3.3, bubbles and clathrates could exert a pinning effect on GB. On the other hand, the density of bubbles and/or clathrates changes also with climate. There are about twice as many bubbles during the LGM (around 600 bubbles and/or clathrates per g of ice) compared to the Holocene (around 300–400 g<sup>-1</sup>) (see figure 2.5).

It is difficult to derive a limiting grain size  $R_{Z_b}$  associated with bubbles that are decreasing in size with depth and whose localization is changing with depth. At close-off, the average bubble radius is 0.2 mm [Lipenkov, 2000] whereas about 65% of bubbles are at grain vertices and 35% on GB (see section 2.4.3). Following the expressions given in table 2.1, we obtain:

$$(2.9) \quad R_{Z_b} = \left( \frac{\alpha}{\pi \langle r_b \rangle N_b \left( 0.65 + \frac{0.35}{3} \right)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

which gives  $R_{Z_b}$  in the range 1.1–2.5 mm (corresponding to the range 0.25–1 for the parameter  $\alpha$ ) for interglacial and 0.9–1.8 mm for glacial periods. This lower estimate for  $R_{Z_b}$  (0.9 mm) is below the grain size measured at Dome Concordia at the end of LGM (see figure 2.2a). However, at a depth of 500 m, bubbles have shrunk to a size of about 0.05 mm and their location has changed (see figure 2.5 and 2.6a). Considering 85% of bubbles along GB and 15% inside the grains at this depth, we find, from the expressions of Table 2.1,  $R_{Z_b}$  in the range 2.7–5.4 mm for the LGM, therefore allowing further grain growth. This simple analysis suggests that bubbles and clathrates probably play some role on grain growth.

The model presented in the chapter 3 confirms and quantifies this point: bubbles pinning explains the exponent  $m > 2$  of the growth law observed during the Holocene and accounts for a limited fraction of the grain size changes observed at climatic transitions.

## 2.5.3 A memory effect of the surface temperature conditions at the time of deposition

*Petit et al.* [1987] proposed that the growth rate  $K$  could depend on the temperature of the snow at the time of deposition. They assumed that the grain boundary mobility  $\mu$ , and consequently  $K$ , were proportional to the concentration of interstitials (point defects),  $c_i$ , which in turn was supposed to follow an Arrhenius temperature dependence:  $c_i \sim \exp(-E_f/RT_0)$ , where  $E_f$  is an apparent formation energy of interstitials and  $T_0$  is the surface temperature at the time of deposition. In terms of grain boundary velocity (equation 2.3), the interstitials are assumed to affect the mobility  $\mu$ , but not the



driving force  $\gamma(1/\langle R \rangle - 1/R)$ . With this mechanism, the average grain size becomes a true paleothermometer. The mechanism was proposed on the basis of a good correlation between the  $\delta^{18}\text{O}$  record and the average grain size for the former Dome C ice core [Duval and Lorius, 1980]. This mechanism was questioned by Alley *et al.* [1988] who argued that the diffusion of the interstitials within ice would destroy the memory effect proposed by Petit *et al.* [1987]. See also the reply [Petit *et al.*, 1988].

Besides the objection of Alley *et al.* [1988], the scenario proposed by Petit *et al.* [1987] seems in contradiction with different observations listed below.

(i) The Antarctic Cold Reversal (ACR), clearly identified on the  $\delta\text{D}$  record between 12000 and 15000 BP (figure 2.2 d) [Jouzel *et al.*, 2001], is not marked by any grain size decrease on the present profile (figure 2.2a), in contradiction with a direct effect of surface temperature. Note that we increased the sampling rate during this period to properly check this point. In the reverse, the transition stage 3-stage 4 around 58000 BP is marked by a grain size decrease as large as the decreases observed for the stage 1-stage 2 or the stage 5-stage 6 transitions, whereas the corresponding temperature drop is limited (figure 2.2).

(ii) As explained in section 2.3.3.1 for solute drag, a reduction of mobility does not modify normalized grain size distributions. Therefore, the profiles of the average and the standard deviation of  $\ln(R/\langle R \rangle)$  (Figures 2.2 b and c) are in contradiction with this scenario.

(iii) We identified in the shallow ice of Dome Concordia few layers with abnormally small grain sizes (marked with black dots on figure 2.2) generally associated with volcanic ash layers detectable by eye (*e.g.* at a depth of 339.5 m, *i.e.* about 11200 BP). These layers show exactly the same trend as glacial ice for the three independent grain size parameters (figures 2.2 a, b and c). Because there is no reason to expect a high concentration of interstitials associated with these volcanic ash layers in the Holocene, the scenario of Petit *et al.* [1987] is unable to give an universal explanation for the modification of the ice microstructure.

#### 2.5.4 Drag of soluble impurities

Based on correlations between soluble impurity content and grain size along the GISP2 ice core in Greenland, [Alley and Woods, 1996] suggested that soluble impurity drag may significantly affect the grain growth rate, although they acknowledged the noisy character of the data. However, as noted previously, such correlations are not really discriminant, as many parameters, including isotopic record, conductivity, concentrations of different soluble impurities or of microparticles, grain size, exhibit simultaneous changes at climatic transitions. Moreover, this hypothesis is in contradiction with the following

observations:

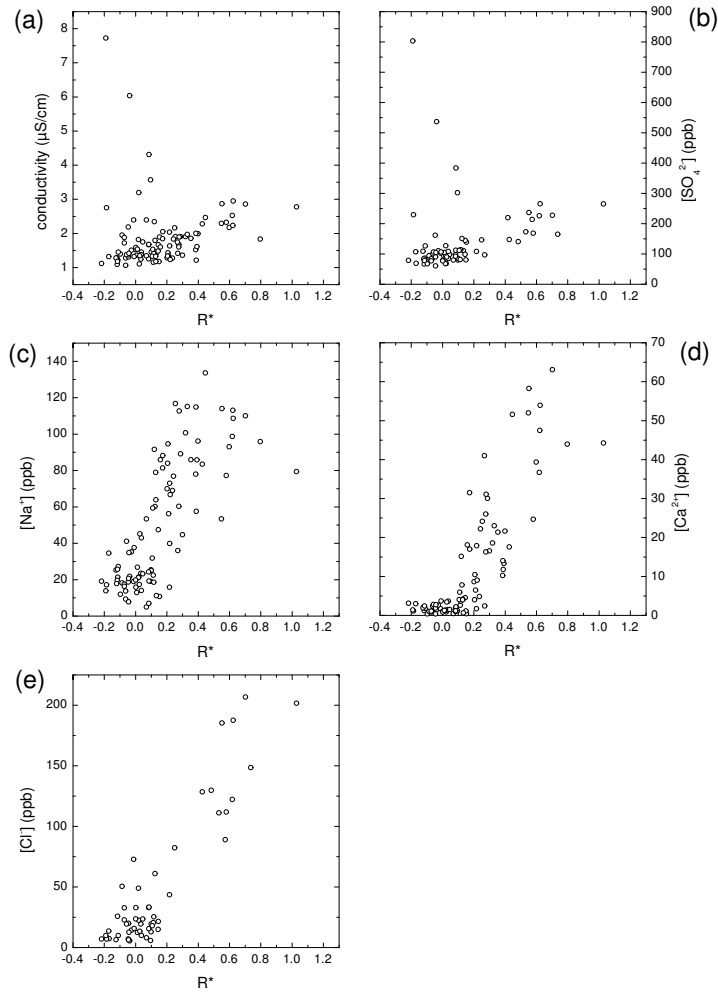
(i) Soluble impurities, like interstitials in the scenario of *Petit et al.* [1987] (see above), modify the mobility and not the driving force. Therefore, the second argument of section 2.5.3 holds. That is, soluble impurity drag cannot explain the modification of the normalized grain size distributions.

(ii) To analyse possible positive correlations between retardation of grain growth and the soluble impurity content, we define a new adimensional parameter  $R^*$ :

$$(2.10) \quad R^* = \left( \frac{R_{th}^2 - R_0^2}{\langle R \rangle^2 - R_0^2} \right) - 1$$

For a given depth corresponding to a measured grain size  $\langle R \rangle$ ,  $R_{th}$  is the theoretical grain size that the microstructure should have reached at the same depth, assuming a normal grain growth without any impurity effect: it is calculated from the model detailed in the chapter 3, taking into account only the effect of temperature change with depth and climate. Combining equations 2.1, 2.2 and 2.5, it can be shown that  $R^*$  should be proportional to the impurity concentration  $c$  if the grain size profile is explained by soluble impurity drag. Figure 2.7a shows the relation between the liquid conductivity, taken as a measure of overall soluble impurity content (see comments on section 2.4.2.3), and  $R^*$ . From the chemical records of the Dome Concordia ice core, similar correlations between grain size and different species can be derived, such as  $\text{SO}_4^{2-}$  (figure 2.7b),  $\text{Na}^+$  (figure 2.7c), or  $\text{Ca}^{2+}$  (figure 2.7d). Once again, as many parameters are changing simultaneously, the correlations observed on some of these figures are not really informative and are associated with a large scatter. Some special layers are more instructive in this respect. These layers, selected in the field from the DEP profile [*Wolff et al.*, 1999] show very large conductivities but “normal” grain sizes ( $R^* \approx 0$ ). This shows that large soluble impurity contents do not necessarily imply abnormally small grain sizes, therefore raising doubts about the effectiveness of soluble impurity drag to reduce the average grain size. In addition, large  $R^*$  values are sometimes associated with relatively low impurity contents.

These observations show that soluble impurities, incorporated into the ice either along GB or as solutes, do not affect significantly the grain growth process. One cannot however exclude a limited effect for very large soluble impurity concentrations and physical conditions (*e.g.* temperature) different from central Antarctica (*e.g.* in Greenland).

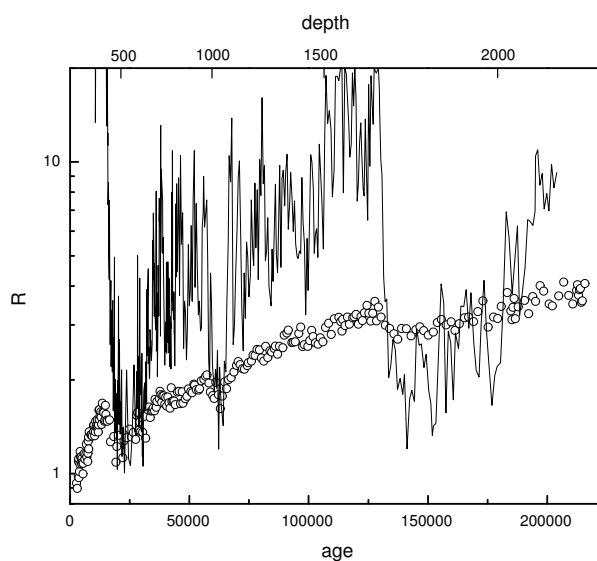


**Fig. 2.7** : Relationship between the adimensional parameter  $R^*$  (see text for details) and soluble impurities over the depth interval 110 – 786 m for conductivity,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ , and the interval 110 – 581 m for  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  : (a) the liquid conductivity (b)  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration [Traversi et al., 2002] (c)  $\text{Na}^+$  concentration [Röthlisberger et al., 2002] (d)  $\text{Ca}^{2+}$  concentration [Röthlisberger et al., 2002] (e)  $\text{Cl}^-$  concentration [Traversi et al., 2002]

### 2.5.5 Pinning of grain boundaries by microparticles

As the GB mobility in ice is unknown, the soluble impurity drag cannot be quantified. On the reverse, the pinning effect of microparticles on GB can be quantified from the number  $N_d$  of particles per unit volume and their average size  $\langle r_d \rangle$  which are known from Coulter counter measurements (section 2.4.2.1). Following the discussion of section 2.4.2.2, we consider in what follows that all the particles are located along GB (possible unpinning of GB from particles is neglected here). This might simplify the reality, but is in agreement with all (however still rare) experimental evidence. Consequently, the limiting grain size  $R_{Z_d}$  is expressed as:

$$(2.11) \quad R_{Z_d} = \left( \frac{3\alpha}{\pi \langle r_d \rangle N_d} \right)^{\frac{1}{2}}$$



**Fig. 2.8** : Evolutions of the average grain size  $\langle R \rangle$  (circles), and of the limiting grain size  $R_{Z_d}$  (thin line) estimated from the dust content and particles located along GB with  $\alpha = 0.25$ . Note the log scale for the vertical axis.

On figure 2.8, the evolution of  $R_{Z_d}$  deduced from the dust record with  $\alpha = 0.25$  is plotted (see the chapter 3 for a discussion about  $\alpha$ ). Note that we were unable to calculate  $R_{Z_d}$  precisely for each measured value of  $\langle R \rangle$ , as grain size and dust content were not sampled exactly at the same depths. Nevertheless, the evolutions of  $\langle R \rangle$  and  $R_{Z_d}$  strongly suggest

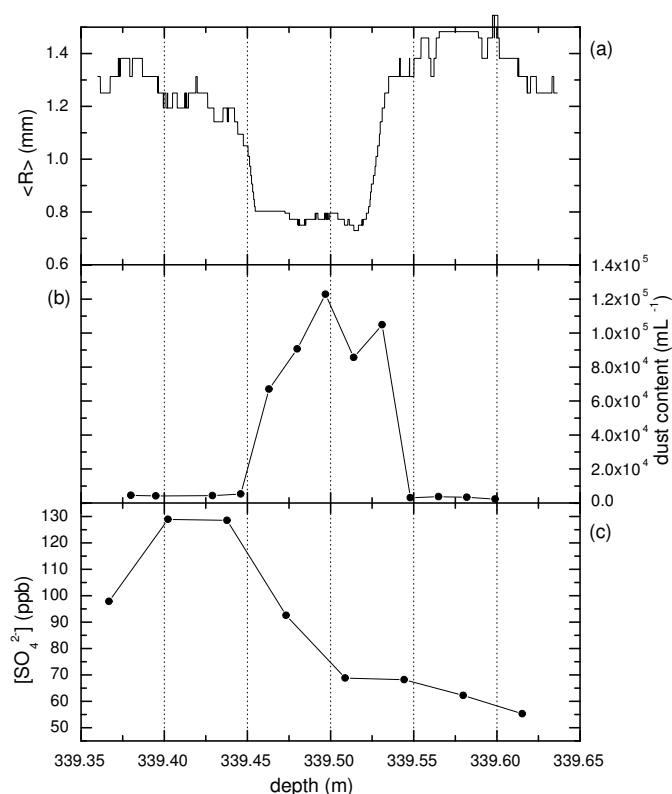
a major role of particles pinning on grain growth in polar ice. During interglacial periods such as the Holocene, the dust particle density is too low to have a strong effect on grain growth, as illustrated by  $R_{Z_d}$  values much larger than  $\langle R \rangle$ . During stage 2, 4 and 6, at depths where the dust concentration is particularly high, the agreement between  $R_{Z_d}$  and  $\langle R \rangle$  is striking: the grain size has reached the limiting size imposed by particles pinning.

It is worth noting that if particles were located randomly within the volume, the  $R_{Z_d}$  values would be much larger than the observed grain sizes, even for the largest continental dust concentrations measured along the core (*e.g.*  $R_{Z_d}$  around 500  $\mu\text{m}$  at a depth of 500 m). This led *Alley et al.* [1986b] to conclude that particles pinning could not significantly affect grain growth. We note however that observed grain sizes  $\langle R \rangle$  are slightly larger than  $R_{Z_d}$  for stage 6 (around 1750 m). As discussed in the chapter 3, this might be explained by partial unpinning of GB from particles for deep, old ice.

This mechanism is also in agreement with other observations:

- (i) As detailed in section 2.3.3.2, Zener pinning narrows the normalized distribution of grain sizes and modifies the mean. This is in full agreement with the profiles shown on figures 2.2b and 2.2c. No other mechanism could easily explain these modifications of the distribution. Moreover, the microstructures observed for volcanic ash layers (black dots on figures 2.2a, b, and c) show exactly the same trends as ice containing a large amount of continental dust: small grain sizes, narrow normalized distributions and smaller mean. The pinning effect of particles is the same whatever their origin.
- (ii) Despite a significant decrease of temperature, ACR was characterized by a limited increase of the dust content [*Delmonte et al.*, 2002]. As the pinning effect of particles on grain growth is strongly non linear, the limiting grain size values  $R_{Z_d}$  are very similar during ACR and Holocene. Consequently, the dust particles density is too low to have a strong effect on grain growth. This explains why the ACR is not revealed by the grain size profile. On the other hand, the well-marked decrease of grain size observed at the stage 3-stage 4 transition is easily explained by a simultaneous large change of dust amount.
- (iii) Another evidence comes from continuous grain size analyses. A striking example is shown on figure 2.9. This figure shows the grain size profile from 339.35 m to 339.65 m, corresponding to an age of about 11200 BP (figure 2.9a), along with the corresponding profiles for the dust content (figure 2.9b) and for  $\text{SO}_4^{2-}$  [*Traversi et al.*, 2002] (figure 2.9c). Between 339.45 and 339.55 m, a layer of abnormally small grain size is observed. This layer is perfectly linked to large values of the dust content resulting from volcanic deposition. The volcanic origin of the dust is attested by a much larger average particle size compared to continental dust. In the contrary, small grain sizes are not related to any remarkable features of the soluble impurity records. As an example, larger values

of  $\text{SO}_4^{2-}$  are observed 7 cm above the small grain layer, *i.e.* about 2 years later (figure 2.9c). This observation can be explained by a deposition of sulfates few years after the eruption as a result of a stratospheric pathway [Herron, 1982], whereas ashes deposition follows closely the eruption [Legrand and Delmas, 1987]. We have verified with another continuous grain size analysis performed between 389.0 and 389.6 m that concentrations of sulfates as large as  $700 \mu\text{gl}^{-1}$  (at 389.45 m) do not affect grain growth.

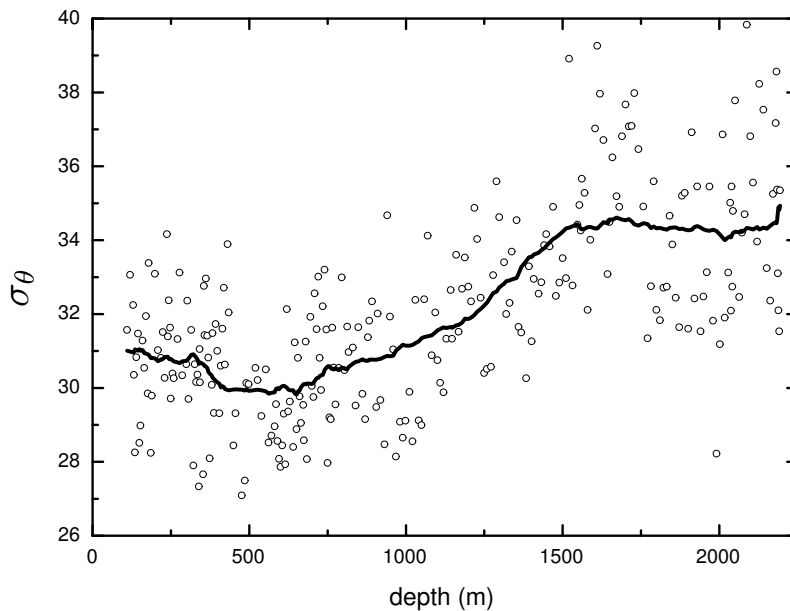


**Fig. 2.9** : Continuous analysis from 339.35 m to 339.65 m corresponding to a volcanic ash layer. (a) Grain size  $\langle R \rangle$  measured from linear intercept (b) Dust content (number of particles) (c)  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration [Traversi et al., 2002]

### 2.5.6 Other recrystallization processes

As briefly discussed in the introduction, deformation-induced recrystallization mechanisms modify the polar ice microstructure. Migration recrystallization is unlikely to occur along the EPICA Dome C ice core in the depth range analyzed here (100 – 2200 m), as the temperatures are much lower than  $-10^\circ\text{C}$ . Data shown on figure 2.2a clearly

demonstrate that rotation recrystallization is unable to balance normal grain growth and has probably a limited quantitative effect on the average grain size down to 2200 m. In this respect, the EPICA Dome C ice core differs from the Greenland ice cores (GRIP, GISP2) or the Byrd ice core, but resembles the Vostok ice core. This, however, does not mean that rotation recrystallization does not occur. The most efficient way to detect rotation recrystallization is based on the correlation of  $c$ -axes orientation between neighboring grains [Wilen *et al.*, 2003]. This analysis requires detailed crystallographic data that are not yet available for the EPICA ice core. However, rotation recrystallization could be revealed also from the microstructure through a modification of the distribution of the angles between GB at triple junctions (on 2D sections) [Weygand, 1998]. Without rotation recrystallization, this distribution is strongly centered around  $120^\circ$ . Rotation recrystallization increases the standard deviation of the distribution of angles,  $\sigma_\theta$ . An increase of about  $4^\circ$  of  $\sigma_\theta$  has been observed on the EPICA Dome C ice core within the depth range 800 – 1500 m (Figure 2.10). This can be attributed to the onset of rotation recrystallization, although the flattening of the grains with increasing deformation might also partly explain this observation. Rotation recrystallization is explored in more details within the chapter 3 (section 3.5), where we show that it decreases the average grain sizes below 1400 m, however without balancing normal grain growth.



**Fig. 2.10** : Evolution of the standard deviation of the angle between GB at triple junctions  $\sigma_\theta$ . Open circles: data (1/thin section). Black line: moving average over 50 data points.

## 2.6 Conclusion

The grain growth process in cold ice sheets and the effects of impurities have been analyzed on the basis of a detailed study of the microstructure of the Dome Concordia EPICA ice core, in relation with impurity contents (dust and soluble impurities). We reviewed the possible different mechanisms that could explain the correlation between grain size and surface temperature. A memory effect of the surface temperature at the time of deposition or the drag of soluble impurities have been eliminated on the basis of different observations including grain size distribution profiles or continuous grain size analyses. On the other hand, the pinning of GB by bubbles, clathrates and dust particles significantly modifies grain growth. Bubbles and clathrates may explain why an exponent  $m$  larger than the theoretical lower bound of 2 (equations 2.2 and 2.4) is observed for grain growth within shallow ice corresponding to Holocene, and could also account for a limited fraction of the grain size changes observed at climatic transitions. However, the grain size decreases associated with glacial periods are mainly the result of pinning by dust particles located along GB. Indeed, a X-ray tomography of an EPICA ice sample allowed us to locate in 3D the largest dust particles which were found to be concentrated along GB. Their pinning effect is therefore much stronger than it would be for a random distribution of particles within the volume. Therefore, grain size cannot be considered as a true paleothermometer, but reflects in a complex non linear way the evolution of the dust content, which itself is related to climate changes.

Although this analysis is mainly based on a study of the Dome Concordia ice core, the conclusion is certainly relevant for other ice cores within central Antarctica (*e.g.* the “old” Dome C, Vostok, ..) that are characterized, as Dome Concordia, by very low surface temperatures, low accumulation rates and mostly dry deposition of aerosols. On the other hand, the story could be different in places like Greenland. In this case, the dry deposition of aerosols is believed to be much lower. This could change the localization of particles within the ice, and so their effect on grain growth. Higher temperatures may change the effectiveness of soluble impurity drag and, finally, the larger accumulation rates imply that the first climatic transition (LGM/Holocene) is observed at depths where other recrystallisation processes, induced by deformation, take place and modify the microstructure. To answer these questions, more detailed analyses of Greenland ice microstructure would be needed, at a higher sampling frequency, along with X-ray tomographies to locate the particles.

Although the average grain size cannot be considered as a true paleothermometer, to understand its evolution with depth and time is of great interest. Indeed, ice core dating is based on an ice flow model, and *Cuffey et al.* [2000] argue that the strain rate of the ice could depend on the grain size. In the chapter 3, we propose a model of grain



growth within polar ice which quantitatively improves our understanding of the relative contributions of different processes affecting the grain size: temperature changes with depth and time, the pinning of GB by bubbles, clathrates and dust particles, the rotation recrystallization process, as well as a possible unpinning of grain boundaries from dust particles.

## Chapitre 3

# Effet des impuretés sur la croissance cristalline : modélisation

Effect of impurities on grain growth in cold ice sheet: model

G. Durand, J. Weiss, V. Lipenkov, C. Ritz, F. Parrenin and P. Duval.  
Submitted to the Journal of Geophysical Research.

### 3.1 abstract

We propose a model of the evolution of the average grain radius in deep ice cores which is based on mean field assumptions and follows a Lagrangien scheme. This model takes into account recrystallization processes such as normal grain growth and rotation recrystallization, as well as the pinning effect induced by dust particles, bubbles and clathrates on the grain boundaries. This model is applied to the first 2135 m of the EPICA Dome C Antarctic ice core in order to improve our understanding of the microstructure evolution in cold ice sheets. This model reproduces accurately the measured mean grain radius profile, and allows to discuss the relative contributions of the different processes. In shallow ice, corresponding to Holocene, the theoretical normal grain growth kinetics is not observed as a result of bubble pinning. In deeper ice, the large amount of dust particles observed during glacial maxima quantitatively explain the simultaneous average grain size decrease. Below 1400 m, the model overestimates the grain size unless rotation recrystallization is taken into account. Along the Dome C ice core, even if the

rotation recrystallization is not able to balance the normal grain growth as observed on Greenland ice cores (GRIP, GISP2), rotation recrystallization significantly decreases the grain size in ice layer where the pinning effect is low. With the rotation recrystallization process, the model is able to accurately reproduce the grain size measurements down to 1750 m, whereas it underestimates grain size below. This underestimation suggests that the pinning effect of dust particles is overestimated for very long time scales. A slow, thermally activated unpinning of grain boundaries from dust particles is therefore introduced, which allows to reproduce accurately the grain size profile down to 2135 m.

## 3.2 Introduction

As discussed in the chapter 2, the average grain size within cold ice sheets increases with time, and so depth, as the result of normal grain growth. This evolution is however punctuated by sharp decreases associated with glacial to interglacial climatic transitions. This led some authors to discuss the climatic information revealed by the grain size profile of ice cores [Duval and Lorius, 1980; Petit *et al.*, 1987]. Several mechanisms have been proposed in the past to explain this association between grain size decreases and climatic transitions. In the chapter 2, we performed a detailed analysis of the ice microstructure along the EPICA Dome Concordia ice core in Antarctica (75° 06' S, 123° 20' E, elevation 3233 m a.s.l) that we compared with the evolution with depth of different records such as the deuterium (a proxy of temperature of deposition), dust or soluble impurities. This led us to conclude that the large dust contents observed during glacial maxima slow, or even sometimes almost stop the grain growth by a pinning of moving boundaries by the particles. Therefore, the average grain size is not a true paleothermometer, rather is linked in a non-linear way to the dust content of the ice.

However, the dust content is not the only parameter affecting grain growth: moving boundaries can be pinned by other objects such as bubbles and clathrates (see chapter 2), and temperature, which evolves with climate and depth, is obviously an important controlling parameter for this thermally activated process. Moreover, rotation recrystallization, induced by deformation, counteracts grain growth within deep ice. Because the grain size could affect the ice rheology [Cuffey *et al.*, 2000], and consequently the ice sheet flow, our understanding of the grain size evolution has to overpass the “qualitative” arguments discussed in the chapter 2. The next step is to propose a quantitative modeling of the average grain size evolution within cold ice sheets which takes into account all these controlling factors. This is the aim of the present paper which is organized as follow: section 3.3 describes the structure and the equations of the model; in section 3.4, the results of the model are compared with the grain size profile observed for the Dome Concordia ice core. This quantitative comparison is then used to discuss the relative

influence of the different controlling parameters on grain growth, such as temperature, dust or bubble content. It suggests also (i) that the effect of the rotation recrystallization is significant below 1000 m and (ii) that moving boundaries may partly unpin from particles within the deep, old ice. These two points are modeled and discussed in respectively sections 3.5 and 3.6. Section 3.7 concludes.

### 3.3 Model

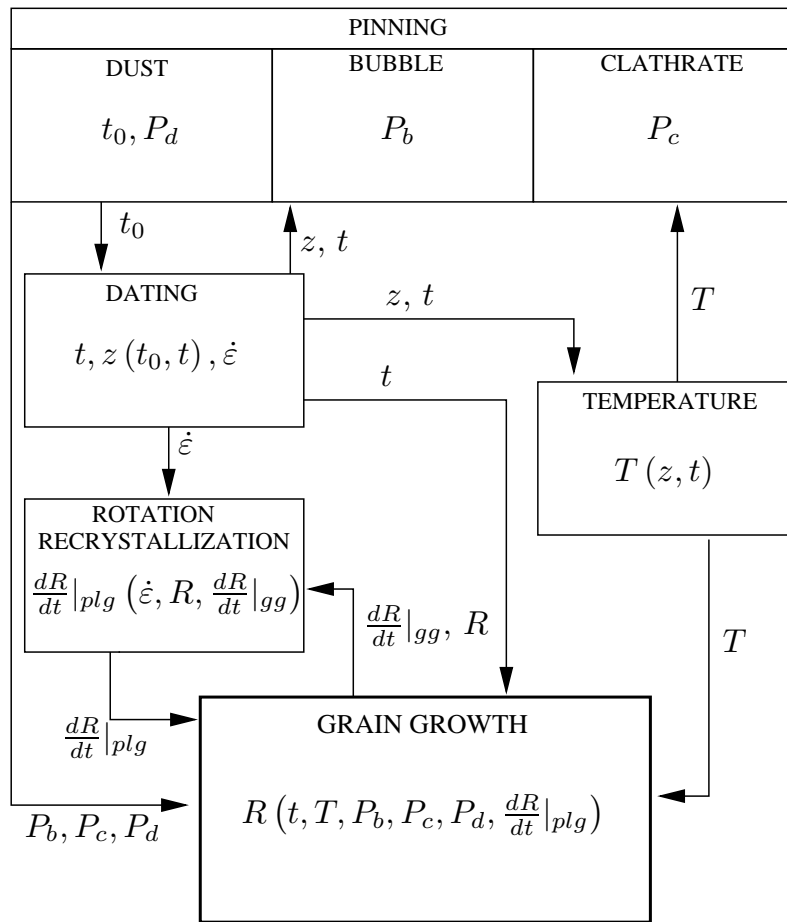
The model proposed is one-dimensional, as it calculates the evolution of the grain size with the vertical coordinate  $z$  (the depth) only, and is based on mean-field assumptions. Therefore, the calculated grain size  $R$  can be compared with the measured average grain size  $\langle R \rangle$  presented in the chapter 2, but this model does not give any information about grain size distributions.

#### 3.3.1 Structure of the model

In what follows, we define the age, noted  $t_0$ , of an ice layer as the date of its deposition at the ice sheet surface, whereas the time,  $t$ , is a time elapsed since its date of deposition (in other words, its age!) until the considered time. The age and the time have the same value if the considered time is the present. As an example, the dust content is a function of age, whereas the grain growth kinetics equations (see section 3.3.2.1) are expressed with the variable  $t$ . This distinction between age and time in fact expresses a distinction between climate related parameters (dust and bubbles content, ..) and physics (thermodynamics and mechanics) related parameters. As some parameters controlling grain growth are a function of age and not of time (*e.g.* the dust content), or of both (*e.g.* temperature), a Lagrangien scheme has been chosen for the model. At each time step  $\Delta t$ , the model calculates the evolution of the mean grain size  $dR$  for an ice layer. This is done for many different ice layers (the ones for which a measure of the dust content is available), each of them having a specific age  $t_0$ . This age is used to associate the considered layer to the climate related parameters. The time is a variable of the model whereas the age is simply a constant of the considered ice layer.

Figure 3.1 presents the different processes taken into account in the model, their interactions, as well as the structure of the model. In its initial version without rotation recrystallization, the model is divided into four modules:

(i) The dating module. This module, which is in fact a dating model detailed in [Parrenin *et al.*, 2001], and recently adapted to the EPICA Dome C core [EPICA Community members, 2004], introduces another variable in the present model, the depth  $z$ , that depends on both the time and the age of the layer.  $z$  depends on time  $t$  as the result of



**Fig. 3.1** : Structure of the model. Each box corresponds to one module. The name of the module as well as the variables calculated within this module are indicated inside the box. The arrows represent the exchanges of variables between different modules.

ice flow, and on the age  $t_0$  through the accumulation rate of the subsequent layers, which depends on climate. Then  $z$  is used in the temperature module to take into account the temperature gradient between surface and bedrock, as well as in the pinning module to set the bubbles radius. Moreover, the dating module provides the deformation rate  $\dot{\epsilon}$ , which is used by the rotation recrystallization module, described later in section 3.5, to calculate the rotation recrystallization rate.

(ii) The temperature module. As grain growth is a thermally activated process, temperature is a key controlling parameter for grain size evolution. The temperature of an ice layer depends on its depth  $z$ , which itself depends on time  $t$  and age  $t_0$  (see above), as the result of the temperature gradient caused by the equilibrium between the surface temperature (annual average of  $-54.5^\circ\text{C}$  in the present time) and the geothermal heat flux (the estimated temperature of the ice near the bedrock is about  $-2^\circ\text{C}$ ). Moreover, the temperature of the layer depends also on its age through the effect of climatic changes that affect the surface temperature and progressively the deeper ice as the thermic wave propagates. These complex processes are taken into account by a temperature model described in details elsewhere [Ritz, 1989], which is coupled to the dating model of module (i). Compared to a measured temperature profile within the Dome Concordia borehole, this temperature model is accurate within  $0.1^\circ\text{C}$ . This temperature module gives the temperature of an ice layer as a function of time and age. The temperature history of the ice layers has been performed down to 2135 m. This set the maximum depth of the simulations.

(iii) The pinning module. As detailed in the chapter 2, dust particles as well as bubbles and clathrates can pin the moving boundaries and affect grain growth. Therefore, this module is shared in three parts corresponding to these three types of pinning objects. The equations describing the effect of the pinning pressure on grain growth, which depends on both the density of objects (*i.e.* the number of objects per  $\text{mm}^3$  of ice), on the size distribution, and on the localization of the pinning objects, will be described in section 3.3.2. As explained above, the dust content is only a function of the age of the layer, and was measured by means of a Coulter counter analysis [Delmonte *et al.*, 2002]. As the dust content of the ice shows a very large variability with age, especially during glacial periods, an interpolation between two data points is not possible. Consequently, the grain size evolution was calculated only for layers for which a dust measurement was available. On the other hand, the pinning pressure exerted by bubbles and clathrates depends on both age and time, and is detailed in the sections 3.3.2.2 for the bubbles and section 3.3.2.3 for the clathrates. Initially, this pinning module does not include a possible unpinning from dust particles. This will be considered later in section 3.6.

(iv) The grain growth module. Here, all the information coming from the other modules of the model are centralized and used to calculate the grain growth rate  $dR/dt$ , following

the equations given in section 3.3.3. Then, the grain size  $R$  is calculated from the integration of  $dR/dt$ , using the Runge Kutta method at the second order. A time step of 50 years was used. The present model was designed to calculate grain growth evolution within ice (closed porosity). Indeed, the grain growth mechanisms implemented in our model (see section 3.3.3) are not a priori relevant for open porosity materials such as firn and snow. Therefore, we started the integration of  $dR/dt$  at the close-off depth  $z_{co}$  ( $\approx 100\text{m}$  for Dome Concordia, considered to be constant) from an initial grain size  $R_{co}$ .

We will now detail the different modules of the model. As explained above, the dating module (i) and the temperature module (ii) are coupled and have been detailed elsewhere [Parrenin *et al.*, 2001; Ritz, 1989]. For the purpose of the present model, modules (i) and (ii) simply furnish for an ice layer of age  $t_0$  and time  $t$ , its depth  $z$ , its deformation rate  $\dot{\epsilon}$  and its temperature  $T$  (see figure 3.1). The rotation recrystallization module will be introduced later in section 3.5.

### 3.3.2 Pinning module

#### 3.3.2.1 Dust

The Coulter counter analysis determines the size distribution of the particles, but does not give any information about their shape. In the analysis of the pinning pressure, which is based on classical mean field approximations detailed in the chapter 2, the particles are supposed to be spherical. X-ray tomography of LGM samples indicates that the largest dust particles are located along the grain boundaries (section 2.4.2.2). In what follows, we suppose that this is the case for all the particles, at least initially (see section 3.6 about unpinning). Consequently, as detailed in section 2.4.2.1, the pinning pressure  $P_{Zd}$  is given by:

$$(3.1) \quad P_{Zd} = \frac{\pi\gamma R \langle r_d \rangle N_d}{3}$$

where  $\gamma$  is the grain boundary free energy,  $\langle r_d \rangle$  is the average dust particle radius and  $N_d$  the number of particles per unit volume of ice.

#### 3.3.2.2 Bubbles

The first assumption made in this section concerns the mobility of the bubbles. We assume that the bubbles mobility is negligible compared to the grain boundaries mobility. This point, which remains to consider that bubbles are immobile, has been discussed in section 2.3.3.3. In this case the bubbles pin the boundaries in the way the dust particles do. Observations detailed in the chapter 2, (figure 2.6), show the evolution of bubbles

location with depth. These observations show that the proportion of bubbles randomly located in the ice increase with depth. As stressed in the chapter 2, this indicates that grain boundaries can partly unpin from bubbles (the same behaviour is observed for the clathrates). The associated pinning pressure  $P_{Zb}$  is given by:

$$(3.2) \quad P_{Zb} = \left( p_{bt_j} + \frac{p_{b_{gb}}}{3} \right) \times \pi \gamma R \langle r_b \rangle N_b + 2\pi \gamma N_b p_{b_{ran}} (\sigma_b^2 + \langle r_b \rangle^2)$$

where the index  $b$  stands for "bubbles",  $p_{bt_j}$  (respectively  $p_{b_{gb}}$  and  $p_{b_{ran}}$ ) is the proportion of bubbles at triple junction (respectively along grain boundaries and randomly distributed),  $\langle r_b \rangle$  is the average bubble radius,  $N_b$  the number of bubbles per unit volume of ice and  $\sigma_b$  is the standard deviation of the bubble size distribution. Following *Lipenkov* [2000], we consider that the relative standard deviation  $\sigma_b/\langle r_b \rangle$  is equal to 0.4 and is used to estimate  $\sigma_b$ .

To calculate the bubble density  $N_b$ , we first neglect the coalescence of bubbles. Therefore, above the bubble→clathrate transition zone (see section 3.3.2.3 for the evolution of  $N_b$  within the transition zone),  $N_b$  is constant for a given ice layer and is equal to  $N_{co}$ , the density of bubbles at close-off.  $N_b$  is not a function of time, but is a function of age. We did not choose to estimate  $N_{co}$  from a densification model. Instead, we used a simple correlation observed for the Dome C ice core, and completed with the more detailed Vostok dataset, between the surface temperature at the time of deposition  $T_0$  (given by the isotopes) and the bubble density of the layer (figure 3.2):  $N_{co}$  decreases linearly with increasing temperature:

$$(3.3) \quad N_{co} = 6.710 - 0.03 \times T_0$$

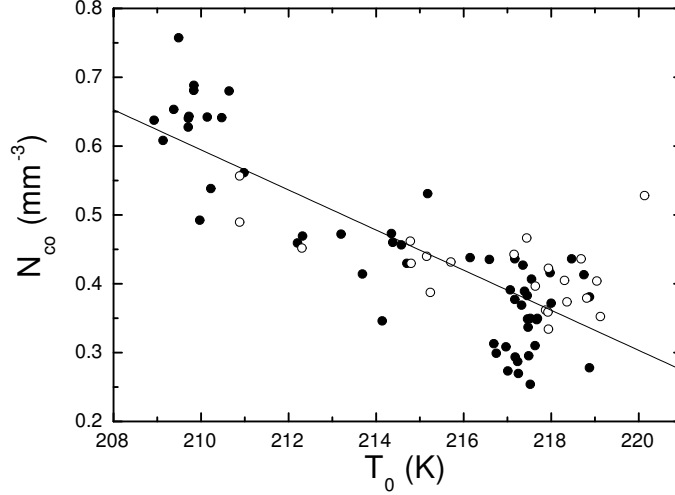
where  $T_0$  is expressed in Kelvins and  $N_{co}$  in  $\text{mm}^{-3}$ . Note that the few measures of  $N_b$  (above the transition zone) available for the Dome Concordia ice core are in good agreement with the Vostok data (see figure 3.2).

Following *Lipenkov* [2000], the bubbles mean radius  $\langle r_b \rangle$  can be calculated from the volume of air inclusions  $V_i$  :

$$(3.4) \quad \langle r_b \rangle = \left( \frac{3}{4\pi} V_i k_b^3 N_b \right)^{\frac{1}{3}}$$

where  $k_b = 1 + (\sigma_b/\langle r_b \rangle)^2$  is a constant equal to 1.16 [*Lipenkov*, 2000].  $V_i$  is related to the ice density (so to the ice porosity  $\varphi$ ) and equation 3.4 can be rewritten as :





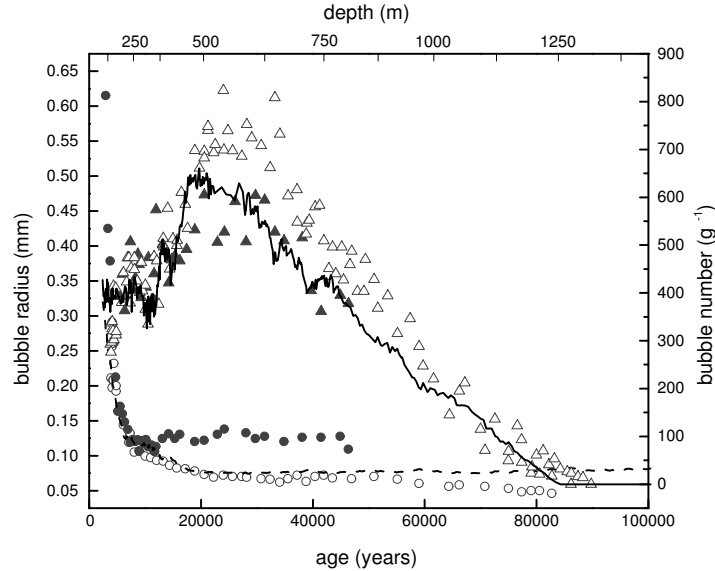
**Fig. 3.2** : Number of bubbles (above the transition zone) per unit volume of ice at the close off, versus the surface temperature at the time of deposition. Black circles: Vostok ice core data (from Lipenkov [2000]). White circles: EPICA Dome Concordia data.

$$(3.5) \quad \langle r_b \rangle = \left[ \frac{3}{4\pi} \left( \frac{1}{(1-\varphi)\rho_i} - \frac{1}{\rho_i} \right) k_b^3 N_b \right]^{\frac{1}{3}}$$

where  $\rho_i$  is the density of pure ice ( $916 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  $N_b$  has been previously determined by equation 3.3 and only the porosity  $\varphi$  has to be evaluated. Here we suppose that  $\varphi$  is only a function of depth  $z$ . For the first 100 m below the close-off, there is a significant lag between the bubble pressure and the ice load, which lead to a fast shrinking of the bubbles (relaxation zone). Below, the bubble pressure reach an asymptotic phase of densification [Lipenkov *et al.*, 1997]. From the Vostok porosity measurements (Dome C measurements are not yet available), we approximate its evolution by two exponential decreases corresponding to these two depth ranges :

$$(3.6) \quad \varphi = \varphi_0 \times \exp(-Az)$$

where  $\varphi_0 = 1.09$  (respectively  $1.03 \times 10^{-2}$ ) and  $A = 2.62 \times 10^{-2}$  ( $3.61 \times 10^{-3}$ ) for the depth range  $100 < z < 200$  (respectively  $200 < z < 500$ ). For the bubble→clathrate transition zone (500 to 1250 m), we assume that the bubble radius keeps the value



**Fig. 3.3** : Evolution of the average bubble radius (circles) and of the bubble density (triangles) with depth. White symbols: Vostok ice core (from Lipenkov [2000]). Grey symbols: EPICA Dome Concordia ice core (this work). Solid (respectively dashed) lines : bubble density (respectively radius) estimated by the model. Note that the upper axis corresponds to Dome C depths.

reached at 500 m. On the figure 3.3, are compared the bubbles measurements with the estimations made by the model, confirming the ability of our parametrization to reproduce the measurements.

### 3.3.2.3 Clathrates

As the ice layer sinks into the ice sheet, the bubbles pressure increases until it reaches the dissociation pressure of air clathrate hydrate that consists of air molecules ( $N_2, O_2$ ) trapped into cages of water molecules [Miller, 1969]. For the Dome Concordia ice core, this transformation take places theoretically at a depth of 450 m. However, the mechanism of clathrate formation is not perfectly understood. The bubble→clathrate transition occurs over a large depth range (*e.g.* from 500 to 1250 m for the Vostok ice core [Lipenkov, 2000]), one bubble may be transformed into more than one clathrate, but clathrates may coalesce later on [Salamatin *et al.*, 2003]. Here, the goal is not to study the clathrate formation or evolution, rather to determine if clathrates have an effect on grain growth. As EPICA Dome C clathrate measurements are not yet available, we follow the detailed

observations on the Vostok ice core [Lipenkov, 2000]. We consider that (i) the “bubbles + clathrates” density does not change when the ice layer sinks and is therefore equal to  $N_{co}$ , and (ii) the bubble density  $N_b$  as well as the clathrate density  $N_c$  of the layer are given by:

$$(3.7) \quad \begin{aligned} & \text{for } z < 500m \text{ (above the transition zone)} \quad \begin{cases} N_b = N_{co} \\ N_c = 0 \end{cases} \\ & \text{for } 500m \leq z \leq 1250 \text{ (transition zone)} \quad \begin{cases} N_b = \frac{N_{co}}{750}(1250 - z) \\ N_c = N_{co} - N_b \end{cases} \\ & \text{for } z > 1250m \text{ (bubble free ice)} \quad \begin{cases} N_b = 0 \\ N_c = N_{co} \end{cases} \end{aligned}$$

Note that points (i) to (ii), which are based on observations [Lipenkov, 2000], could be understood as the fact that one bubble transforms into one clathrate and clathrate coalescence is negligible.

Following Lipenkov [2000], within the bubble free ice the clathrates mean radius  $\langle r_c \rangle$  can be estimated from :

$$(3.8) \quad \langle r_c \rangle = \left( \frac{3}{4\pi k_c^3 N_c} \frac{d_s}{d_h} V_s \right)^{\frac{1}{3}}$$

where  $k_c$  is a constant equal to 1.09,  $N_c$  ( $= N_{co}$  for the transition zone, see equation 3.7) is given by equation 3.3, the air content  $V_s = 0.09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  at standard conditions (*i.e.*,  $T = 273.1 \text{ K}$  and  $P = 0.1013 \text{ MPa}$ ) [EPICA Community members, 2004] and the ratio of the density of air at standard conditions over the density of air molecule in clathrate,  $d_s/d_h$ , is equal to  $6.337 \times 10^{-3}$  [Lipenkov, 2000]. Note that in equation 3.8 the only variable  $N_c$  is a function of age  $t_0$ .  $\langle r_c \rangle$  is a characteristic of the considered ice layer. For the sake of continuity, we make an additionnal approximation: when the clathrates appear in the transition zone, they already have their final radius. This assumption produces a slight overestimation of  $\langle r_c \rangle$  for the shallow part of the transition zone (500 – 750 m).

There are observations showing clathrates pinning moving boundaries in polar ice [Uchida *et al.*, 1993]. However, these scarce and qualitative observations do not allow to firmly conclude about the quantitative role of clathrates as pinning objects for grain growth. This strongly depends on the mobility of clathrates vs the mobility of grain boundaries. Two extreme opposite hypotheses will be considered below:

(i) Low mobility hypothesis: like bubbles, clathrates are immobile. In this case, the

pinning pressure exerted by clathrates is given by (3.2) with the index  $c$  instead of  $b$ . The evolution of the clathrate location with depth has been detailed in figure 2.6. The relative variance  $\sigma_c/\langle r_c \rangle$  of the clathrate size distribution is considered to be equal to 0.3 [Lipenkov, 2000].

(ii) (Very) high mobility hypothesis: clathrates are so mobile that they do not exert any significant pinning pressure on GB.

### 3.3.3 Grain growth

The grain growth equations implemented in this module are based on classical mean field models developed in metallurgy 50 years ago (see *e.g.* [Humphreys and Hatherly, 1996] for an overview on normal grain growth mechanisms and modelling, as well as the chapter 2 for an application to polar ice). The basic equation for normal grain growth in the presence of pinning objects reads [Burke and Turnbull, 1952] :

$$(3.9) \quad \frac{dR}{dt}|_{gg} = \mu(P - P_Z)$$

where  $P = \alpha\gamma/R$  is the driving pressure for grain growth,  $P_Z$  the pinning pressure exerted by the pinning objects and  $\mu$  the grain boundary mobility.  $\alpha$  is a geometrical constant that depends on the considered model and falls within the range  $0.25 \leq \alpha \leq 1$  (in the original approach of Burke and Turnbull [1952],  $\alpha$  was implicitly set to 1). Equation 3.9 can be rewritten as follows:

$$(3.10) \quad \frac{dR}{dt}|_{gg} = K \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_Z} \right)$$

where  $K = \mu\alpha\gamma$  is an Arrhenius temperature dependent constant, and  $R_Z = \alpha\gamma/P_Z$  is the limiting grain size. Equation 3.10 shows clearly the non-linear decay of the growth rate  $dR/dt$  towards zero as the grain size  $R$  approaches  $R_Z$ .

Here we consider three kinds of pinning objects : the insoluble particles, the bubbles and the clathrates. The total pinning pressure  $P_Z$  acting against grain growth is simply the sum of the contributions of the different objects,  $P_Z = P_{Zd} + P_{Zb} + P_{Zc}$  [Alley *et al.*, 1986a]. Combining the equations 3.2, 3.9 and 3.10, we obtain the following expression for the grain growth rate:

$$(3.11) \quad \frac{dR}{dt}|_{gg} = K_0 e^{\frac{-E_A}{RGT}} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{\alpha\gamma} \sum_{x=b,c,d} P_{Z_x} \right)$$

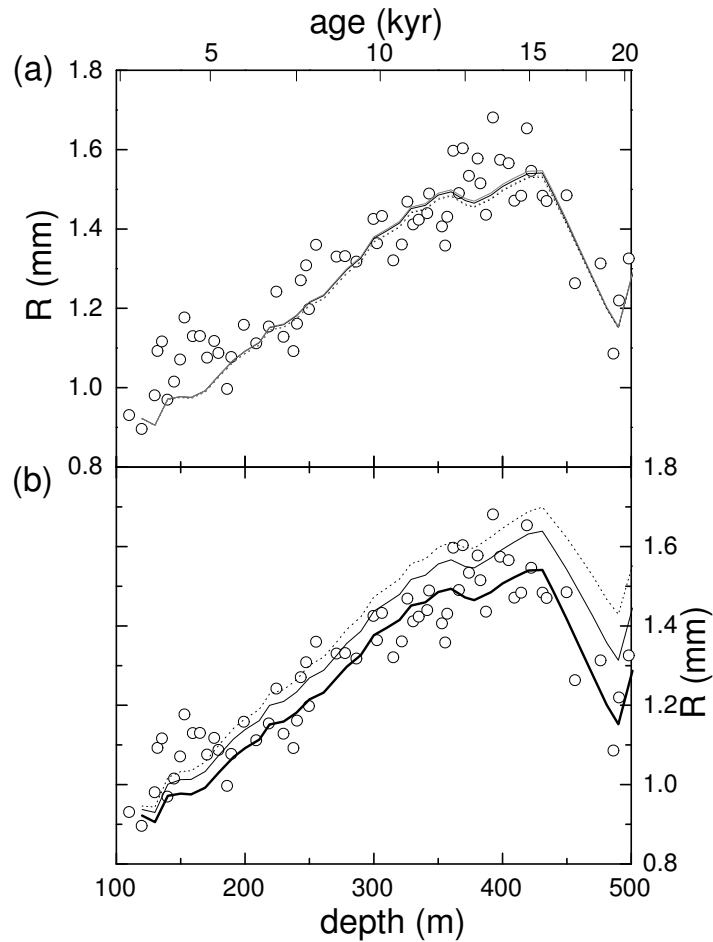
where  $K_0$  is a grain growth constant expressed in  $\text{mm}^2 \text{yr}^{-1}$ ,  $E_A$  the activation energy for normal grain growth in polar ice,  $R_G = 8.314$  S.I, and the sum of  $P_{Z_x}$  (given by equation 3.2) is made for the three kind of pinning objects denote by index  $x$ . At each time step, the grain growth module integrate equation 3.11 for each ice layer, using the information coming from the pinning module ( $P_{Z_x}$ ) and the temperature module ( $T$ ).

For a given ice layer, the integration starts at close-off by an initial grain size  $R_{co}$ . For the present time,  $R_{co}$  was measured at  $0.90 \pm 0.07$  mm. *Arnaud* [1997] reported a slight change in the number of bubbles per grain between LGM (1.72) and Holocene (1.56) for the Vostok core. This change is negligible for the purpose of this work, and to estimate the evolution of  $R_{co}$  we will assumed that the number of bubbles per grain is independent of age. Knowing the evolution of  $N_{co}$  with climate (relation 3.3) as well as  $R_{co}$  for present conditions, the evolution of  $R_{co}$  can be determined.

### 3.3.4 Sensitivity of the model to the parameters $K_0$ , $E_A$ and $\alpha$

The model detailed above is based on classical mean field approximations of normal grain growth affected by second-phase particle pinning. Some of the parameters entering equation 3.11 have been measured along the Dome Concordia ice core, such as  $N_d$  and  $\langle r_d \rangle$ . Others have been fixed from simple physics as well as empirical relations, such as  $N_b$ ,  $N_c$ ,  $\langle r_b \rangle$  and  $\langle r_c \rangle$ . The three remaining key parameters,  $K_0$ ,  $E_A$  and  $\alpha$ , cannot be estimated directly from independent measures along the core. We have shown in the chapter 2 that the parabolic normal grain growth law (equation 2.2) was not observed for polar ice, even for Holocene ice, possibly as the result of bubbles pinning (see section 3.4.2 of this paper). Therefore, the effect of  $R_Z$  in relation (3.10) cannot be neglected in order to estimate  $K$ . Values of the activation energy  $E_A$  have been given in the literature within the following range:  $42.4 - 52 \text{ kJ mol}^{-1}$  [*Paterson*, 1994; *Duval*, 1985], whereas *Gow* [1969] reported a value of  $K_0 = 1.5 \times 10^8 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1}$  for an activation energy of  $48.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Note, however, that all these values have been calculated with the implicit assumption that normal grain growth was not affected by pinning. Therefore, the values of  $K$  have been most probably underestimated when calculated from a linear regression between the average grain area ( $\sim \langle R^2 \rangle$ ) and  $t$ . On the other hand, as explained in the chapter 2, different authors have proposed different values of the geometrical constant  $\alpha$  within the range  $0.25 - 1$ .

To set the values of the triplets ( $K_0$ ,  $E_a$ ,  $\alpha$ ) we calculated the mean deviation between the model and the data over the depth range  $100 - 500$  m, which include the termination I and the Holocene, for numerous triplets within the ranges  $0.25 \leq \alpha \leq 1$ ,  $1.10^7 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1} \leq K_0 \leq 5.10^8 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1}$  and  $42 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq E_a \leq 53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . In a first step are eliminated the triplets which deviate from the data more than the intrinsic variability



**Fig. 3.4** : Evolution of the measured  $\langle R \rangle$  and simulated grain size  $R$  over the depth range 100–500 m. White circles: measurements. (a) sensitivity of the model to different values of  $K_0$  and  $E_a$ . The three simulations have the same value of  $\alpha = 0.25$ . Black solid line :  $K_0 = 1 \times 10^7 \text{ mm}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Black dotted line :  $K_0 = 5 \times 10^7 \text{ mm}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Grey solid line :  $K_0 = 9 \times 10^7 \text{ mm}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (b) sensitivity of the model to  $\alpha$ . The three simulations have the same values of  $K_0 = 1 \times 10^7 \text{ mm}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Thick line :  $\alpha = 0.25$ . Thin line :  $\alpha = 0.35$ . Dotted line :  $\alpha = 0.45$ .

on  $\langle R \rangle$  (0.07 mm, see section 2.4.1). This constrains  $\alpha$  within the range 0.25 – 0.5, and the couple  $(K_0, E_a)$  within a band of values that correspond to the same value of the growth rate  $K = K_0 \exp(-E_a/RT) = 1 \times 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$ . Indeed, as the upper ice sheet is almost isothermal, the sensitivity of  $K$  to the temperature is small within the depth range 100 – 500, as illustrated on figure 3.4a. We fixed the activation energy to 46 kJ mol<sup>-1</sup>, close to the median value of the acceptable range. Consequently,  $K_0$  is fixed to  $1.10^7 \text{ mm}^2 \cdot \text{yr}^{-1}$ . The sensitivity of the model on  $\alpha$  is larger, as shown on figure 3.4b. From this figure, we set  $\alpha = 0.25$ . This low value of  $\alpha$  expresses a strong effect of pinning (equation 3.11). The triplet  $(K_0, E_a, \alpha)$  being fixed, we can now model the whole grain size profile down to 2135 m, and test its sensitivity to different parameters such as the temperature, the bubble or the dust content.

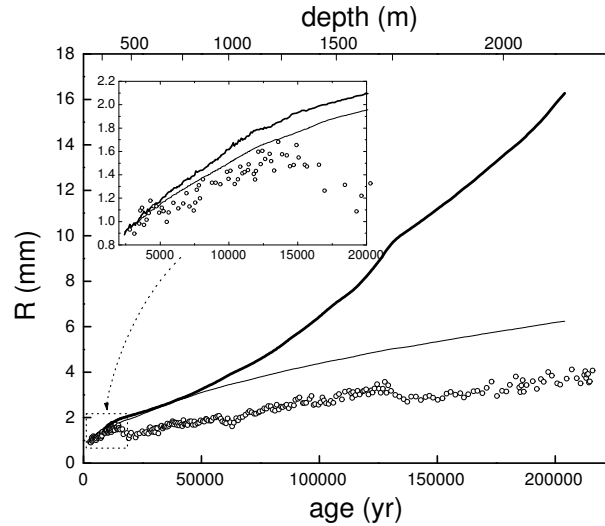
## 3.4 results

### 3.4.1 Role of temperature

In a first step we run the model taking into account only the effect of temperature, which varies with time  $t$  and age  $t_0$  (see figure 3.1 and section 3.3.1). This remains to neglect the pinning effect of the dust, bubbles and clathrates. It is clear from figure 3.5 that the correlation of the grain size profile with climatic transitions is not directly induced by the temperature variations. This confirm the analysis of *Duval and Lorius* [1980]; see also section 2.5.1. Actually, the strongest effect of temperature is related to the increase of  $T$  with  $z$ . This is illustrated on figure 3.5 by a comparison between an isothermal profile ( $T = -55^\circ\text{C}$  (the current surface temperature) whatever  $z$ ) and the profile taking into account all the temperature effects.

### 3.4.2 The effect of pinning

In the chapter 2, we observed a grain growth law exponent ( $m = 3.2$ ) larger than the theoretical exponent ( $m = 2$ ) during the Holocene. The results of the present model strongly suggest that the pinning effect of bubbles is responsible for this increase of  $m$ . On figure 3.6 are plotted, along with the experimental data, two simulated profiles over the depth range 100 – 400 m corresponding to Holocene. The first one takes into account only the temperature effects. It significantly deviates from the data and is best fitted by equation 2.4 with  $m = 1.8$ . In this case  $m$  is lower than 2 as the result of the increase of temperature with depth. The second one takes into account also the pinning effect of bubbles and dust particles. According to the setting procedure described in section 3.3.4, the agreement with the data is good. More importantly, this simulated profile gives  $m = 2.7$ , *i.e.* significantly larger than the parabolic exponent. This shows that



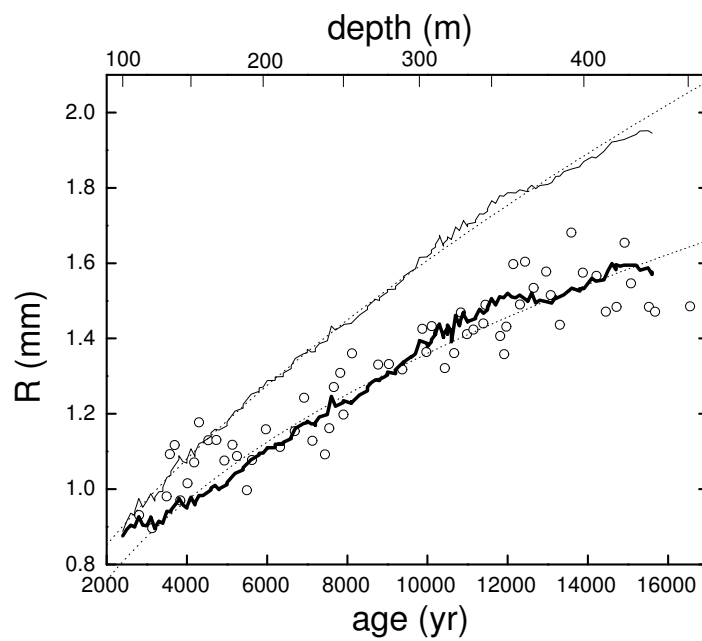
**Fig. 3.5** : Effect of the temperature. White circle: the measurements ( $\langle R \rangle$ ), thick line: simulation taking into account only the temperature changes (with time and age). Thin line: simulation for an isothermal ice-sheet at  $-55^\circ\text{C}$ . The inset details the results for the first 20 kyr.

the departure of the grain growth law from the theoretical kinetics is most likely the result of bubbles pinning. Indeed, on figure 3.7 are shown the relative contributions of the different objects (particles, bubbles, clathrates) to the global pinning pressure  $P_Z$ . It shows that dust particles contribute to only 6% in average over the Holocene ( $100 \leq z \leq 450$ ). Moreover,  $R$  is much smaller than  $R_Z$  during the Holocene (see figure 3.7), implying that the boundaries mobility is not governed by the bubbles mobility, as already discussed by *Alley et al.* [1986a] as well as in the chapter 2.

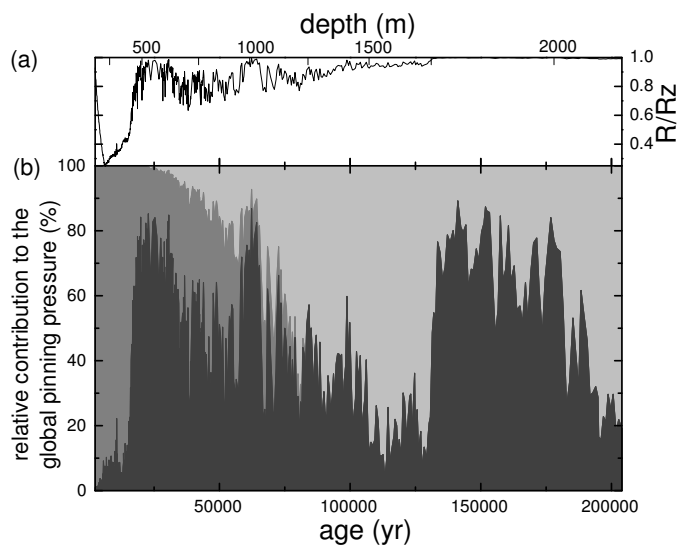
These effects of temperature increase with depth and of bubbles pinning, which act on an opposite way, are also present in other ice cores. This raises the difficulty to estimate a grain growth rate and a corresponding activation energy from grain size data in shallow ice, assuming a parabolic grain growth law.

On figure 3.8 we compare with the data different simulated profiles down to 2135 m. Note that all these simulations include the effects of temperature changes with  $z$  and  $t_0$ . Not surprisingly, the effect of bubbles and clathrates pinning shown on figure 3.8a cannot explain the strong decreases of  $\langle R \rangle$  with climatic transitions. However, as  $R$  approaches  $R_Z$  within deep ice (figure 3.7), clathrate pinning result in a limited grain size decrease observed at transition 5-6. On the other hand, the effect of the dust particles pinning shown on figure 3.8b is responsible for these decreases of  $\langle R \rangle$ , in agreement with the





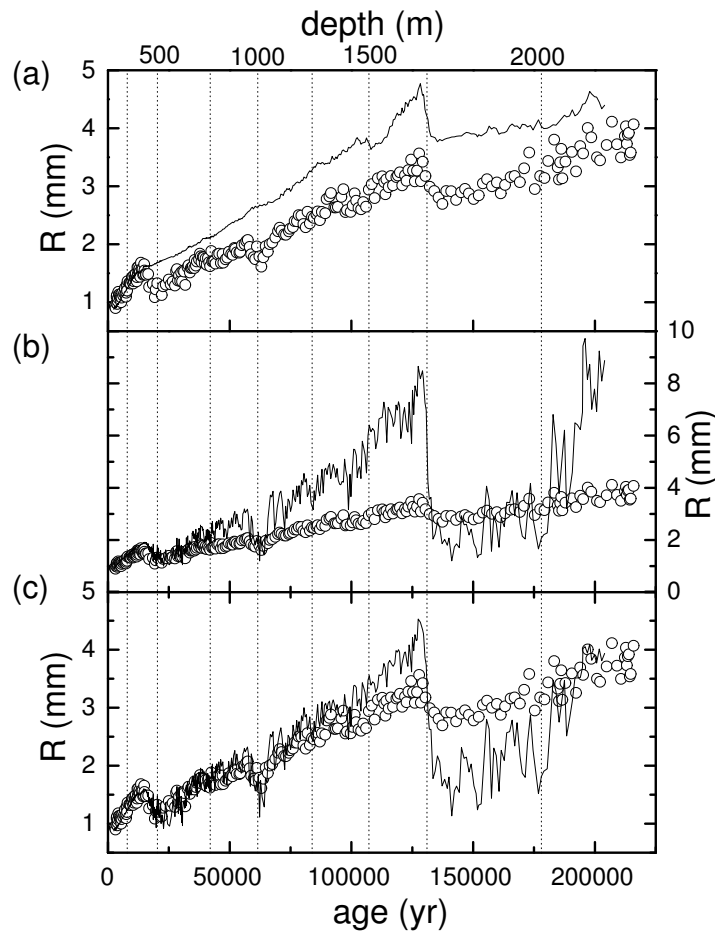
**Fig. 3.6** : Influence of the pinning effect on the grain growth law exponent during the Holocene (equation 2.4). White circles :  $\langle R \rangle$ . Thin line : only the temperature effects are taken into account in this simulation. The corresponding dotted line shows the best fit for this simulation, giving  $m = 1.8$ . Thick line : the pinning effect of bubbles and dust particles is introduced. The corresponding dotted line shows the best fit for this simulation, giving  $m = 2.7$ .



**Fig. 3.7 :** (a) Evolution of the ratio  $R/R_Z$  with depth, taking into account the cumulated effect of particles, bubbles and clathrates. (b) Evolution with depth of the relative contributions of the different pinning objects to the global pinning pressure  $P_Z$ . Dark grey : dust particles. Grey: bubbles. Light grey : clathrates.

conclusion of the chapter 2. This preponderant effect of the dust particles on the grain size during glacial maxima is clearly shown on figure 3.7, as dust particles contribute to about 80% of the pinning pressure in this case. However, the simulated profile of figure 3.8b significantly overestimates  $\langle R \rangle$  in different places. Adding the effect of all the pinning objects (bubbles, clathrates and dust particles), our model is able to accurately reproduce the observed profile down to about 100 kyr ( $\sim 1400$  m), in terms of its general trend as well as local fluctuations (see figure 3.8c). The simulated profile shown on figure 3.8a and 3.8b have been obtained with a low mobility hypothesis for the clathrates. The extreme opposite situation (*i.e.* very high clathrate mobility) is unlikely, as it would result into a very large overestimation of the grain sizes below 1200 m (not shown).

Below 1000 m, we observed two problems: (i) the simulation overestimates  $\langle R \rangle$  down to termination III at 1750 m, but (ii) underestimates  $\langle R \rangle$  below. In section 3.5, we show that (i) can be explained by the effect of the rotation recrystallization, whereas section 3.6 discusses the role of dust particles unpinning to explain (ii).



**Fig. 3.8** : Pinning effect on the grain size evolution. White circles : measured grain size  $\langle R \rangle$ . (a) line: simulation taking into account the pinning effect of bubbles and clathrates. (b) line: simulation taking into account the pinning effect of dust particles. (c) line: simulation taking into account the pinning effect of bubbles, clathrates and dust particles.

## 3.5 Rotation recrystallization

We mentioned in the chapter 2 that rotation recrystallization is likely to occur along the EPICA Dome C ice core, as revealed by a modification of the distribution of the angles at triple junction below 800 m. Along the Byrd ice core, as well as the GRIP ice core, it has been argued that rotation recrystallization is strong enough to balance grain growth below 400 m (respectively 650 m for GRIP) [Alley *et al.*, 1995; Thorsteinsson *et al.*, 1997]. Along the EPICA ice core, lower strain rates imply lower recrystallization rates that are unable to balance grain growth down to 2200 m. Consequently, the rotation recrystallization rate cannot be deduced from an equilibrium with the normal grain growth rate, as it was done by Montagnat and Duval [2000] for the GRIP core. A model is therefore required.

### 3.5.1 Rotation recrystallization module

We followed the dislocation density-based modeling framework proposed by Montagnat and Duval [2000]. The evolution of the dislocation density  $\rho$  with depth is the result of different terms. First, the increase of  $\rho$  due to the work hardening can be deduced from the Orowan's relationship:

$$(3.12) \quad \frac{d\rho^+}{dt} = \frac{\dot{\epsilon}}{2bR}$$

where  $\dot{\epsilon}$  is the strain rate and  $b$  the Burgers vector. The dislocation mean free path is assumed to correspond to  $2R$ , meaning that dislocations cross the whole grain.

The second term is a consumption term: as a grain boundary moves during grain growth, dislocations located in the area swept by the boundary disappear. This decrease of  $\rho$  due to grain boundary migration can be expressed as:

$$(3.13) \quad \frac{d\rho_{gg}^-}{dt} = \frac{\beta\rho\frac{dR}{dt}|_{gg}}{R}$$

where  $\frac{dR}{dt}|_{gg}$  is defined by equation 3.11 and  $\beta$  is a coefficient which indicates a possible heterogeneous location of the dislocations within the grain (*i.e.* higher density near grain boundaries if  $\beta > 1$ ). Here,  $\beta$  is set to 2 in agreement with the result of Montagnat and Duval [2000] on the GRIP ice core and with the hypothesis about the dislocation mean free path discussed above. In the shallow part of the ice sheet, rotation recrystallization does not occur as  $\rho$  is too small. In this case the evolution of the dislocation density can be calculated from equations 3.12 and 3.13:

$$(3.14) \quad \frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho^+}{dt} - \frac{d\rho_{gg}^-}{dt}$$

For all the ice layers,  $\rho$  is calculated at each time step by integration of equation 3.14 assuming an initial density  $\rho_0 = 1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  for undeformed ice [Duval *et al.*, 2000]. This value is assumed to be independent of the age  $t_0$  of the ice layer. The different variables needed for the estimation of  $\rho$  are given by the other modules of the model described in section 3.3.1. Indeed  $\dot{\varepsilon}$  (respectively  $\frac{dR}{dt}|_{gg}$  and  $R$ ) comes from the dating (respectively the grain growth) module (see also figure 3.1).

Then, following *Montagnat and Duval* [2000], we assume that the decrease of the dislocation density by the formation of a sub-boundary can be calculated assuming that subgrains misoriented by an angle  $\theta$  contain only geometrically necessary dislocations. Therefore, the associated dislocation density  $\rho_{sb}$  consumed for the formation of a sub-boundary of average size  $2R$  is given by:

$$(3.15) \quad \rho_{sb} = \frac{\theta}{bR}$$

It is further assumed that when  $\theta$  reaches a threshold value  $\theta_c = 5^\circ$ , the sub-boundary becomes a true grain boundary: its nature changes, as the boundary can no longer be considered as a simple superposition of dislocations, and the misorientation between the two new grains is large enough to be easily detectable on a thin section. Averaged over the whole grain population, this threshold value  $\theta_c$  corresponds to a threshold dislocation density  $\rho_c$ . Rotation recrystallization is assumed to start when  $\rho$  reaches  $\rho_c$ . If  $\rho$  exceed  $\rho_c$ , the dislocation density excess  $\Delta\rho = \rho - \rho_c$  produced by the deformation (integration of equation 3.14) is entirely consumed by the rotation recrystallization. Following this assumption and from equation 3.15, rotation recrystallization induces a negative contribution to the grain growth rate:

$$(3.16) \quad \frac{dR}{dt}|_{plg} = -\frac{bR^2}{\theta_c} \times \frac{d\rho_{sb}}{dt} = -\frac{bR^2}{\theta_c} \times \frac{\Delta\rho}{\Delta t}$$

Note that  $\frac{dR}{dt}|_{plg}$  is strongly linked to the grain growth parameters as the value of  $\Delta\rho$  is governed by the values of  $R$  and  $\frac{dR}{dt}|_{gg}$  through equation 3.13 which themselves are functions of temperature and pinning effect (equation 3.11). Then,  $\frac{dR}{dt}|_{plg}$  is used by the grain growth module to calculate the global grain growth rate:

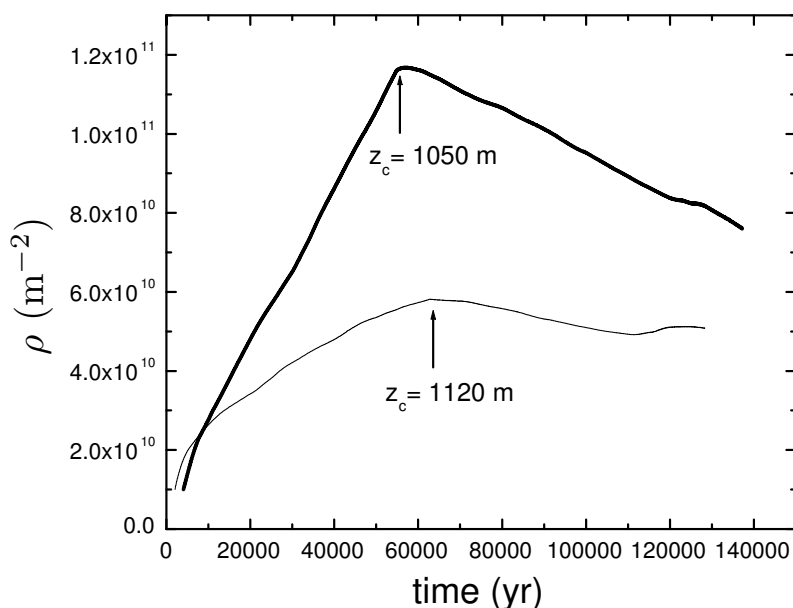
$$(3.17) \quad \frac{dR}{dt} = \left. \frac{dR}{dt} \right|_{gg} + \left. \frac{dR}{dt} \right|_{plg}$$

It is worth noting that this rotation recrystallization module does not introduce any additional adjustable parameter to the model. Note that the parameter  $\beta$  can depend on the site. The values of  $\beta$  and  $\theta_c$ , used in what follows, are based on the work of *Montagnat and Duval* [2000] on the GRIP ice core.

### 3.5.2 Effect of the rotation recrystallization on the grain size

For a given ice layer, the dislocation density  $\rho$  increases from the initial density  $\rho_0 = 1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  during the work hardening stage, until it reaches the critical value  $\rho_c$  where rotation recrystallization starts to counteract normal grain growth. As shown above,  $\rho_c$  depends on  $R$ , and  $\frac{d\rho}{dt}$  depends on  $\left. \frac{dR}{dt} \right|_{gg}$ . Therefore, the depth  $z_c$  at which rotation recrystallization begins, as well as  $\rho_c$  itself, are different for different layers. As an example, we plotted on figure 3.9 the history of the dislocation density for two different layers which are currently at depths of 1717 and 1788 m. It is worth noting that the lower horizontal axis represents the time  $t$  of the layer and not its age  $t_0$  (see section 3.3.1). These two layers correspond to two different climatic periods, respectively stages V and VI, and therefore have different dust content (respectively 2600 and 113000  $\text{mL}^{-1}$  [*Delmonte et al.*, 2004]). For the stage V ice layer (1717 m), the grain size  $R$  as well as the normal grain growth rate  $\left. \frac{dR}{dt} \right|_{gg}$  are relatively large as  $R$  as not yet reach the limiting grain size  $R_Z$ . Consequently,  $\frac{d\rho}{dt}$  during the work hardening stage as well as  $\rho_c$  ( $= 5.8 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ ) are relatively small (see figure 3.9). The reverse situation is observed for the stage VI (1788 m) layer with  $\rho_c = 1.2 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ , as the microstructure is almost pinned in this case. The rotation recrystallization starting depth  $z_c$  depends itself on  $\rho_c$  and  $\frac{d\rho}{dt}$ :  $z_c = 1120 \text{ m}$  (respectively 1050 m) for the layer currently at 1717 m (respectively 1788 m).

For the present ice core, the rotation recrystallization appears at a depth  $z_c = 610 \text{ m}$  and a dislocation density  $\rho_c = 1.9 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ . Because  $\rho_c$  is a property of the considered layer, recrystallized layers are intercalated between not recrystallized layers within the depth range 610 – 700 m. This depth range corresponds to stage II with a large dust content. Consequently the associated  $\rho_c$  is relatively large. Note that the impact of the rotation recrystallization on the grain growth rate is very small within this depth range as illustrated by figure 3.12. Below 700 m, all the layers have reached their  $\rho_c$  ( $\sim 1.1 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$  at 700 m), *i.e.* rotation recrystallization is occurring whatever  $z$  between 700 and 2135 m. This is in agreement with the standard deviation of the triple junction angles  $\sigma_\theta$  which increases from about 800 m (see section 2.5.6). The dislocation



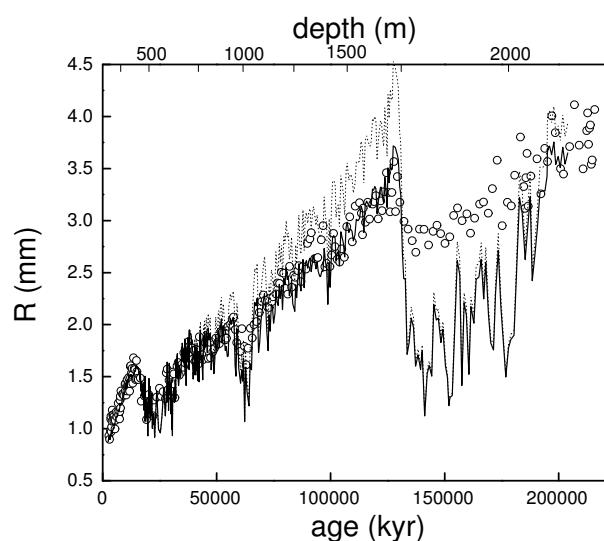
**Fig. 3.9** : History of the dislocation density for two different ice layers. Thick line: layer currently at a depth of 1788 m. Thin line: layer currently at a depth of 1717 m. Note that the horizontal axis represents the time of the layer and not its age.

densities  $\rho$  calculated with our model ( $5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2} \leq \rho \leq 2 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ ), are in agreement with the estimation of *De La Chapelle et al.* [1998] for the Vostok ice core ( $\rho \sim 1.3 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$  at a depth of 1000 m).

We compared on figure 3.10 two different simulated profiles, with and without the rotation recrystallization module (the profile without rotation recrystallization was already shown on figure 3.8c). Although the rotation recrystallization is not strong enough to balance the normal grain growth, it significantly decreases the grain size in the depth range 1000 – 1750 m. On the other hand, the rotation recrystallization does not significantly decrease  $R$  over the depths where  $R$  is closed to  $R_Z$  (stages IV and VI). In that case the complex combination of different feedbacks between pinning and rotation recrystallization effects leads to a rapid growth of grains after their subdivision. In other words, the grain size decrease induced by rotation recrystallization is quickly balanced by a rapid grain growth allowed by the relaxation of the pinning pressure  $P_Z$  (indeed, the new boundaries are not pinned). Therefore,  $R$  reaches quickly its previous value near  $R_Z$ . Note that this lower effect of rotation recrystallization on the microstructure could explain the steady value of  $\sigma_\theta$  below 1750 m (see figure 2.10).

As already mentioned, [*Cuffey et al.*, 2000] resurrected the idea that the important decrease of grain size linked to climatic changes could lead to an enhancement of the strain rate within the considered layers. We have shown that during glacial maxima, due

to a relaxation of the pinning pressure, the rotation recrystallization has a little effect on the grain size. This excludes a possible positive feedback loop between strain rate and grain size, that is smaller grains induces higher strain rate, which itself induce a decrease of the grain size by rotation recrystallization.



**Fig. 3.10** : *Effect of the rotation recrystallization on the grain size evolution. Dotted line: simulation previously shown on figure 3.8c, without rotation recrystallization. Solid line: the rotation recrystallization is introduced.*

The quantitative agreement between the profile simulated with rotation recrystallization and the data down to 1750 m is particularly striking, as the rotation recrystallization module does not introduce any adjustable parameter (see section 3.5.1). The comparison of the present case with the GRIP core is enlightening. For the GRIP core, the strain rates are much larger. This induces larger recrystallization rates which are able to balance normal grain growth over the range 500 – 1500 m [Thorsteinsson *et al.*, 1997]. This recrystallization rate can be expressed as the time needed to subdivide each grain into two parts. Castelnau *et al.* [1996] estimated this time to be about 2000 years for the GRIP core whereas we obtained much larger values between 12000 and 20000 years for the Dome C ice core.



### 3.6 Unpinning of grain boundaries

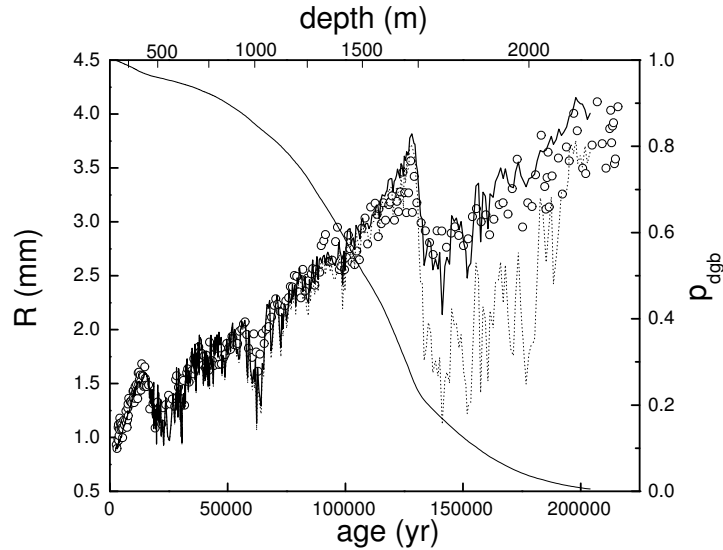
As shown on figure 3.10, the present model, taking into account the evolution of temperature, the pinning effect of dust particles, bubbles and clathrates, as well as the rotation recrystallization, is able to accurately reproduce the measurements down to 1750 m. Below this depth, the model significantly underestimates  $\langle R \rangle$ . As a matter of fact, we have shown on figure 2.8 that the predicted limiting grain size induced by the dust particles  $R_{Z_d}$  is smaller than  $\langle R \rangle$  within the depth range 1750 – 2000 m. To remove this paradox, an additional process has to be introduced, namely the unpinning of grain boundaries from the dust particles. So far, we neglected this process, assuming that a pinned microstructure was frozen in its evolution. However, observations performed on the Vostok ice core and shown on the figure 2.6 indicate that the proportion of bubbles  $p_{b_{gb}}$  and clathrates  $p_{c_{gb}}$  located along the grain boundaries decreased with increasing depth. This can be explain only by an unpinning of GB from bubbles and clathrates. This unpinning of GB from bubbles and clathrates is already taken into account in the model through the evolution of the location of these objects summarized on figure 2.6. Such observations are not available for the dust particles.

This unpinning process has been explored by *Gore et al.* [1989], who showed that a thermally activated unpinning of GB from submicronic particles in ferrous alloys could lead to an underestimation of the grain size by the classical Zener approach. *Gore et al.* [1989] proposed the following expression for the percentage of unpinning per unit time  $dp_{d_U}$ :

$$(3.18) \quad dp_{d_U} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_U}{R_G T}\right) dt$$

where  $\nu_0$  is the attempt frequency for unpinning and  $E_U$  is an activation energy.  $\nu_0$  strongly decreases with increasing average particle radius  $\langle r_d \rangle$ . At each time step,  $p_{d_{ran}}$  (respectively  $p_{d_{gb}}$ ) increase (respectively decrease) of a value  $dp_{d_U}$ . We recall that initially  $p_{d_{ran}} = 0$  and  $p_{d_{gb}} = 1$ . This tranfer implies an increase of the limiting grain size, therefore allowing further normal grain growth. At time scales relevant to metallurgy ( $\sim$  hours), unpinning is significant for particle sizes below 100 nm, *i.e.* much smaller than the dust particles contained within polar ice ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). However the time scales involved in ice sheet flow are 8 to 10 orders of magnitude larger, making the unpinning likely within polar ice. The value of  $\nu_0$  and  $E_U$  are totally unknown for ice. Therefore, we chose to set  $E_U$  to the self-diffusion energy,  $E_U = 59.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Figure 3.11 compares the measured evolution of  $\langle R \rangle$  with two simulations, (i) without unpinning (*i.e.* the profile shown on figure 3.10) and (ii) with unpinning of GB from dust

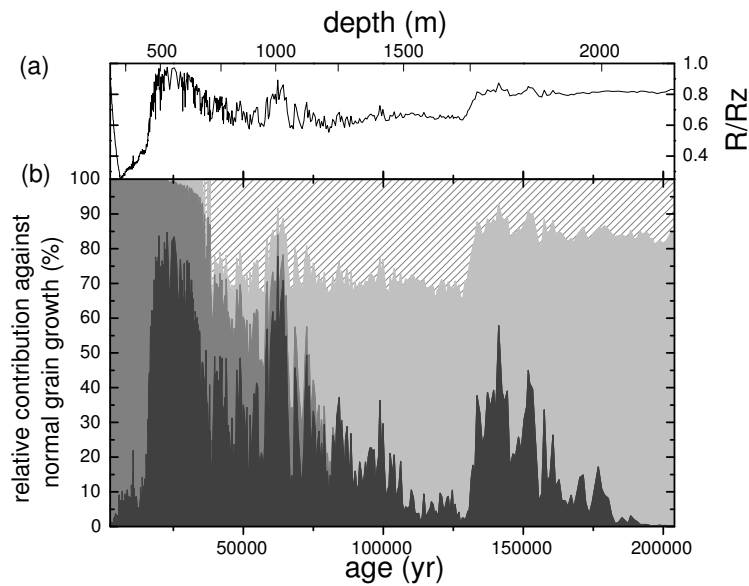


**Fig. 3.11** : *Unpinning effect. Dotted line : simulation previously shown on figure 3.10, without unpinning. Thick line: the unpinning of GB from dust particles is introduced. Thin line: evolution of  $p_{d_{gb}}$  with depth.*

particles with  $\nu_0 = 4 \times 10^8 \text{ yr}^{-1}$ . The agreement is surprisingly good, as unpinning starts to significantly affect  $R$  only from the depth of 1750 m where the previous simulation failed. This strongly suggest that unpinning indeed takes place within polar ice owing to the very large time scales involved. However, much work remains to be done in order to properly quantify this process. On figure 3.11 we also plot the evolution of  $p_{d_{gb}}$  with depth. For the LGM ice,  $p_{d_{gb}}$  is very close to 1, in agreement with the X-ray tomography analysis detailed in section 2.4.2.2. This proportion falls to almost 0 below 2000 m.

### 3.7 conclusion

In this paper, we proposed a model of grain size evolution with time and depth within cold ice sheets, that we applied to the EPICA Dome C ice core within the depth interval 100 – 2135 m corresponding to about 200 kyr. This model takes into account normal grain growth and rotation recrystallization, as well as the pinning effect of dust particles, bubbles and clathrates. As these recrystallization processes depend on temperature, the evolution of temperature with depth and climate is also taken into account. In the absence of migration recrystallization, normal grain growth is the only mechanism that increases the grain size with time. This increase is counteracted by pinning of grain



**Fig. 3.12 :** (a) Evolution of the ratio  $R/R_z$  when pinning effects, rotation recrystallization and unpinning are taken into account. (b) Evolution of the relative contributions of all the effects acting against the normal grain growth. Dark grey: contribution of the dust particles pinning. Grey: contribution of the bubbles pinning. Light grey: contribution of the clathrates pinning. Hatched area: contribution of the rotation recrystallization.

boundaries on bubbles, clathrates and dust particles, as well as by rotation recrystallization. Partial unpinning of GB from dust particles has also been introduced as a slow thermally activated process. The relative contributions of these processes acting against normal grain growth are summarized on figure 3.12.

As already discussed in previous works [*Alley et al.*, 1986a; *Thorsteinsson et al.*, 1997] and recall in the chapter 2, normal grain growth is the only significant recrystallization process within shallow ice. Here this process is modeled from classical mean fields theories [*Burke and Turnbull*, 1952]. Although normal grain growth is a thermally activated process, our model shows that the surface temperature changes cannot explain the large grain size decreases observed during glacial to interglacial transitions, in agreement with previous work [*Duval and Lorius*, 1980]. The strongest effect of the temperature  $T$  on normal grain growth is related to the increase of  $T$  with depth  $z$ .

Within shallow ice corresponding to Holocene (100 – 450 m), the model shows that, even if the grain size  $R$  is far from the limiting grain size  $R_Z$ , the pinning effect of bubbles (the contribution of dust particles to pinning is small within this depth range; see figure 3.12) explains the difference between the measured and the theoretical grain growth law exponent  $m$  (figure 3.6). In deeper ice, the important amount of insoluble impurities during the glacial maxima induces a strong pinning effect which becomes the dominant restraining force to grain growth (figure 3.12). As dust concentration follows climatic changes, this mechanism is at the root of the correlation between grain size and climate.

We showed also that clathrates have a significant effect on the grain size in deep ice, and their relative contribution to the restraining force is maximum when the dust content is low (figure 3.12). The pinning effect of clathrates cannot be neglected, as the model would overestimates the grain size within these depth ranges if the corresponding pinning force is not taken into account. Taking into account normal grain growth and pinning, the model is able to accurately reproduce the observed grain size profile down to 1400 m (see figure 3.8).

As previously shown on other ice cores [*Thorsteinsson et al.*, 1997], rotation recrystallization, which subdivides the grains, counteracts normal grain growth. In Greenland ice core (GRIP, GISP2), rotation recrystallization is strong enough to balance normal grain growth, whereas this is obviously not the case for the Dome C ice core. We estimated the effect of the rotation recrystallization on the average grain size from a modeling framework developed previously [*De La Chapelle et al.*, 1998; *Montagnat and Duval*, 2000]. For the present ice core, the model predicts the onset of the rotation recrystallization at a depth  $z_c$  around 610 m (figure 3.12). It shows also that  $z_c$  varied in the past within the depth range 600 – 1400 m. The effect of rotation recrystallization on the grain size is a function of the considered layer. The effect of rotation recrystallization is particularly strong for layers with a low dust content and thus a grain size far from the critical radius

( $R/R_Z \lesssim 0.7$ , see figure 3.12). If rotation recrystallization does not balance normal grain growth in the present case, it is strong enough to compensate the grain size overestimation observed on figure 3.10. Taking into account rotation recrystallization, our model is able to accurately reproduce the grain size measurements down to 1750 m.

To explain the underestimation of the modeled grain size below 1750 m, we introduced a slow thermally activated unpinning of GB from dust particles, following a theoretical analysis developed for ferrous alloys [Gore *et al.*, 1989]. This allowed to accurately model grain size evolution over the entire depth range 100 – 2135 m. This unpinning process implies that below 2000 m GB unpinned from most of the particles. However, this analysis of GB unpinning in polar ice remains very preliminary.

The model of grain size evolution in polar ice presented in this paper significantly improves our understanding of recrystallization processes in cold ice sheets, as well as the relation between the grain size evolution and climatic signals. In other ice cores, characterized by different temperature profiles, different accumulation rates and different strain rates, the same processes have different contributions depending on the depth. It would be therefore interesting to extend the present modeling framework to these different ice cores.

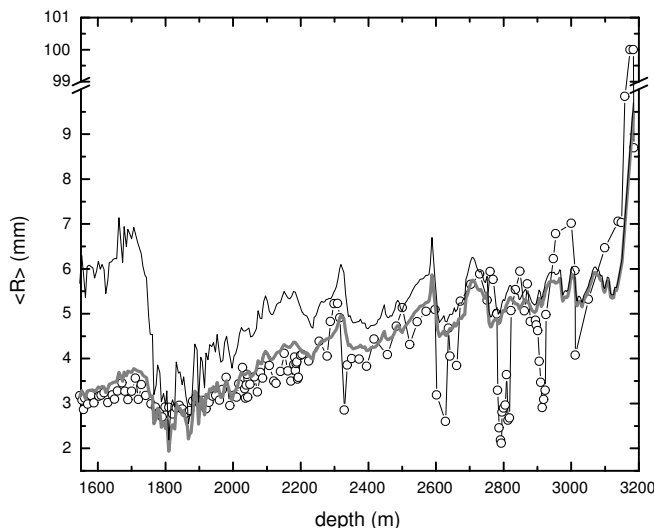
## Chapitre 4

# Epilogue et Conclusion de la première partie

### Conclusion of the first part

#### 4.1 Prolongement des simulations jusqu'à 3185 m

L'étude présentée dans le chapitre 3 s'attache à simuler l'évolution de  $\langle R \rangle$  d'une profondeur de 100 m jusqu'à 2135 m. Il a été montré que la prise en compte des processus de recristallisation attendus à ces profondeurs (croissance normale et recristallisation par rotation), et de l'épinglage des joints de grain (et de désépinglage le cas échéant) par les bulles, les clathrates et les poussières, permettait de modéliser convenablement l'évolution observée. Récemment, les principales mesures (isotopes et taux de poussière) ont été étendues jusqu'à 3139 m (3185 m pour les mesures de la microstructure) [*EPICA Community members*, 2004]. Il est intéressant de prolonger l'utilisation du modèle (chapitre 3) jusqu'à cette profondeur afin d'évaluer sa validité dans la partie la plus profonde de la carotte. De 3139 à 3185 m les mesures du contenu en impuretés n'ayant pas encore été effectuées à ce jour, les simulations ne pourront pas convenablement prendre en compte l'effet d'épinglage des poussières. Aussi, pour cette gamme de profondeur, nous supposons que le contenu en poussière est faible (période Interglaciaire) et égal à la valeur moyenne mesurée au cours de l'Holocène ( $3800 \text{ mL}^{-1}$ ). Cette hypothèse est grossière, et si les poussières ont toujours un rôle aussi important sur l'évolution de  $\langle R \rangle$  pour les couches les plus profondes, les simulations ne permettront pas de reproduire convenablement la rapide décroissance de  $\langle R \rangle$  observée à 3180 m (figure 4.1). Néanmoins, cela nous permettra d'examiner si la tendance générale de l'évolution de  $\langle R \rangle$  est convenablement simulée.



**Fig. 4.1 :** Evolution de  $\langle R \rangle$  en fonction de la profondeur entre 1500 et 3200 m. Les cercles vides correspondent aux mesures, le trait gris correspond à une simulation prenant en compte la croissance normale, la recristallisation par rotation, l'effet de l'ensemble des objets épinglants (bulles, clathrates et particules de poussière), et un effet de désépinglage des particules de poussière. Le trait plus fin correspond à l'évolution du rayon critique total  $R_z$ . Noter la rupture de l'axe des ordonnées entre 10 et 99 mm.

Sur la figure 4.1, les résultats de la simulation entre 1500 et 3185 m sont présentés (trait gris) et comparés aux mesures (cercles). Cette simulation prolonge celle présentée précédemment sur la figure 3.11, les processus affectant la taille de grain et les paramètres ajustables (voir chapitre 3) étant identiques. Trois aspects méritent d'être discutés. Il apparaît tout d'abord (i) que la tendance générale est correctement simulée jusqu'à 2900 m, l'augmentation de  $R$  correspondant à celle observée sur  $\langle R \rangle$ . Par contre, (ii) en dessous de 2900 m,  $\langle R \rangle$  devient supérieur aux prédictions du modèle pendant les Interglaciaires, cette différence augmentant avec la profondeur pour atteindre un ordre de grandeur à 3180 m. Enfin, (iii) l'amplitude des variations de  $\langle R \rangle$  observées au cours des transitions Glaciaire-Interglaciaire est fortement sous estimée par la modélisation.

(i) Comme nous l'avons présenté dans la section 3.6, un probable processus thermo-activé de désépinglage des particules a été introduit. L'effet devient rapidement important (voir la figure 3.11) en dessous de 1500 m, si bien que les joints de grain se sont désépinglés des particules de poussière et ces dernières se trouvent quasiment toutes dans le réseau cristallin en dessous de 2000 m. Etant donnée la localisation majoritairement aléatoire

des particules de poussière, les clathrates sont alors responsables de plus de 95% de l'effet d'épinglage. Une simulation sans l'effet d'épinglage des clathrates conduit à un  $R = 21.6$  mm à 3000 m, soit près de 3 fois les valeurs observées. Leur effet sur la taille de grain, déjà important pour de plus faibles profondeurs (section 3.4.2), devient primordial dans la partie la plus basse.

(ii) A partir de 2900 m,  $\langle R \rangle$  devient supérieur à  $R$  pendant les Interglaciaires. On peut également remarquer sur la figure 4.1 que  $R$  est proche de la valeur seuil  $R_Z$  (et même confondu en dessous de 3000 m).  $R_Z$  se trouve donc lui-même inférieur aux mesures.  $R$  ne pouvant, par définition, dépasser  $R_Z$  (voir équation 3.10), l'effet d'épinglage calculé par le modèle est trop important. A mesure que l'on s'approche du socle rocheux, la température augmente [Ritz, 1989]. Si en surface la température est à  $-55^\circ\text{C}$ , elle n'est plus que de  $-8.2^\circ\text{C}$  à 3000 m [Lefebvre E., communication personnelle]. L'hypothèse du régime de basse vitesse pour les clathrates (mobilité nulle) faite jusqu'à présent (voir section 3.3.2.3) n'est certainement plus réaliste, et la vitesse des joints de grain est alors dictée par la mobilité des clathrates. La physique des clathrates aux fortes profondeurs reste de toute façon bien mal connue.

A noter également que cette différence entre  $R$  et  $\langle R \rangle$  augmente et devient considérable (1 ordre de grandeur) vers 3180 m. Et même si les clathrates n'avaient plus aucun effet sur la taille de grain pour ces profondeurs, le modèle prédirait un  $R$  trois fois plus petit que nos observations. Cet important décalage entre le modèle et les observations suggère l'apparition d'un processus de croissance non pris en compte par le modèle affectant considérablement  $\langle R \rangle$  pour les plus grandes profondeurs. Par ailleurs, nous savons que pour des températures supérieures à  $-10^\circ\text{C}$ , la recristallisation par migration peut intervenir. Les hautes températures permettent la germination de nouveaux grains qui vont rapidement croître au détriment des grains plus déformés. La vitesse de migration des joints de grain est alors supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle de la croissance normale pour la même gamme de température [De La Chapelle et al., 1998]. Tout porte à croire que la recristallisation par migration intervient dans la partie inférieure de la carotte de Dôme C.

(iii) Bien que le modèle prédise des décroissances de  $R$  aux profondeurs attendues, l'amplitude des variations de  $R$  est bien inférieure à celle de  $\langle R \rangle$ . Comme nous venons de le rappeler, les particules de poussière ont, dans le modèle, la possibilité de se désépingler. Or nous avons également vu dans la section 3.6 que sans ce désépinglage, l'effet des particules de poussière était trop important, et la rapide décroissance de  $R$  observée à 1750 m avait alors une amplitude supérieure à celle de  $\langle R \rangle$ . Il en est de même pour les transitions plus anciennes : sans désépinglage, l'amplitude des rapides décroissances de  $R$  serait supérieure à celle de  $\langle R \rangle$ . On se trouve donc certainement dans une situation intermédiaire, les rapides décroissances de  $\langle R \rangle$  en dessous de 2135 m pouvant s'expliquer



quantitativement par l'effet d'épinglage des poussières si une part de celles-ci se trouve toujours aux joints de grain. L'équation décrivant le désépinglage (équation 3.18) répond aux observations faites sur des alliages ferreux [Gore *et al.*, 1989]. Son application au cas de la glace est délicat puisque nous ne connaissons pas la valeur des paramètres  $\nu_0$  et  $E_U$ . Le jeu de paramètres choisis ( $\nu_0 = 4 \times 10^8 \text{ an}^{-1}$  et  $E_U = 59.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) permet de simuler de façon satisfaisante l'évolution de  $\langle R \rangle$  jusqu'à 2300 m, cependant ce choix ne permet pas de décrire nos observations en dessous de cette limite. Un autre jeu de valeurs serait-il plus judicieux? En modifiant  $E_U$ , nous modifions la sensibilité à la température du désépinglage. Cela a pour conséquence de modifier la profondeur pour laquelle le désépinglage devient réellement effectif (à 1500 m 50% des particules ont quitté les joints de grain pour  $E_U = 59.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , voir figure 3.11). Cependant, le désépinglage se fera tout aussi rapidement (en terme de  $t$ ), la gamme de profondeur où les poussières sont à la fois aux joints de grain et dans la matrice restant très limitée. Tout bien considéré, changer  $E_U$  ne permettra pas d'améliorer le résultat de nos simulations. Modifier  $\nu_0$ , n'apporterait pas non plus de solution. Si  $\nu_0$  affecte effectivement la durée nécessaire pour que toutes les poussières se désépinglent, devant le caractère exponentiel de l'effet de la température, sa valeur n'a que peu d'impact. La modélisation que nous faisons est très certainement trop simple pour décrire convenablement la position des particules de poussière dans la glace. Il est envisageable que les poussières, une fois à l'intérieur du réseau puissent épingler à nouveau un joint de grain lors de sa migration, un équilibre entre désépinglage et réépinglage se mettant en place. Mais sans une étude approfondie de l'évolution de la localisation des particules de poussière, il semble bien difficile d'éclaircir davantage leur influence sur  $\langle R \rangle$ .

## 4.2 Conclusion et perspectives

Motivé par le caractère synchrone des signaux climatiques et l'évolution de la taille de grain, un important travail a été effectué afin de mieux comprendre les mécanismes affectant  $\langle R \rangle$  [Duval and Lorius, 1980; Alley *et al.*, 1986a; Petit *et al.*, 1987; Weiss *et al.*, 2002]. En nous basant sur les résultats de ces travaux, et devant l'éclairage nouveau apporté par les données plus complètes de la carotte de Dôme Concordia (chapitre 1 et 2), nous avons pu établir une revue critique des différents processus pouvant affecter la taille de grain (section 2.5). Il est ressorti qu'un effet de mémoire de la température de surface au moment de la déposition, ainsi qu'une décroissance de la mobilité des joints de grain causée par la présence d'impuretés solubles ne permettraient pas d'expliquer l'ensemble de nos observations. La tomographie au rayon-X d'un échantillon prélevé dans la glace du LGM, nous a montré que les particules de poussière semblaient préférentiellement localisées aux joints de grain. Une telle localisation augmente leur effet d'épinglage (voir

tableau 2.1) et permet d'expliquer quantitativement les croissances observées. D'autre part, les bulles et les clathrates semblent avoir un effet non négligeable sur l'évolution de  $\langle R \rangle$ . Confirmant des travaux antérieurs [Weiss et al., 2002], il apparaît finalement que la taille de grain n'est pas un paléothermomètre, mais que la concomitance entre variations climatiques et modifications de la taille des grains est induite par les changements du contenu en poussière. Si mesurer la taille des grains n'a finalement qu'un intérêt climatique assez limité, ce champ d'étude n'en reste pas moins primordial. En effet, les variations de la taille des grains pouvant avoir un effet sur l'écoulement de la glace [Cuffey et al., 2000] et par conséquent sur la datation des carottes, il semble indispensable de comprendre au mieux les processus qui régissent l'évolution de la microstructure et plus particulièrement  $\langle R \rangle$ .

Devant l'évolution complexe et simultanée des différents paramètres influençant la taille de grain (température, évolution des bulles et des clathrates, rotation par recristallisation...), une interprétation plus précise de l'évolution de  $\langle R \rangle$  apparaissait difficile sans l'aide d'un modèle. En se basant sur les observations expérimentales (chapitre 2), ainsi que sur différents travaux théoriques proposant des équations d'évolution de  $\langle R \rangle$  [Burke and Turnbull, 1952; Smith, 1948; Humphreys and Hatherly, 1996; Hillert, 1965], nous avons pu développer un modèle calculant  $R$  pour les différentes profondeurs de la carotte de Dôme Concordia.

Ce modèle n'a jamais eu pour objectif de reproduire parfaitement les variations de  $\langle R \rangle$  à l'aide d'un nombre important de paramètres ajustables. Par exemple, une variable représentant la localisation des particules dans la glace permettrait de reproduire parfaitement chacune des grandes variations observées. Mais le modèle perdrait alors une bonne part de la physique qu'il contient. Notons aussi que les déviations entre  $R$  et  $\langle R \rangle$  sont riches d'informations, et ont été mises à profit afin de déceler l'apparition de chaque mécanisme et de quantifier leur impact (effet d'épinglage des différents objets, recristallisation par rotation, désépinglage, recristallisation par migration). Nous n'avons donc ajouté aucun paramètre supplémentaire à ceux déjà présents dans les différentes équations d'évolutions, elles-mêmes issues de théories en champ moyen bien établies en science des matériaux.

L'étude faite grâce à ce modèle nous éclaire notamment sur le rôle particulier des particules de poussière. Mais il apparaît que leur localisation au sein du polycristal est un paramètre extrêmement important quant aux variations de la taille des grains. En effet, si les poussières se trouvent aléatoirement réparties dans le réseau, leur effet est bien trop faible pour pouvoir expliquer les croissances de  $\langle R \rangle$  observées (voir section 2.5.5). De plus, si les particules de poussière semblent majoritairement localisées aux joints de grain dans la partie supérieure de la carotte (voir section 2.4.2.2), leur position doit varier avec la profondeur. Sans un effet de désépinglage-réépinglage, les simula-

tions montrent que l'effet des particules ne peut convenablement expliquer l'ensemble des brusques croissances de  $\langle R \rangle$ . Une généralisation des mesures de tomographie aux rayons-X aux différentes périodes glaciaires (voir section 2.4.2.2) pourrait apporter des indications plus complètes sur la localisation des particules de poussière. Souhaitons également que de nouvelles techniques, telle que la micro fluorescence X [Morel-Fourcade *et al.*, 2004], puissent à l'avenir contribuer à répondre à cette question.

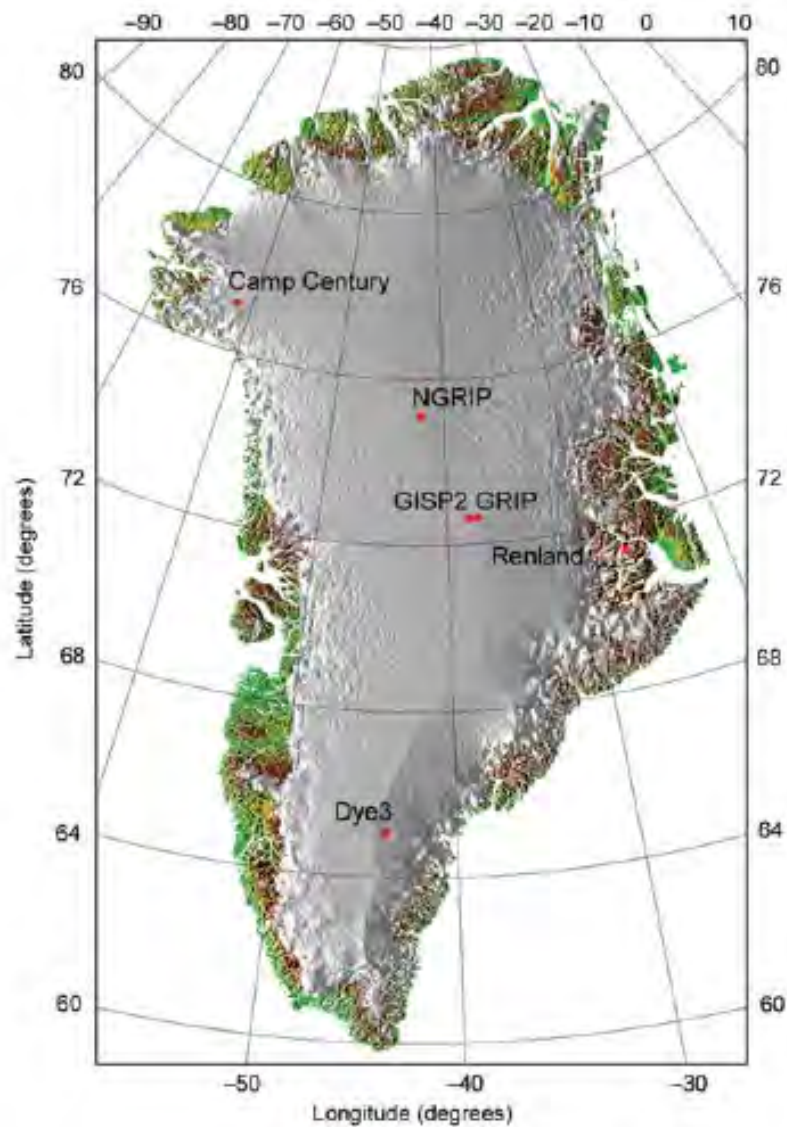
En outre, si l'étude des bulles et des clathrates a un intérêt évident pour la reconstruction de l'évolution de la composition atmosphérique [Petit *et al.*, 1999; EPICA Community members, 2004], il apparaît également que ces objets ont un effet important sur l'évolution de la microstructure. Les variations rapides de leur nombre pendant les transitions Glaciaire-Interglaciaire sont insuffisantes pour expliquer les décroissances de  $\langle R \rangle$  observées (voir section 3.4.2). Néanmoins les bulles et plus particulièrement les clathrates ralentissent considérablement la croissance des grains. Sans leur présence, les grains auraient rapidement une taille considérable, particulièrement dans la partie inférieure de la carotte pour laquelle les températures sont relativement élevées. Mais là encore leur effet sur la croissance évolue très certainement avec la profondeur. D'une part parce que leur position n'est pas toujours la même (voir la section 2.4.3) mais également parce que leur mobilité varie probablement sous l'effet de l'augmentation de la température. L'étude de la physique des clathrates apparaît donc primordiale pour mieux contraindre leur impact sur la taille de grain.

Nous avons également mis en évidence que l'effet de la recristallisation par rotation sur la taille de grain n'était pas constant, mais dépendait de la taille de grain elle-même. Dans le cas des couches présentant des microstructures fortement épinglées (et donc un  $R$  faible), la diminution de taille de grain induite par la recristallisation par rotation est rapidement contre-balançée par la diminution de la pression d'épinglage qui en résulte.  $R$  rejoint rapidement sa valeur précédemment atteinte, proche de  $R_Z$ . A l'opposé, pour les couches ayant un faible contenu en poussière, l'effet de la recristallisation par rotation sur la taille de grain est bien plus important (de l'ordre de 30% contre 10% pour les microstructures épinglées ; voir la section 3.5.2 et la figure 3.12). Cela montre bien que la taille de grain et les processus mécaniques sont intimement liés, confirmant l'intérêt d'étudier l'évolution de la microstructure pour mieux comprendre la déformation de la glace.

#### 4.2.1 Application du modèle à d'autres sites de forage

Si ce modèle nous a éclairé sur les différents processus affectant la taille de grain le long de la carotte de Dôme Concordia, il serait intéressant d'étendre son utilisation à d'autres sites présentant des caractéristiques différentes. Les carottes extraites au centre

de la calotte Groënlandaise (GISP2, GRIP et NorthGRIP, voir carte 4.2) seraient des candidats pertinents. Il est apparu que les enregistrements climatique de GRIP et GISP2 étaient perturbés dans la partie la plus profonde de la carotte [Dahl-Jensen et al., 1997; Alley et al., 1997]. Le forage de NorthGRIP a alors été entrepris, les premiers résultats laissant entrevoir un enregistrement de 123000 ans [North Greenland Ice Core Project members, 2004].



**Fig. 4.2 :** Carte du Gröenland présentant les localisations des sites de forages de carottes profondes. A Partir d'une carte extraite de North Greenland Ice Core Project members [2004].

Comparé au site de Dôme Concordia, NorthGrip (GRIP et GISP2 présentent des valeurs similaires) est caractérisé par une température moyenne annuelle ( $-32^{\circ}\text{C}$  [Dahl-Jensen *et al.*, 2002], respectivement  $-54.5^{\circ}$  à Dôme Concordia), un taux d'accumulation ( $0.195$  m équivalent glace  $\text{an}^{-1}$  [Dahl-Jensen *et al.*, 2002], respectivement  $0.027$ ), et un taux de déformation vertical plus élevés. Montagnat and Duval [2000] estiment que la différence du taux de déformation verticale est d'approximativement 1 ordre de grandeur entre Vostok et GRIP. En conséquence, l'évolution de  $\langle R \rangle$  le long des carottes extraites au centre du Groënland est significativement différente de l'évolution observée à Dôme Concordia. Les données de microstructure en dessous de  $900$  m sont en cours d'analyse pour la carotte de NorthGRIP [Svensson *et al.*, 2003]. Nous nous référerons alors à la carotte de GRIP pour laquelle l'évolution de la taille de grain a été étudiée jusque dans sa partie la plus profonde.

La croissance normale est bien sûr toujours effective et une augmentation de la taille des grains est observée pour les premières centaines de mètres [Thorsteinsson *et al.*, 1997]. Contrairement aux observations effectuées sur les carottes du plateau Est Antarctique (Dôme Concordia, ancien Dôme C, et Vostok), en dessous de  $500$  m,  $\langle R \rangle$  reste constant. Cette apparente non évolution de  $\langle R \rangle$  est semble-t-il liée à l'effet de la recristallisation par rotation, suffisamment important pour contre-balancer l'augmentation de  $\langle R \rangle$  imputable à la croissance normale [Thorsteinsson *et al.*, 1997; Mathiesen *et al.*, 2004]. La plupart des processus impliqués dans l'évolution de la taille de grain sont donc certainement les mêmes qu'à Dôme Concordia, mais ils présentent des contributions bien différentes à des profondeurs différentes. L'extension du modèle au cas d'une carotte groënlandaise pourrait nous éclairer sur les points suivants.

Etant donnée la température nettement plus élevée que pour la carotte de Dôme Concordia, on peut s'interroger sur l'effet d'épinglage des bulles dans le cas des carottes Groënlandaises. Est ce que leur mobilité ne devient pas trop importante pour significativement épingler les joints de grain? Le modèle nous renseignerait rapidement sur ce fait. Dans le modèle, nous supposons que les bulles ont une mobilité nulle, et donc un effet d'épinglage important. Si la situation est différentes pour les carottes Groënlandaises, le modèle devrait largement sous-estimer les observations, et ceci dès les premières centaines de mètres.

La recristallisation par rotation semble suffisamment importante pour contre-balancer l'effet de la croissance normale [Thorsteinsson *et al.*, 1997]. Le long de la carotte de GRIP,  $\langle R \rangle$  est constant à partir de  $500$  m et ce jusqu'à la transition LGM-Holocène à  $1500$  m. Nous avons vu dans le cas de Dôme Concordia, que l'effet de la recristallisation par rotation sur  $\langle R \rangle$  dépendait de la taille de grain elle-même.  $\langle R \rangle$  restant stable à GRIP, l'effet de la recristallisation par rotation sur la taille de grain y semble donc bien plus simple (et probablement à NorthGRIP) que dans celui de Dôme Concordia. Néanmoins,

il conviendrait de vérifier que le modèle a la capacité (i) d'initier la recristallisation par rotation à la profondeur attendue  $z_c$  et (ii) de prédire un  $R$  constant jusqu'à la fin de l'Holocène. Cela confirmerait notre compréhension de ce processus et la validité des équations qui le décrivent. Les résultats obtenus par le modèle pour le site de Dôme Concordia s'en verraient également confortés. La mesure de l'orientation des axes  $c$  étant non disponible pour l'instant, bon nombre d'indications sur la recristallisation par rotation restent inconnues à ce jour.

Enfin, est-ce que la modification du contenu en poussière au cours de la transition climatique peut également expliquer la décroissance de  $\langle R \rangle$  comme observé à GRIP à la profondeur de 1500 m. A moins qu'il soit nécessaire d'invoquer un autre processus tel que la diminution de la mobilité des joints de grain par les impuretés solubles [Alley *et al.*, 1986b]. Et si les poussières peuvent expliquer quantitativement la croissance observée, quelle doit être la position des particules dans la glace pour quantitativement simuler les observations? Doit-on également invoquer un processus de désépingleage? Si c'est le cas, son observation sur un autre site que Dôme Concordia pourrait peut-être permettre de mieux contraindre les équations le décrivant.

#### 4.2.2 Limite du modèle. Vers une approche différente

Il est important de s'arrêter quelques instants sur les limites de ce modèle. Il nous a permis de mieux comprendre les différents processus qui affectent la taille de grain, et notamment de quantifier leur impact. Cependant, étant basé sur des hypothèses en champ moyen, il ne donne par définition qu'une information sur l'évolution de  $\langle R \rangle$ . Il ne nous renseigne en rien sur la forme de la distribution, et sur tout autre paramètre pouvant être obtenu à partir de la microstructure tel que l'écart-type des angles aux points triples (voir chapitre 2), ou le tenseur de déformation enregistré par la microstructure (voir chapitre 5). Pourtant ces informations sont capitales si l'on veut améliorer notre compréhension des mécanismes influençant la microstructure.

Pour ce faire, il conviendrait d'aborder la modélisation sous un angle différent. Ce n'est plus un modèle en champ moyen qu'il faudrait utiliser mais un modèle capable de simuler l'évolution de toute une microstructure. Le modèle d'évolution de microstructure *Elle*, évoqué précédemment (chapitre 1), pourrait être l'outil adéquat. Dans ce type de modélisation, on ne s'intéresse plus à l'effet de chaque processus sur  $\langle R \rangle$ . L'échelle de la modélisation est plus fine, les joints de grain sont discrétisés, l'effet de chaque processus sur l'ensemble de la microstructure peut être étudié. Il devient possible de comparer les paramètres mesurés sur les microstructures naturelles avec ceux obtenus à partir des microstructures simulées. On ne s'intéresse plus à un seul aspect de l'évolution des grains, mais à l'ensemble des paramètres qui peuvent caractériser cette évolution.

Toute l'information disponible est alors utilisable, évitant ainsi de nous concentrer sur un seul aspect. Il ne fait aucun doute que cette vision plus systémique nous permettrait d'améliorer grandement notre compréhension des mécanismes qui affectent le matériaux glace dans les calottes polaires. Une première tentative en ce sens est proposée au chapitre 6.

## Deuxième partie

# Déformation

Hétérogénéités et datation

# Deformation

Heterogeneities and dating





## Chapitre 5

# Déformation des joints de grain

## Deformation of grain boundaries in polar ice

G. Durand, F. Graner and J. Weiss.

Published in *Europhysics Letters*, vol. 67, issue 6, 2004.

### 5.1 Abstract

The ice microstructure (grain boundaries) is a key feature used to study ice evolution and to investigate past climatic changes. We studied a deep ice core, in Dome Concordia, Antarctica, which records past mechanical deformations. We measured a “texture tensor” which characterizes the pattern geometry and reveals local heterogeneities of deformation along the core. These results question key assumptions of the current models used for dating.

### 5.2 Motivations

Polar ice cores are the focus of many investigations because they record the history of climatic changes. Owing to snow accumulation, snow to ice transformation and slow ice sheet flow ( $\sim 10^{-12} s^{-1}$ ), a journey down to the deep layers of the ice sheet is a journey back to several hundred of thousands of years into the past [*EPICA Community members*, 2004].

A crucial step of paleoclimatic studies from ice cores is dating. In Antarctica, counting annual layers is impossible [*Schwander et al.*, 2001]: absolute dating is only possible for the very top of the ice cores where ice layers containing volcanic impurities can be related to historical volcanic eruptions. Below, dating relies on ice sheet flow models

of the evolution of ice layer thinning with depth [Schwander *et al.*, 2001]. Such models are loosely constrained by the identification of large climatic transitions. For the sake of simplicity, these models assume a smooth and monotonous increase of the thinning with depth, hence ignore any possible localization of the deformation [Schwander *et al.*, 2001; Hammer *et al.*, 1978].

In this letter, we question this essential assumption. We present a method to extract geometrical information (such as thinning, shear, localization of the deformation) from pictures of a cellular pattern using local spatial averages of the “texture tensor” [Aubouy *et al.*, 2003]. We apply this analysis to the grain boundaries (the so-called “microstructure”) of ice samples from a deep ice core.

### 5.3 Samples

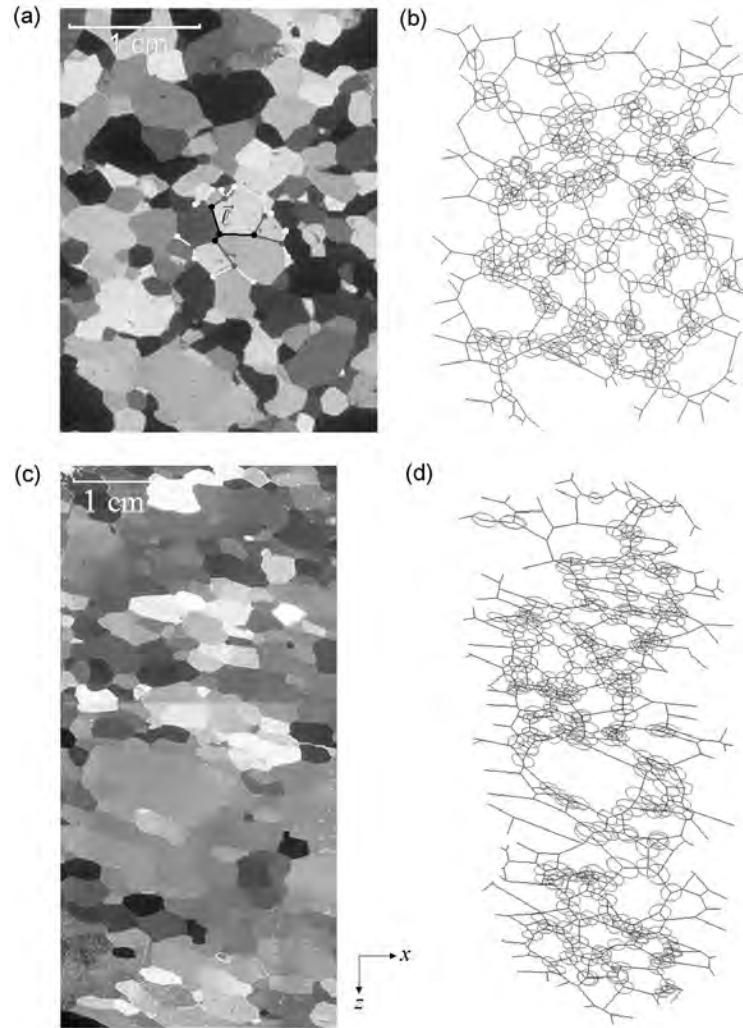
Dome Concordia, Antarctica (75° 06' 04" S, 123° 20' 52" E, elevation 3233 m a.s.l) is at the summit of an Antarctic ice dome. It has been chosen because it is usually assumed that the ice flow is axisymmetric around the *in situ* vertical axis, and isotropic within the horizontal plane. In February 2003, the European ice core drilling program (EPICA) reached the depth of 3201.65 m below the ice surface, close to the ground (depth 3309 ± 22 m).

Samples have been extracted and transported according to standard procedures [Gay and Weiss, 1999]. We analyzed ~11 cm high, ~ 0.1 mm thin sections (figure 5.1), with a sampling interval varying from 2 to 25 m. The vertical axis on a thin section always corresponds to the true ice core vertical axis  $z$ ; its horizontal axis, labelled  $x$  in what follows, has an unknown and variable orientation within the horizontal plane. The tilt of the core axis from the *in situ* vertical axis was below 0.5° above  $z = 2300$  m, then increased up to 5.2° at 3100 m.

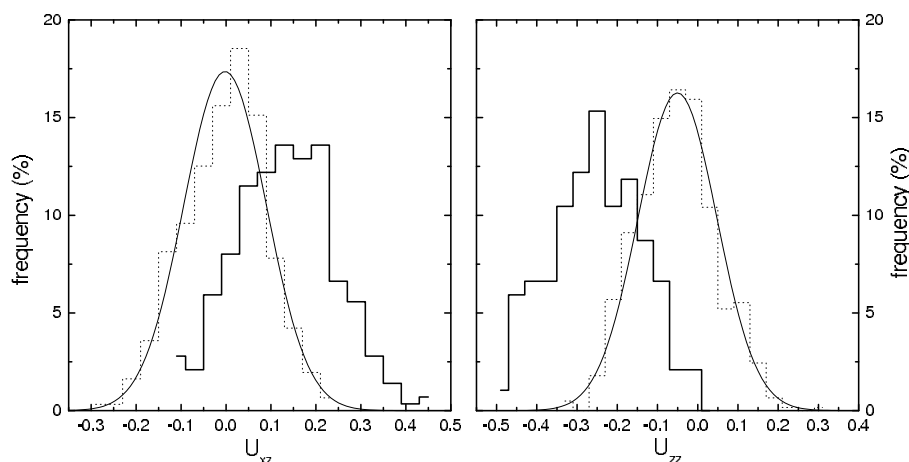
### 5.4 Data analysis

By processing pictures of ice under crossed polarizers, we determine the grain boundaries [Gay and Weiss, 1999], then the sites (“vertices”) where three boundaries meet, see figure 5.1a. For each pair of neighbouring sites, we draw the vector which links them and denote it by  $\vec{\ell}$ . We then construct the tensor  $\vec{\ell} \otimes \vec{\ell}$ : its coordinates are  $(\ell_i \ell_j)$ , where  $i, j$  are here  $x$  or  $z$ ; this tensor is not sensitive to the sign of the vector (it is invariant under  $\vec{\ell} \rightarrow -\vec{\ell}$ ), but it characterizes its length  $\ell$  and its direction.

To statistically characterize the pattern, Aubouy *et al.* [2003] proposed to define the texture tensor  $\overline{\overline{M}}$ , as the average of  $\vec{\ell} \otimes \vec{\ell}$  over a box of fixed size. Such box should be smaller than the image (in order to visualize local details), but still large enough to



**Fig. 5.1** : Two thin sections of ice imaged between crossed polarizers in white light (a and c) and their corresponding  $\overline{\overline{M}}$  tensor analysis (b and d). Each grain has an almost uniform crystallographic orientation, visualized by its color, here represented as grey level. (a) At 362 m depth, the microstructure looks isotropic; (c) at 2629 m depth the microstructure is visibly anisotropic. Superimposed on (a): notations used in the measurement of  $\overline{\overline{M}}$ , here e.g. at the site labeled by a black dot. We note  $\vec{\ell}$  a vector linking it to one of its neighbours. There are 3 such vectors in the first shell,  $p = 1$  (black); 6 in shell  $p = 2$  (grey); 12 in shell  $p = 3$  (white). The texture tensor  $\overline{\overline{M}}$  measured at each site is represented as an ellipse (362 m: (b) and 2629 m: (d)), with its axes along the eigenvectors, and its half-axes proportional to eigenvalues  $\lambda_1, \lambda_2$  respectively. A site around which the pattern is isotropic is represented by a circle; conversely, a strong anisotropy is represented as an elongated ellipse. The size of the ellipse (same scale for each ellipse) represents the local length of the grain boundaries, i.e quantifies the local grain size. Due to the definition of  $\overline{\overline{M}}$  (eq. 5.1), we exclude sites closer than  $p$  grains from the image boundary; here  $p = 3$ .



**Fig. 5.2** : Histogram of  $U_{xz}$  (left) and of  $U_{zz}$  (right) measured with  $p = 3$  on figure 5.1b: 362 m deep sample (dots), and the corresponding gaussian distribution (same mean and standard deviation) (thin solid line); and on figure 5.1d: 2629 m deep sample (thick solid line).

include a number  $N \gg 1$  of wall vectors (to have relevant statistics) [Asipauskas *et al.*, 2003]. Here, grains have variable size (grains grow with time, hence old grains in deep ice are much larger than young grains near the dome surface): it would be difficult to select such a fixed box size.

We thus chose a local averaging and define  $\overline{\overline{M}}$  at each given site as:

$$(5.1) \quad \overline{\overline{M}} = \left\langle \left( \begin{array}{cc} \ell_x^2 & \ell_x \ell_z \\ \ell_z \ell_x & \ell_z^2 \end{array} \right) \right\rangle_p = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \vec{\ell}(k) \otimes \vec{\ell}(k) = \mathcal{R} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \mathcal{R}^{-1}.$$

Here,  $\mathcal{R}$  is the rotation which diagonalizes  $\overline{\overline{M}}$ , and  $(\lambda_1, \lambda_2)$  are the corresponding eigenvalues;  $\langle \cdot \rangle_p$  denotes the average over  $N$  vectors, up to the  $p$ -th neighbours (figure 5.1a). Hence, at each site we include approximately the same number of vectors,  $N \approx 3 + 6 + \dots + 3 \times 2^{p-1}$ . A smaller  $p$  explores local details, a larger  $p$  (hence a larger scale) improves the statistics.

This tensor, independent from cristallographic information, does not require any knowledge or hypothesis regarding the past history of the material. The diagonal components  $M_{xx}$  and  $M_{zz}$  of this tensor are both of order of the average square distance  $\langle \ell^2 \rangle$  between sites. Conversely, the off-diagonal component  $M_{xz} = M_{zx}$  is much smaller, and even vanishes when the pattern is isotropic. Hence  $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ : the largest eigenvalue corresponds to the direction in which grains are most elongated (figure 5.1 b and d).

While many other quantitative descriptors exist [Mecke and Stoyan, 2002], few are

adapted to the determination of the anisotropy of such microstructure pattern. Previous studies on polar ice calculated the aspect ratio of the grains from the linear intercept method [Gay and Weiss, 1999; Arnaud et al., 2000]. Other used the eigenvalues of the grain inertia tensor [Azuma et al., 1999; Wilen et al., 2003]; this is a true tensor, with mathematical advantages: for instance, its value does not depend on the particular choice of axes, hence undergoes less artifacts when examining the 2D cut of a 3D pattern.

The tensor  $\overline{\overline{M}}$  has the same advantages; but also an additional one, thanks to its definition (eq. 5.1) being quadratic in  $\vec{\ell}$ : it has a physical signification in terms of mechanical deformations [Aubouy et al., 2003]. More precisely, its variations (with respect to a reference  $\overline{\overline{M_0}}$  measured in an isotropic, relaxed state) define a statistical strain tensor  $\overline{\overline{U}}$ :

$$(5.2) \quad \overline{\overline{U}} = \frac{\log(\overline{\overline{M}}) - \log(\overline{\overline{M_0}})}{2},$$

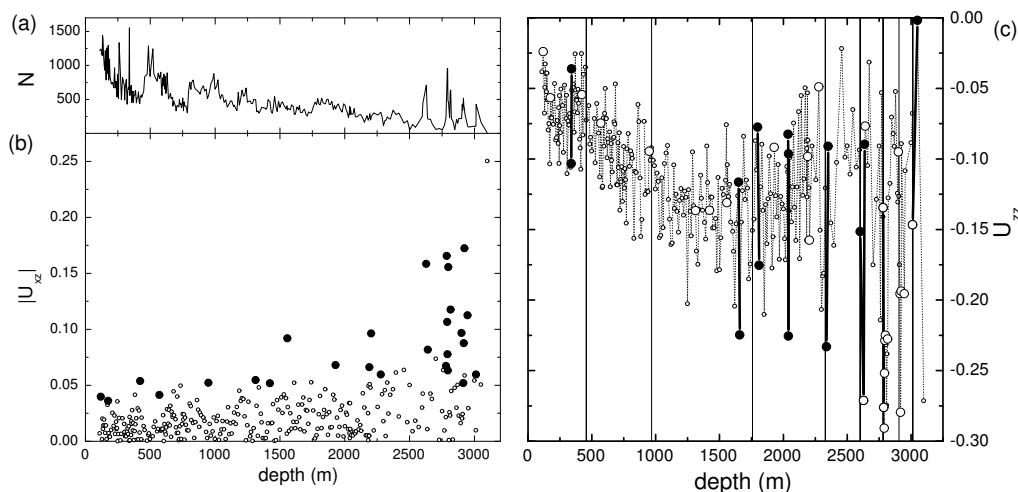
which exists even during large deformations and, at least during elastic deformations, coincides with the classical definition of strain [Aubouy et al., 2003].

For the 2D pattern studied here,  $\overline{\overline{M_0}}$  is unknown, and processes other than deformation (such as grain growth) modify the microstructure. We first assume that the (viscoplastic) deformation is isochore (incompressibility of ice), so that  $Tr\overline{\overline{U}} = 0$  and  $\lambda_1^0\lambda_2^0 = \lambda_1\lambda_2$ . We also assume that the reference state is isotropic; hence  $\overline{\overline{M_0}}$  is isotropic too, so that  $\lambda_1^0 = \lambda_2^0 = \sqrt{\lambda_1\lambda_2}$ . We then can measure  $\overline{\overline{U}}$  through the following equation:

$$(5.3) \quad \begin{aligned} \overline{\overline{U}} &= \frac{1}{2}\mathcal{R} \begin{pmatrix} \log\left(\frac{\lambda_1}{\sqrt{\lambda_1\lambda_2}}\right) & 0 \\ 0 & \log\left(\frac{\lambda_2}{\sqrt{\lambda_1\lambda_2}}\right) \end{pmatrix} \mathcal{R}^{-1} \\ &= \frac{1}{4}\mathcal{R} \begin{pmatrix} \log\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) & 0 \\ 0 & \log\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \end{pmatrix} \mathcal{R}^{-1}. \end{aligned}$$

Hence  $\overline{\overline{U}}$  has two independent components  $U_{zz}$  and  $U_{xz}$ , both largely insensitive to the grain size fluctuations.

To estimate the statistical variability of the measure, we generate 150 isotropic microstructures from a 2D Potts model of normal grain growth [Anderson et al., 1989]. We check that (i) each component of  $\overline{\overline{U}}$  fluctuates around zero; (ii) its distribution is gaussian (see an example with  $p = 3$  on figure 5.2); (iii) its standard deviation  $\sigma$  only depends on the number  $N$  of vectors, *i.e* on the scale of observation  $p$ ; and (iv)  $\sigma(N) \propto N^{-1/2}$ : more precisely,  $\sigma \approx 0.34 N^{-1/2}$ .



**Fig. 5.3** : Localization of deformation inside the ice core. For each point  $\sigma$  is deduced from the number of vectors  $N$  plotted in (a). Each point corresponds to one of 329 samples; same scale for both figures. (b)  $|U_{xz}|$  versus depth. Closed circles highlight samples where  $|U_{xz}| > 3\sigma$ . (c)  $U_{zz}$  versus depth. Two large closed circles linked by a thick solid line indicate two successive measures which  $3\sigma$  confidence intervals do not overlap. A large open circle indicates a sample with a large significant shear ( $U_{xz} > 3\sigma$ , from (b)). Vertical lines indicate zones, associated to climatic transitions, where the grain growth rate changes significantly (see Discussion).

## 5.5 Results

We first measure the deformation and its heterogeneity within one sample. Figure 5.1b shows that the upper sample (depth 362 m) is almost homogeneous. Its anisotropy is small and, as expected from a sample taken at a dome, it mainly reflects a uniaxial compression along the vertical axis. Conversely (figure 5.1d), the anisotropy of the lower sample, at 2629 m: is stronger; is localized in space; and breaks the axisymmetry around  $z$  (see Discussion). This symmetry breaking cannot result from the tilt of the ice core, as the grains are tilted in average by  $13.5^\circ$  from the vertical, much more than the core tilt at 2629 m ( $2.6^\circ$ ).

Quantitatively, the distributions of  $U_{zz}$  (vertical compression) and  $U_{xz}$  (horizontal shear) of both samples differ significantly (figure 5.2). The upper sample is not sheared ( $\langle U_{xz} \rangle = 0.00$ ), and is slightly flattened onto the horizontal plane ( $\langle U_{zz} \rangle = -0.05$ ). The lower sample is significantly sheared ( $\langle U_{xz} \rangle = 0.13$ ) and strongly flattened ( $\langle U_{zz} \rangle =$

−0.25). Note that for  $p = 3$  ( $N = 21$ ) the intrinsic value of  $\sigma$  (see above) is 0.074; here, the statistical deviation (0.1) is comparable, but slightly larger, reflecting the heterogeneity of deformation at small scales ( $10^{-2} - 10^{-1}$  m).

We now turn to heterogeneities at large scale ( $1 - 10^3$  m), by measuring the global  $\overline{\overline{U}}$  (integrated over all the grain boundaries of a given sample), *versus* the sample depth (figure 5.3). Whereas  $U_{xz}$  remains around zero, as expected in a dome situation,  $U_{zz}$  increases (in absolute value) with depth.

The essential point is the localization: namely, the observation of a deformed (sheared or compressed) layer immediately close to less deformed ones. As mentioned, the grain size increases with depth, therefore the number of vectors per sample decreases (figure 5.3a), hence  $\sigma$  increases. The localization is nevertheless significant, and is increasingly frequent at increasing depth (closed circles on figure 5.3b and c).

## 5.6 Discussion

Since the pictures are 2D cuts of actual 3D grains, the apparent average grain size could be misestimated; however, since  $\overline{\overline{U}}$  is dimensionless, it should remain unaffected. When, and only when, the pattern is axisymmetric, we can refine the above analysis (eq. 5.3). In that case, the eigenvectors are  $(x, y, z)$ , and the corresponding eigenvalues are  $(\lambda_1, \lambda_1, \lambda_2)$ . The eigenvalues of  $\overline{\overline{U}}$  are now  $\log(\lambda_1/\lambda_2)/6$  and  $\log(\lambda_2/\lambda_1)/3$ . We have checked that the results corresponding to the 2D analysis (figures 5.2, 5.3) and the 3D one (data not shown) are completely similar, with even slightly more heterogeneities using the latter analysis. Of course, care is required for the interpretation of an individual sheared sample (for instance regarding  $U_{zz}$  at 2629 m, figure 5.2). But on average, the breaking of the axisymmetry hypothesis (large open circles on figure (5.3c)) does not introduce significant artifacts on the compression heterogeneities we recorded (closed circles on figure 5.3c).

A smooth shear deformation increasing with depth, sampled with a random azimuth, could lead to an apparent heterogeneity of both  $U_{zz}$  and  $U_{xz}$ . However, this would imply an increasing anisotropy of the microstructure on the horizontal  $xy$  plane, whereas six horizontal thin sections were also analyzed (out of 25 available) and showed very small anisotropy (data not shown). This isotropy of the horizontal thin sections analyzed, combined with the  $U_{xz}$  values highlighted on figure 5.3b, is actually another expression of strain heterogeneity and of the presence of shear layers. Non-sheared layers, as revealed by isotropic horizontal microstructures, are intercalated with sheared layers revealed by large  $U_{xz}$  values (figure 5.3b).

Processes such as normal grain growth counteract the anisotropy of grains induced by deformation. Hence the strain recorded by the microstructure  $\overline{\overline{U}}$  underestimates the



strain  $\bar{\epsilon}$  actually experienced by the material. The growth rate itself could undergo some fluctuations. Near the bottom of the core, a correlation has been observed between small grain sizes (related to a large amount of dust in the ice corresponding to glacial periods [Weiss *et al.*, 2002]) and large strains. In these few cases, highlighted by the thick vertical lines in figure 5.3c, the large differences of  $U_{zz}$  observed between two adjacent layers could be partly explained by the difference in the grain growth rate. However, this effect is unable to explain most heterogeneities (closed circles on figure 5.3c). In addition, it does not explain the large number of shear layers (closed circles on figure 5.3b). We note here that such a correlation between grain size and  $U_{zz}$  would be difficult to explain in case of a strong effect of a random azimuth. We thus argue that the heterogeneity of anisotropy, observed at both small and large scales, cannot be entirely an observation artifact and has a mechanical origin.

## 5.7 Conclusion and perspectives

A dating chart is the relation  $t(z)$  between depth  $z$  and age  $t$  of ice: it requires a model, and hypotheses. The ice core is drilled exactly at the summit of a dome, in order to assume that the flow is axisymmetric; so that the ice thinning results from vertical compression only, without horizontal shear. Current models further assume a smooth and monotonous increase of the thinning of ice defined as the ratio  $e(z)/e(0)$ , where  $e$  is the thickness of the annual ice layer at depth  $z$ .

The second assumption has already been shown to be wrong in the Greenland ice cores GRIP and GISP2 [Alley *et al.*, 1997; Gow *et al.*, 1997; Dahl-Jensen *et al.*, 1997]. Flow disturbances have been reported within at least the 30% deepest part of the GISP2 core, based on the observations of wavy ash layers, crystal stripings visible by eyes, and anomalous fabrics [Alley *et al.*, 1997]. The dating has been particularly questioned by the observation of a folding, *i.e.* local inversion of ice layers [Grootes *et al.*, 1993].

Here, our method is more accurate and applies to ice itself, without requiring markers nor extreme events. We show that flow disturbances are detectable from almost the top of the ice sheet, and increase in number and intensity with depth. In fact, both dating model assumptions are contradicted by our results: the strain gradient is variable and not even always positive (figure 5.3c); and although the flow at a dome is axisymmetric on average, in detail there is a symmetry breaking due to shear, especially in deep layers (figure 5.3b). This suggests to reconsider current standard dating charts.

In the future, we expect to correlate the grain boundary pattern with the  $c$ -axis orientation, to improve our understanding of their coupling and to elucidate the mechanisms responsible for strain localization.

## Chapitre 6

# Déformation de la glace et datation des carottages

Ice deformation and ice core dating

### 6.1 Introduction

Comme on l'a vu dans le chapitre 5, il est possible, à partir de la microstructure, d'obtenir des informations pertinentes sur la déformation. Ainsi nous pouvons mesurer un tenseur de déformation enregistré par la microstructure  $\overline{\overline{U}}$ . En contradiction avec les hypothèses généralement admises dans les modèles de datation [*Dansgaard and Johnsen, 1969; Schwander et al., 2001*] (voir aussi la section 6.3) il apparaît que la déformation n'est pas homogène. Cependant, la microstructure étant influencée par bon nombre de processus (voir les chapitres 2 et 3), ces hétérogénéités restent délicates à interpréter. Notamment, la croissance normale, dirigée par la diminution de l'énergie de joint de grain, est à l'origine de l'augmentation de  $\langle R \rangle$  avec la profondeur et tend à donner aux grains une forme isotrope. A l'opposé, la compression uniaxiale imposée par la colonne de glace située au dessus de la couche considérée n'affecte pas le volume d'un grain (incompressibilité de la glace), mais tend à augmenter la densité de joints de grain par unité de volume et donc l'énergie associée. Ce simple raisonnement nous montre que croissance normale et compression vont avoir un effet opposé sur la forme des grains. Ainsi, bien que  $\overline{\overline{U}}$  soit directement comparable au tenseur de déformation réellement subi par la couche de glace  $\overline{\overline{\epsilon}}$  (ce sont tous les deux des tenseurs de déformation!), le lien quantitatif entre ces deux paramètres n'est pas immédiat. De plus, lorsque le taux de croissance est brutalement modifié,  $\overline{\overline{U}}$  en est certainement affecté sans que pour autant  $\overline{\overline{\epsilon}}$

soit nécessairement différent. Cet effet est probablement très marqué pour les transitions Glaciaire-Interglaciaire les plus anciennes (chapitre 5). Il est donc important d'éclaircir le rôle de la croissance normale sur  $\overline{U}$  afin d'éviter une mauvaise interprétation des hétérogénéités observées. Cela nous permettra également de dépasser le stade du simple constat d'une déformation hétérogène et d'aborder pour la première fois le problème de façon quantitative.

Etant donnée la position privilégiée du carottage (sur un dôme), il est attendu que la compression soit le mode essentiel de déformation des couches de glace. Or, il est apparu que pour certains échantillons,  $U_{xz}$  s'écartait significativement de 0, preuve que le cisaillement est bien présent le long de la carotte de Dôme Concordia. Cependant, comme nous l'avons détaillé dans la section 5.6, il semble difficile d'aller au delà de la constatation de la présence du cisaillement. En effet, pour des raisons d'axi-symétrie rompue et d'azimut des lames minces variable, l'amplitude des hétérogénéités suivant  $U_{xz}$  peut être affectée. A cela s'ajoute l'effet de la croissance normale sur la forme des grains qui apporte une difficulté supplémentaire. Enfin, comprendre au mieux les mécanismes de formation de ces couches cisillées et leurs conséquences sur la datation requièrerait l'utilisation d'un modèle d'écoulement tridimensionnel en cours de développement [Gillet-Chaulet et al., 2004]. Afin d'établir une première approche, nous nous concentrerons exclusivement sur l'effet combiné de la croissance normale et de la compression uniaxiale sur  $U_{zz}$ . L'utilisation d'un modèle d'évolution de microstructure capable de simuler à la fois compression et croissance semble particulièrement adaptée pour répondre à cette question. Nous avons mentionné dans le chapitre 1 qu'un tel modèle (*Elle*) a été récemment développé [Jessell et al., 2001]. Nous l'utiliserons donc par la suite afin d'établir quels sont les paramètres qui influencent  $U_{zz}$ . Rappelons ici que *Elle* est un modèle 2D. Nous tâcherons ensuite de quantifier plus précisément les hétérogénéités sur  $\varepsilon_{zz}$  (section 6.2) pour en déduire, à l'aide d'un modèle unidimensionnel (le long de l'axe de la carotte), quels peuvent être les impacts de ces hétérogénéités sur la datation de la carotte de Dôme Concordia (section 6.3).

## 6.2 Croissance normale et compression uniaxiale : modélisation de l'évolution d'une microstructure

Dans l'utilisation que nous avons fait de *Elle*, nous nous sommes exclusivement concentrés sur l'effet combiné de la croissance normale et de la compression uniaxiale.

La croissance normale est dirigée par la réduction de l'énergie de joints de grain. Les variations d'énergie de joints de grain sont contrôlées par la courbure des joints de grain. En examinant la courbure locale d'un joint de grain autour d'un noeud, la force

matrice associée au déplacement de ce noeud peut être calculée [Jessell et al., 2001]. Pour déterminer la distance parcourue par un noeud à chaque pas de temps, la mobilité du joint de grain doit être prise en compte. Cette dernière est simulée en fixant la quantité de matière maximale qu'un joint peut balayer par unité de temps [Bons and Urai, 1992]. Ce type de modélisation conduit, en accord avec les observations, à une augmentation linéaire de l'aire moyenne des grains  $\langle A \rangle$  [Bons and Urai, 1992] :

$$(6.1) \quad \langle A \rangle = K_A \times t + \langle A_0 \rangle$$

où  $K_A$  est le taux de croissance et  $\langle A_0 \rangle$  l'aire moyenne initiale. A noter que cette équation est identique à l'équation 2.2 pour laquelle  $\langle R \rangle = \langle A^{1/2} \rangle \sim t^{1/2}$ . Pour des raisons de facilité d'utilisation de *Elle*, nous avons préféré, dans ce chapitre, exprimer l'évolution de la taille moyenne des grains en terme de  $\langle A \rangle$  plutôt que de  $\langle R \rangle$  utilisé jusqu'alors. Comme nous n'examinons que  $\langle A \rangle$  et pas les paramètres de la distribution,  $\langle A \rangle$  est estimé en comptant le nombre de grains. L'aire totale de la microstructure étant adimensionnelle ( $= 1$ ),  $\langle A \rangle = 1/N_g$ ,  $N_g$  étant le nombre de grains ( $N_g = 2449$  pour la microstructure initiale). Nous reviendrons sur les ajustements de  $K_A$  ultérieurement.

Simultanément, nous pouvons appliquer une compression uniaxiale à la microstructure. A chaque pas de temps, chaque noeud voit ses coordonnées  $(x; y)$  modifiées suivant les relations

$$(6.2) \quad \begin{aligned} x &= x \times a_t \\ y &= y/a_t \end{aligned}$$

où le taux d'amincissement  $a_t > 1$  est fixé en début d'expérience. Notons qu'au temps  $t$ , l'amincissement a pour valeur  $a(t) = e(t)/e_0 = a_t^{-t}$ , où  $e(t)$  est l'épaisseur de la microstructure au temps  $t$  et  $e_0$  l'épaisseur initiale. Rappelons que la composante de compression du tenseur de déformation  $\varepsilon_{zz}$  est définie comme  $\varepsilon_{zz} = \ln(a)$ . Par conséquent, d'après les notations présentées ci-dessus et  $a_t$  étant constant dans notre cas, la vitesse de déformation verticale  $\dot{\varepsilon}_{zz}$  peut s'exprimer comme suit :  $\dot{\varepsilon}_{zz} = -\ln(a_t)$ . Les valeurs de  $U_{zz}$ ,  $\varepsilon_{zz}$  et  $\dot{\varepsilon}_{zz}$  sont toutes négatives ; par souci de simplification, nous travaillerons par la suite avec leur valeur absolue.

Il est important de souligner que la compression influence le taux de croissance normale [Bons and Urai, 1992]. Bons and Urai [1992] observe une croissance plus lente lorsque la microstructure est initialement déformée que lorsqu'elle est initialement isotrope. L'évolution de  $\langle A \rangle$  demeure cependant une fonction linéaire du temps. Nous avons mené ce type de simulation qui nous a conduit à observer l'effet inverse. Les

raisons de cette différence restent inconnues. Cependant, une fois la microstructure déformée, l'énergie de joint de grain étant augmentée et la vitesse d'un joint de grain étant proportionnelle à cette énergie, le taux de croissance normale devrait également croître. Ce simple raisonnement semble confirmer les résultats obtenus à partir de *Elle*.

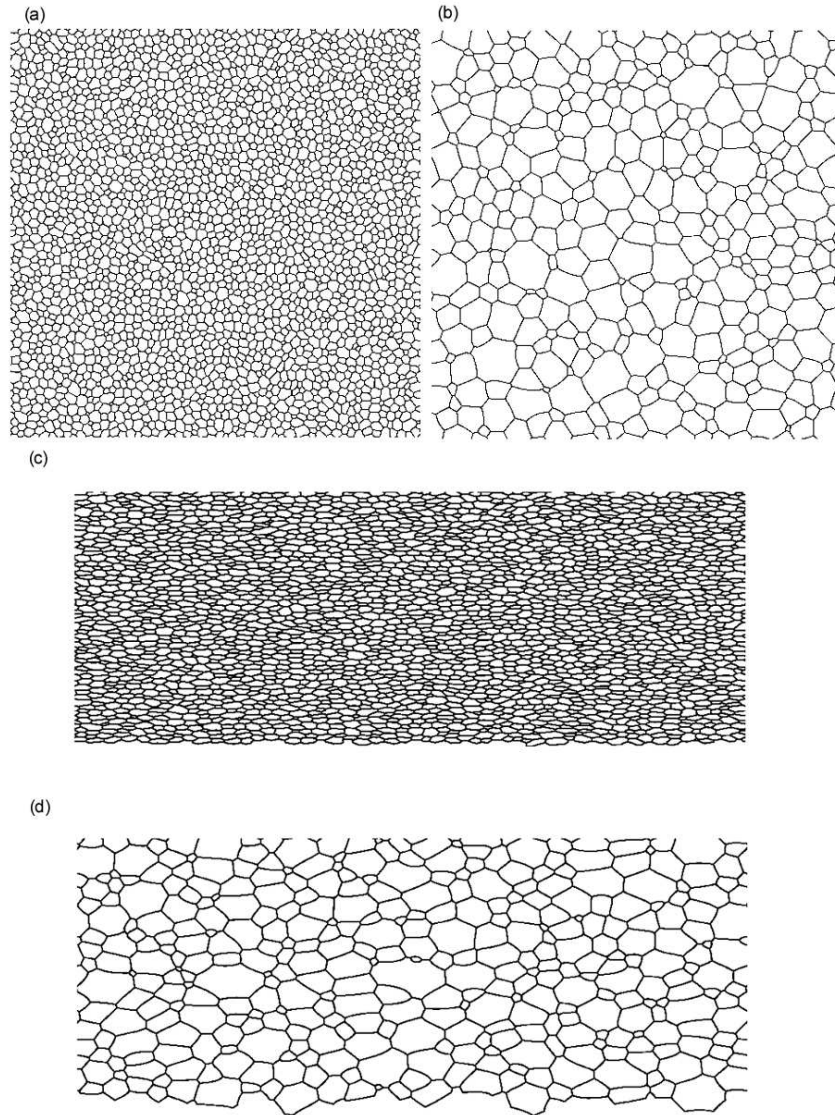
D'autre part, lorsque les deux effets sont combinés, entre 2 simulations présentant un  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  différent, le taux de croissance apparent est plus élevé pour la simulation présentant le taux de compression le plus fort. A noter que l'évolution de  $\langle A \rangle$  reste encore linéaire.  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  influençant  $K_A$ , les paramètres qui régissent l'évolution de notre microstructure sont donc difficilement contrôlables. Pour nous affranchir de cet effet et pouvoir ajuster précisément  $K_A$  nous avons dû légèrement modifier le modèle. Dans la version initiale, quand l'utilisateur veut définir un taux de croissance, il modifie le nombre d'itérations du processus de croissance normale pour chaque pas de temps  $\Delta t$ . Désormais, le processus de croissance est réitéré jusqu'à ce qu'il y ait un incrément de  $\langle A \rangle = K_A$  au cours de  $\Delta t$ . L'évolution de  $\langle A \rangle$  étant toujours linéaire (même si une compression est appliquée), cette modification n'altère en rien les résultats qui vont suivre. Il permet d'effectuer une simulation avec un  $K_A$  connu dès le début de l'expérience plutôt que d'avoir à le découvrir en fin de simulation. L'utilisation du modèle s'en voit, dans notre cas, grandement facilitée.

Sur la figure 6.1 sont présentés différents résultats de simulation au bout de  $500 \Delta t$ , dans le cas où seule la croissance normale agit ( $K_A = 5.10^{-6}$ , figure 6.1b), où la microstructure est comprimée sans croissance ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ , figure 6.1c) et le cas où les deux processus interagissent (figure 6.1d). Comme supposé précédemment, il apparaît qualitativement que la croissance modifie la forme des grains, les rendant plus isotropes. La croissance normale affectant visiblement  $|U_{zz}|$ , il ne fait plus aucun doute (s'il y en avait encore) que  $|U_{zz}|$  n'est pas uniquement sensible à la déformation.

Pour dépasser cet aspect qualitatif, il convient de déterminer si  $K_A$  et  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  sont les seuls paramètres qui affectent  $|U_{zz}|$ . Et, si tous les paramètres qui influencent  $|U_{zz}|$  sont connus, est-il possible de déterminer la déformation réellement subie par la microstructure  $|\varepsilon_{zz}|$  à partir de  $|U_{zz}|$ ?

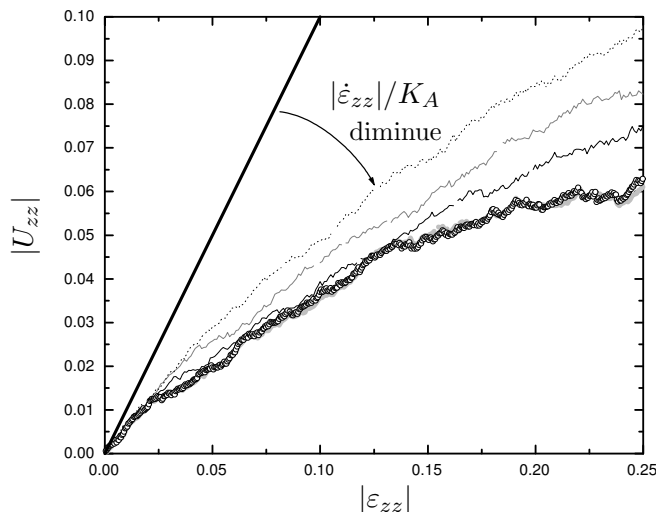
### 6.2.1 Paramètres influençant $|U_{zz}|$

A partir d'une même microstructure initiale comportant 2449 grains (voir figure 6.1a) nous avons réalisé différentes simulations en faisant varier les paramètres  $K_A$  et  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$ . A partir de ces simulations nous pouvons représenter pour chaque  $\Delta t$  la valeur de  $|U_{zz}|$  en fonction de la déformation réellement appliquée (figure 6.2). Bien entendu, si la microstructure n'est pas soumise à la croissance normale ( $K_A = 0$ ), la mesure de  $|U_{zz}|$  correspond directement à  $|\varepsilon_{zz}|$  (trait épais). En revanche, dès que  $K_A > 0$ ,  $|U_{zz}|$  est



**Fig. 6.1 :** (a) microstructure initiale. Résultat de la modélisation de son évolution après  $500 \Delta t$  pour : (b) croissance normale uniquement ( $K_A = 5.10^{-6}$ ), (c) compression uniquement ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ ), (d) croissance normale et compression ( $K_A = 5.10^{-6}$  et  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ ).

systématiquement inférieur à  $|\varepsilon_{zz}|$ . C'est bien en accord avec les observations visuelles (figure 6.1), *i.e.* les grains sont de formes plus isotropes lorsque la croissance normale intervient. Il apparaît également que pour un même  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$ , et pour une même déformation appliquée  $|\varepsilon_{zz}|$ ,  $|U_{zz}|$  diminue à mesure que  $K_A$  augmente (par exemple, comparer la ligne continue noire et les traits pointillés sur la figure 6.2). Cela confirme bien les réserves émises dans la section 5.6 sur les hétérogénéités observées lors des grandes transitions



**Fig. 6.2 :** Evolution de  $|U_{zz}|$  en fonction de la déformation appliquée  $|\varepsilon_{zz}|$ . Courbe épaisse grisée et cercle : 2 simulations ayant le même ratio  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 1000$  ( $K_A = 1.10^{-6}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$  et respectivement  $K_A = 5.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 5.10^{-4}$ ). Courbe continue noire :  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 1428$  ( $K_A = 7.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-4}$ ). Courbe continue grise :  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 2000$ . ( $K_A = 5.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-4}$ ) Pointillé noir :  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 3333$  ( $K_A = 3.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-4}$ ). Courbe noire épaisse :  $K_A = 0$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ .

Glaciaire-Interglaciaire. La non prise en compte de la croissance normale peut conduire à une mauvaise interprétation des hétérogénéités observées sur  $|U_{zz}|$ .

De plus, l'évolution de la microstructure peut avoir des paramètres différents mais néanmoins présenter la même relation entre  $|U_{zz}|$  et  $|\varepsilon_{zz}|$  à condition que le rapport  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A$  soit constant (courbe épaisse grisée et cercles de la figure 6.2).  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A$  définit donc la trajectoire unique suivie par la microstructure dans l'espace  $(|\varepsilon_{zz}|; |U_{zz}|)$ . On peut noter que les fluctuations locales sont identiques pour les deux simulations. Cela s'explique par le fait que la microstructure initiale est la même pour les deux simulations. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que le temps est une variable importante et va déterminer la position sur cette trajectoire. En effet, dans le cas des deux simulations ayant le même  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 1000$ , lorsque les deux microstructures présentent le même  $|U_{zz}|$  (et donc le même  $|\varepsilon_{zz}|$ ), celle ayant le taux de déformation le plus faible ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 5.10^{-4}$ ) est deux fois plus âgée que son homologue ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ ). Par conséquent, si le ratio  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A$  et l'âge de la microstructure sont connus, cela définit un point et un seul dans l'espace  $(|\varepsilon_{zz}|; |U_{zz}|)$ . La mesure de  $|U_{zz}|$  permet alors de déterminer de manière univoque la déformation réellement exercée sur le matériau  $|\varepsilon_{zz}|$ . Cela confirme

bel et bien l'intérêt d'utiliser la géométrie de la microstructure comme indicateur de la déformation.

### 6.2.2 Iso- $K_A$ et Iso- $\dot{\varepsilon}_{zz}$

Nous venons de voir, qu'à condition de connaître le rapport  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A$ , et la durée de l'évolution d'une microstructure, la mesure de  $|U_{zz}|$  permettait de définir de manière univoque  $|\varepsilon_{zz}|$ . Cependant, dans le cas des carottes de glace, la méconnaissance de  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A$  rend la détermination de  $|\varepsilon_{zz}|$  difficile. Toutefois, nous avons vu qu'il était possible d'extraire des informations sur la déformation en comparant les microstructures adjacentes (hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$ ). Comme nous le détaillerons dans la section 6.2.3, ces microstructures adjacentes ont sensiblement le même âge. Dans ce cas, seule une variation de  $K_A$  ou de  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  peut expliquer les hétérogénéités observées. Nous savons par ailleurs (voir partie 1) que  $K_A$  peut varier entre couches voisines, notamment si elles n'appartiennent pas à la même période climatique (à cause de la modification du contenu en particules de poussière, voir chapitre 2). Est-ce que ces variations peuvent à elles seules expliquer les hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$ ? Et si  $K_A$  est constant, peut-on obtenir une information sur la différence de déformation entre les deux couches en comparant leur  $|U_{zz}|$  respectif?

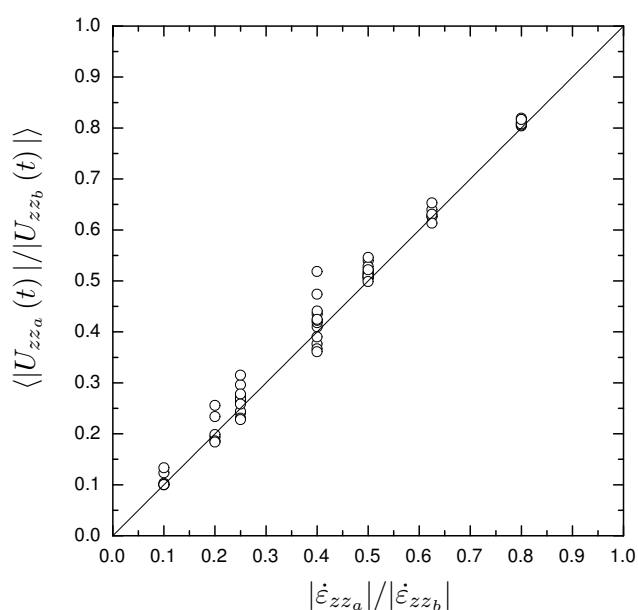
Là encore, le modèle *Elle* peut nous aider à répondre à ces questions. Pour ce faire, nous avons effectué 30 simulations, d'une durée de  $500 \Delta t$ , ayant un couple de paramètres  $(K_A, |\dot{\varepsilon}_{zz}|)$  choisi parmi 6 valeurs différentes de  $K_A$  ( $5.10^{-6}$ ,  $3.10^{-6}$ ,  $1.10^{-6}$ ,  $7.10^{-7}$ ,  $5.10^{-7}$ ,  $3.10^{-7}$ ) et 5 de  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  ( $2.10^{-4}$ ,  $5.10^{-4}$ ,  $8.10^{-4}$ ,  $1.10^{-3}$ ,  $2.10^{-3}$ ). Ainsi, nous pourrions, entre deux simulations présentant un même  $K_A$  (respectivement  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$ ), comparer leur  $|U_{zz}|$  respectif et le lier aux  $|\varepsilon_{zz}|$ .

#### 6.2.2.1 Iso- $K_A$

Comparons à présent les simulations ayant un même  $K_A$ . Pour chacune des 6 valeurs de  $K_A$  testées nous pouvons comparer 5 simulations entre elles que nous appellerons  $a$  ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 2.10^{-4}$ ),  $b$  ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 5.10^{-4}$ ),  $c$  ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 8.10^{-4}$ ),  $d$  ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ ) et  $e$  ( $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 2.10^{-3}$ ). Les simulations sont examinées deux par deux, et l'ensemble des couples est étudié :  $(a;b)$ ,  $(a;c)$ ,  $(a;d)$ ,  $(a;e)$ ,  $(b;c)$ ,  $(b;d)$ ,  $(b;e)$ ,  $(c;d)$ ,  $(c;e)$  et  $(d;e)$ . Pour 2 simulations de ce groupe ( $a$  et  $b$  par exemple), nous effectuons le rapport  $|U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)|$  à chaque pas de temps. La microstructure initiale étant la même pour les deux simulations,  $|U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| = 1$  pour  $t = 0$ . Au cours d'une phase transitoire,  $|U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)|$  va diminuer (la déformation appliquée pour la simulation  $b$  étant plus importante que pour  $a$ ,  $|U_{zz_b}| > |U_{zz_a}|$  quel que soit  $t$ ).  $|U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)|$  devient ensuite constant et le reste tout au long de l'évolution. On calcule alors la va-



leur moyenne  $\langle |U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| \rangle$  pour l'ensemble des  $t$  où  $|U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)|$  reste stable. A noter que la variabilité autour de cette valeur moyenne est relativement faible, l'écart-type n'excédant qu'exceptionnellement 10% de la valeur moyenne. Ces opérations sont répétées pour les 10 couples envisageables énumérés précédemment, ainsi que pour chacune des 6 valeurs de  $K_A$  utilisées (soit 60 valeurs au total).

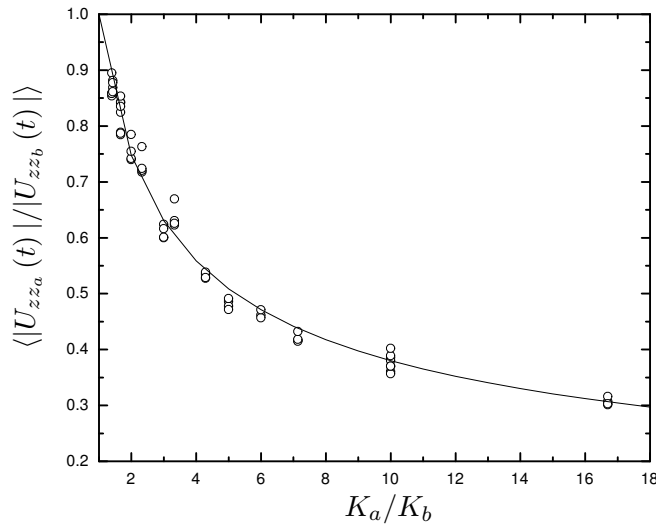


**Fig. 6.3:**  $\langle |U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| \rangle$  en fonction de  $|\dot{\epsilon}_{zz_a}|/|\dot{\epsilon}_{zz_b}|$

Sur la figure 6.3 nous avons représenté  $\langle |U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| \rangle$  en fonction du rapport  $|\dot{\epsilon}_{zz_a}|/|\dot{\epsilon}_{zz_b}|$  correspondant. Nous y avons également tracé la droite  $|\dot{\epsilon}_{zz_a}|/|\dot{\epsilon}_{zz_b}| = \langle |U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| \rangle$ . La correspondance entre cette droite et les résultats des expériences numériques est frappante. Ainsi, le rapport  $\langle |U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| \rangle$  effectué entre les deux microstructures correspond au rapport des taux de déformation subis par chacune des microstructures  $|\dot{\epsilon}_{zz_a}|/|\dot{\epsilon}_{zz_b}|$ . Ayant le même âge, et ayant subies un  $|\dot{\epsilon}_{zz}|$  constant au cours de leur évolution, le rapport des  $\langle |U_{zz_a}(t)|/|U_{zz_b}(t)| \rangle$  correspond directement au rapport des déformations réellement subies par les microstructures  $|\epsilon_{zz_a}|/|\epsilon_{zz_b}|$ . Nous verrons dans la section 6.2.3 ce que nous pouvons en déduire quant aux hétérogénéités observées sur  $|U_{zz}|$  le long de la carotte de Dôme Concordia.

### 6.2.2.2 Iso- $\dot{\epsilon}_{zz}$

Nous avons également effectué le même type d'analyse mais en nous intéressant cette fois aux variations de  $K_A$  pour des simulations présentant le même  $|\dot{\epsilon}_{zz}|$ . Sur la figure 6.4 est représenté le rapport  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  en fonction du rapport  $K_a/K_b$ . Cette fois ci, l'évolution du rapport  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  est correctement décrite par une loi de puissance :  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle = (K_a/K_b)^{-0.422}$ , également représentée sur la figure 6.4 (coefficient de regression : 0.98). Nous ne connaissons pas pour l'instant les raisons expliquant une telle relation. Le même raisonnement que celui appliqué dans la section 6.2.2.1 peut être utilisé. Les microstructures ayant le même âge, le rapport  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  étant lié au rapport  $K_a/K_b$ ,  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  peut également être rattaché au rapport des aires moyennes  $\langle A_a \rangle / \langle A_b \rangle$ . Ce résultat sera discuté dans le cas de la carotte de Dôme Concordia dans la section 6.2.3.



**Fig. 6.4:**  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  en fonction de  $K_a/K_b$

### 6.2.3 Applications aux mesures de Dôme Concordia

Les hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  observées le long de la carotte de Dôme Concordia sont caractérisées par un  $|U_{zz}|$  significativement différent entre deux couches de glace successives (chapitre 5). A titre d'exemple, une hétérogénéité sur  $|U_{zz}|$  a été détectée comme significative ( $> 2\sigma$ ) entre 1249.7 et 1258.5 m ( $|U_{zz}| = 0.20$  et  $0.12$  respectivement). D'après la datation officielle [EPICA Community members, 2004], les 8.8 m qui séparent ces

deux couches correspondent à une durée de 720 ans, soit moins de 1% de l'âge de la couche supérieure. Ayant sensiblement le même âge, cette hétérogénéité sur  $|U_{zz}|$  est la résultante d'un ratio  $|\dot{\epsilon}_{zz}|/K_A$  significativement différent entre ces deux couches (section 6.2.1). Cela reste vrai pour l'ensemble des hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  observées.

Pour bon nombre de ces hétérogénéités, il s'avère que pour les deux couches successives ( $C_n$  et  $C_{n+1}$ ) on observe  $\langle A \rangle_{C_n} \approx \langle A \rangle_{C_{n+1}}$ . Dans le cas de l'hétérogénéité détectée entre 1249.7 et 1258.5 m on a  $\langle A \rangle_{C_n} / \langle A \rangle_{C_{n+1}} = 1.08$ . Ces deux couches de glace qui appartiennent à la même période climatique, ont eu la même histoire de température, le nombre de leurs clathrates est certainement très proche (voir section 3.3.2.2 et 3.3.2.3) et leur contenu en poussières également (voir figure 2.2). Elles ont donc eu très probablement la même histoire de croissance. Par conséquent, quel que soit l'instant de leur évolution, elles avaient le même taux de croissance :  $K_{C_n} \approx K_{C_{n+1}}$ . On se retrouve alors dans le cas présenté dans la section 6.2.2.1. Les couches  $C_n$  et  $C_{n+1}$  présentent donc des différences de vitesse de déformation et

$$|\dot{\epsilon}_{zz_{C_n}}| / |\dot{\epsilon}_{zz_{C_{n+1}}}| = |U_{zz_{C_n}}| / |U_{zz_{C_{n+1}}}|$$

Ces hétérogénéités ne peuvent donc avoir qu'une origine mécanique.

D'autre part, comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, certaines des hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  sont corrélées avec les transitions Glaciaire-Interglaciaire. De plus, ces transitions sont marquées par une rapide croissance du taux de poussière ce qui a pour effet de diminuer le rayon d'épingle  $R_Z$  (chapitre 2). Au cours des périodes Glaciaires,  $R$  est plus proche de  $R_Z$  que durant les Interglaciaires (figure 3.12). De ce fait, le  $K_A$  des microstructures d'un Interglaciaire est supérieur au  $K_A$  des microstructures du Glaciaire précédent. En conséquence, il est plus difficile de déterminer si ces hétérogénéités résultent d'une différence du taux de déformation entre deux couches successives. Ne connaissant pas les  $K_A$  des deux couches, nous ne pouvons estimer quantitativement l'impact de la croissance sur  $|U_{zz}|$  pour la carotte de Dôme Concordia (section 6.2.2.2). Nous nous contenterons d'examiner qualitativement le cas de la terminaison  $V$  et du stade 11 au cours desquels la corrélation entre variations brutales de  $\langle R \rangle$  et les hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  est particulièrement marquée.

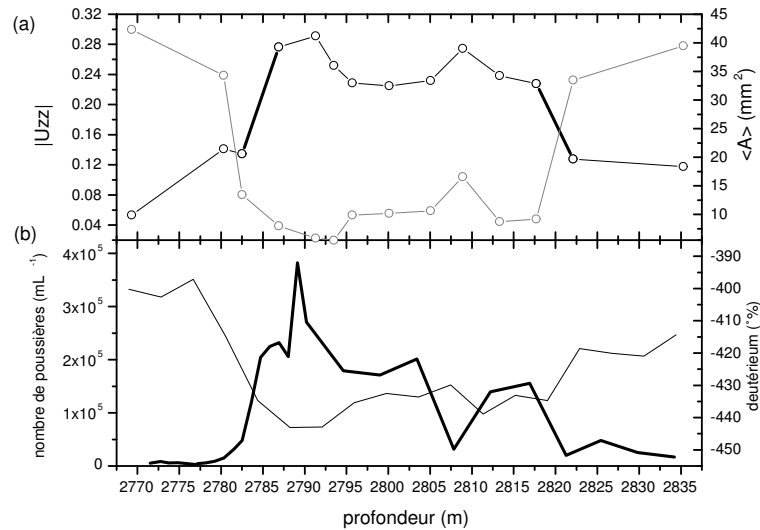
### 6.2.3.1 Terminaison $V$

La figure 6.5a présente l'évolution de  $\langle A \rangle$  entre 2770 et 2835 m (courbe grise). Sur ce même graphique est superposée l'évolution de  $|U_{zz}|$ , les hétérogénéités entre couches successives significatives ( $> 2\sigma$ ) étant mises en évidence par un trait plus gras. Afin de pouvoir comparer l'évolution de ces paramètres par rapport aux signaux climatiques, nous avons représenté sur la figure 6.5b, l'évolution du contenu en poussière et celle du

rapport isotopique du deutérium.

Concentrons notre analyse sur les deux hétérogénéités significatives de  $|U_{zz}|$ . Notre discussion se fera dans le sens chronologique, *i.e.* de droite à gauche sur la figure 6.5.

(i) Lorsque le stade 11 débute (vers 2825 m), cette période climatique correspondant à un Glaciaire, le rapport isotopique du deutérium diminue, tandis que le contenu en poussière croît. Cette augmentation du taux de poussière conduit à une diminution de  $\langle A \rangle$ , comme nous l'avons vu dans la partie 1 de ce manuscrit. On peut remarquer que l'augmentation de  $|U_{zz}|$  est rigoureusement en phase avec la décroissance de  $\langle A \rangle$ . En accord avec le résultat des simulations présentées dans la section 6.2.1, le stade 11 ayant un  $K_A$  plus faible ( $\langle R \rangle$  est plus proche de  $R_Z$ ), il présente un  $|U_{zz}|$  plus élevé. Il est donc probable que cette hétérogénéité soit causée essentiellement par la variation du taux de croissance plutôt que par une différence de la vitesse de déformation.



**Fig. 6.5 :** (a) Evolution de  $\langle A \rangle$  (trait et symboles gris) en fonction de la profondeur entre 2770 et 2835 m, couvrant la transition V et le stade 11. L'évolution de  $|U_{zz}|$  est également représentée (trait et symboles noirs), les hétérogénéités significatives ( $> 2\sigma$ ) apparaissent en trait gras. (b) évolution du contenu en particules de poussière (trait gras) et du deutérium pour la même gamme de profondeur (trait fin) [EPICA Community members, 2004].

(ii) Par contre cette simultanéité n'apparaît pas au cours de la transition V (vers 2780 m). Au cours de cette transition, qui marque le passage entre le stade 11 (Glaciaire) et le stade 10 (Interglaciaire), le rapport isotopique du deutérium augmente et le taux de poussière diminue.  $\langle A \rangle$  augmente peu entre 2786.9 et 2782.5 m (8.0 à 13.4  $\text{mm}^2$ ), car ces deux couches de glace ont sensiblement le même taux de poussière, et donc le même historique de croissance. Ces 2 couches étant voisines (âge quasi identique), ayant

des  $K_A$  proches, si  $\dot{\varepsilon}_{zz}$  est le même, elles devraient présenter un  $|U_{zz}|$  similaire (section 6.2.1). La différence de  $|U_{zz}|$  étant significative entre ces deux profondeurs (0.28 et 0.13 respectivement), cette hétérogénéité a donc une origine mécanique. Le raisonnement peut être prolongé pour la mesure suivante.  $K_A$  augmentant entre 2782.5 et 2780.3 m, si  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  était constant,  $|U_{zz}|$  devrait diminuer, ce qui est en contradiction avec les observations (voir figure 6.5b).

Suite à ces raisonnements, on peut en déduire que la couche de glace à 2782.5 m s'est moins déformée que ses deux voisines. Il est intéressant de noter que les modifications du taux de croissance peuvent induire des hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  (point (i) ci-dessus), mais peuvent également masquer des hétérogénéités qui ont une origine mécanique (point (ii) présent).

Au terme des discussions de cette section, il apparaît que les microstructures de Dôme Concordia présentent des hétérogénéités de déformation qui ne peuvent s'expliquer que par un comportement mécanique différent entre deux couches de glace successives. Notamment, certaines de ces hétérogénéités sont présentes au milieu de transitions climatiques ( $V$ ), périodes tout particulièrement étudiées. Il est intéressant de s'interroger sur l'effet de ces hétérogénéités sur les résultats d'un modèle de datation.

## 6.3 Effet sur la datation

### 6.3.1 Modèle de datation

Comme nous l'avons déjà mentionné, les carottes de glace contiennent un nombre important d'informations sur les conditions climatiques passées [EPICA Community members, 2004] (voir annexe). Cependant, pour établir une interprétation correcte, il est indispensable de connaître la relation qui va lier la profondeur d'une couche de glace à son âge. Plusieurs approches sont possibles tels que le comptage des couches annuelles, l'identification de couches particulières et précédemment datées (notamment les événements volcaniques majeurs), la modélisation de l'écoulement de la glace ou la synchronisation avec les variations des paramètres orbitaux terrestres [Hammer et al., 1978]. Pour les sites ayant un taux d'accumulation faible, ce qui est le cas du site de Dôme Concordia ( $25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\text{an}^{-1}$ ), le comptage des couches annuelles est impossible. A l'exception de la connaissance de l'âge de certaines couches particulières correspondant à des événements volcaniques majeurs (dans le névé au dessus de 41.5 m, 14 de ces événements sont historiquement documentés [Schwander et al., 2001]) ou à la variation de radio-isotopes cosmogéniques (pic de  $^{10}\text{Be}$  il y a 40000 ans), la datation de l'ensemble de la carotte de Dôme Concordia se fait à l'aide d'un modèle d'écoulement [Schwander et al., 2001;

*EPICA Community members*, 2004]. La qualité et la précision des interprétations climatiques dépendent donc fortement de notre connaissance de la déformation de la glace.

Les modèles classiquement utilisés pour dater les carottes de glace sont de type Dansgaard-Johnson (hypothèse (iii) de la liste ci-dessous), initialement développé pour dater la carotte de Camp Century au Groënland [*Dansgaard and Johnsen*, 1969]. Ce type de modèle a été repris depuis pour estimer l'âge d'autres carottes dont, à notre connaissance, celle de GRIP au Groënland [*Dahl-Jensen et al.*, 1993], ainsi que la première datation effectuée à Dôme Concordia (*EDC1*) [*Schwander et al.*, 2001]. Nous utiliserons par la suite ce modèle, détaillé précisément par *Schwander et al.* [2001], les principales hypothèses utilisées étant :

- (i) Le forage ayant été effectué au sommet d'un dôme, l'écoulement horizontal de la glace est quasi nul. Le modèle d'écoulement utilisé pour effectuer la datation est alors unidimensionnel.
- (ii) L'épaisseur de la calotte  $H$  est constante au cours du temps.
- (iii) Le taux d'amincissement vertical est constant pour la partie supérieure de la carotte ( $H - h$ ), puis décroît linéairement à partir de la hauteur  $h$  pour atteindre 0 au socle rocheux.
- (iv) L'accumulation est proportionnelle à la dérivée par rapport à la température de la pression de vapeur saturante au sommet de la couche d'inversion. La pression de vapeur saturante dépend de façon exponentielle de la température au dessus de la couche d'inversion [*Parrenin*, 2002] qui est elle-même proportionnelle à la température de surface déduite du rapport isotopique du deutérium [*Jouzel et al.*, 1987].

Dans le cas de Dôme Concordia, l'amincissement vertical d'une couche de glace à la hauteur  $z$  s'exprime suivant les relations suivantes (l'axe vertical dirigé vers le haut a pour origine le socle rocheux) :

$$(6.3) \quad a(z) = \frac{e(z)}{e(H)} = \begin{cases} 1 - k(H - z) & h \leq z \leq H \\ kz \left( q + \frac{1-q}{2h} z \right) & 0 < z < h \end{cases}$$

où  $k = \frac{2}{2H - h(1-q)}$ ,  $q = 0.15$ ,  $H = 3215.8$  m,  $h = 1200$  m [*Schwander et al.*, 2001]. A noter que dans la dernière datation utilisée (*EDC2*) [*EPICA Community members*, 2004], l'évolution de  $H$  au cours du temps est donnée par un modèle d'évolution de la calotte Antartique [*Ritz et al.*, 2001] : ceci remplace l'hypothèse (ii) plus grossière. Enfin

dans le cas de *EDC2* l'évolution de l'amincissement est décrite par une fonction continue donnant des résultats très proches de l'équation 6.3. Nous avons choisi d'utiliser *EDC1* parce que son codage est simple et son utilisation aisée. Cependant, le travail qui va suivre pourrait être fait à partir de *EDC2* et donnerait des résultats comparables.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 5, l'hypothèse (i) est en contradiction avec les observations de  $U_{xz}$  s'écartant significativement de 0. Il conviendrait donc d'utiliser un modèle tridimensionnel afin de prendre en compte convenablement le cisaillement observé. Nous nous contenterons ici d'une approche unidimensionnelle ne tenant compte que des variations de  $|U_{zz}|$ .

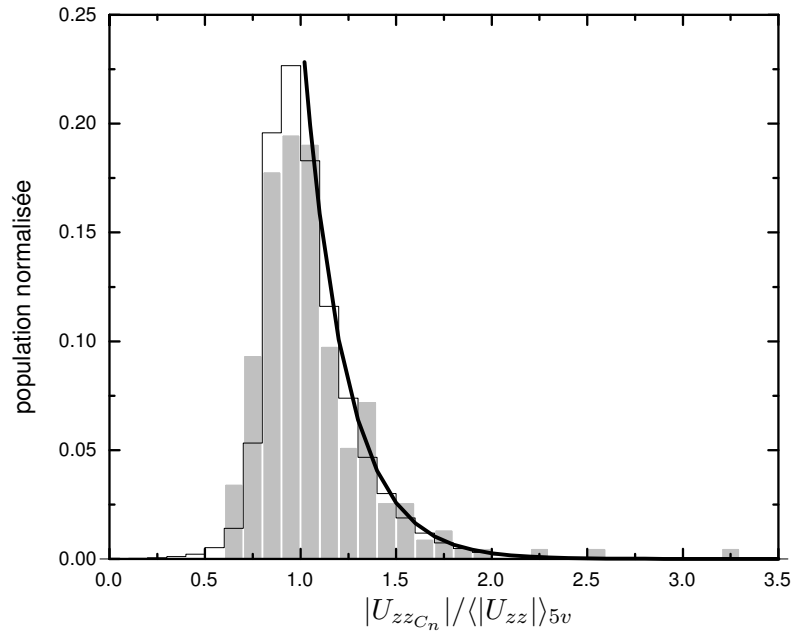
Nous allons plus particulièrement nous intéresser à l'hypothèse (iii). L'augmentation monotone de l'amincissement en fonction de la profondeur (équation 6.3) est en contradiction avec les hétérogénéités de  $|U_{zz}|$ . En effet, lorsque ces hétérogénéités ont une origine clairement mécanique, il est possible de les relier à des variations locales du taux d'amincissement  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|$  (voir section 6.2.2). A partir de ces nouvelles informations, il paraît pertinent de s'interroger sur la répercussion de l'hypothèse (iii) sur la qualité de la datation. Pour ce faire, nous nous proposons de générer une "carotte numérique" qui s'est déformée de manière hétérogène. Nous utilisons alors une fonction d'amincissement telle que décrite par l'équation 6.3, à laquelle nous ajoutons du bruit : les hétérogénéités. La section 6.3.2 qui suit décrit les étapes utilisées pour générer ces hétérogénéités d'amincissement afin qu'elles décrivent aussi fidèlement que possible nos observations. L'âge "réel" de chaque couche de cette carotte numérique est, par construction, parfaitement connu. Nous utilisons alors le modèle de datation classique pour dater ces couches et comparons âge "réel" et âge estimé. Nous examinerons également la différence entre la durée "réelle" d'un évènement inclu dans une couche d'épaisseur  $e$  et sa durée estimée par le modèle de datation.

### 6.3.2 Distribution des intensités des hétérogénéités

Afin de générer la carotte numérique présentant une déformation hétérogène, nous devons déterminer la distribution des intensités des hétérogénéités. Pour ce faire, les deux hypothèses suivantes sont nécessaires :

(i) Une hétérogénéité sur  $|\varepsilon_{zz}|$  peut être définie comme étant le rapport entre la déformation  $|\varepsilon_{zzC_n}|$  de la couche considérée  $C_n$  et la déformation standard  $|\varepsilon_{zzstd}|$  attendue à cette profondeur. A noter que  $|\varepsilon_{zzstd}|$  correspond au logarithme de l'amincissement fourni par le modèle de datation (équation 6.3). Comme nous l'avons vu dans la section 6.2.3, le rapport  $|U_{zzC_n}|/|U_{zzC_{n+1}}|$  que nous mesurons est égal à  $|\varepsilon_{zzC_n}|/|\varepsilon_{zzC_{n+1}}|$  lorsque  $\langle A \rangle$  reste constant. Cependant, lorsque  $|U_{zzC_n}|/|U_{zzC_{n+1}}| > 1$ , nous ne savons pas si c'est parce que la couche  $C_n$  se déforme plus rapidement qu'une valeur standard ou si c'est parce

que  $C_{n+1}$  a une vitesse de déformation plus faible. Nous n'avons qu'une information comparant  $|\varepsilon_{zz}|$  entre couches voisines, et nous ne connaissons pas  $|\varepsilon_{zz_{std}}|$ . En première hypothèse, nous pourrions considérer que  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| = |U_{zz_{C_n}}|/|U_{zz_{C_{n+1}}}|$ . Seulement, cela aurait pour effet de surestimer  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  si la couche  $C_n$  est anormalement peu déformée tandis que  $C_{n+1}$  l'est anormalement trop. Afin d'éviter de surestimer l'effet des hétérogénéités, nous avons plutôt choisi d'utiliser le rapport  $|U_{zz}|/\langle|U_{zz}|\rangle_{5v}$ ,  $\langle|U_{zz}|\rangle_{5v}$  correspondant à la moyenne glissante effectuée sur 5 voisins. Par la suite, nous supposons que  $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}|\rangle_{5v} \approx |\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$ . Sur la figure 6.6 est présentée la distribution des rapports  $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}|\rangle_{5v}$  (histogramme grisé). A noter qu'afin de ne pas prendre en compte l'effet de la variation de  $K_A$ , nous avons exclu de la distribution les couches  $C_n$  présentant une variation d'aire trop importante avec la couche suivante ( $\langle A \rangle_{C_n}/\langle A \rangle_{C_{n+1}} > 0.1$ ). Par la suite (section 6.3.4), nous imposerons cette distribution d'intensité au rapport  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  afin d'estimer l'impact des hétérogénéités observées sur la datation.

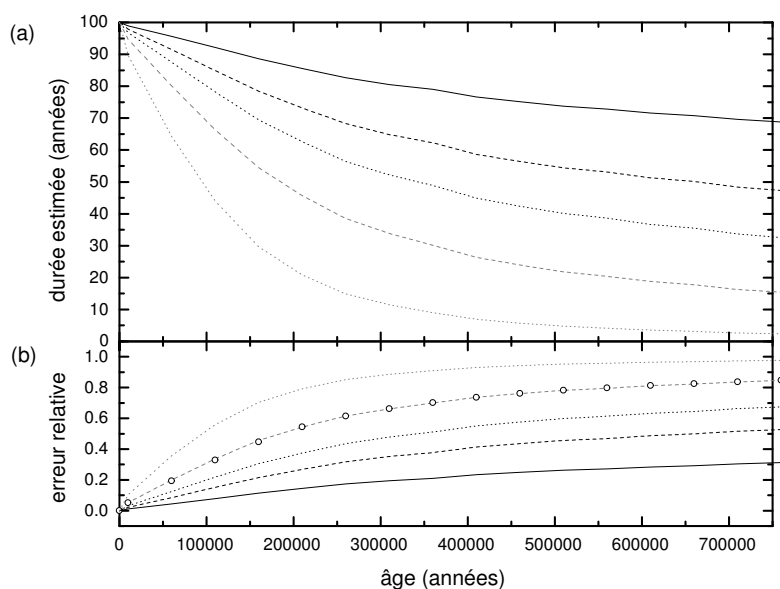


**Fig. 6.6** : Distribution normalisée du rapport  $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}|\rangle_{5v}$  (histogramme grisé). La partie de la distribution pour laquelle  $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}|\rangle_{5v} > 1$  est bien décrite par une décroissance exponentielle  $\frac{1}{4} \times \exp\left(\frac{|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}|\rangle_{5v}-1}{0.22}\right)$ . La distribution imposée afin que l'erreur relative sur l'âge absolu d'une couche soit négligeable est présentée en trait continu noir (voir section 6.3.4).



(ii) Nous n'avons, à l'heure actuelle, aucune information sur les mécanismes à l'origine des hétérogénéités. Nous ignorons notamment quand elles prennent naissance, et quelle est l'évolution de leur intensité. Dans ce qui va suivre, nous allons supposer que les hétérogénéités sont une propriété de la couche  $C_n$ .  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  reste donc constant au cours de l'enfouissement de  $C_n$ , depuis sa déposition jusqu'à sa position actuelle.

### 6.3.3 Estimation de la durée d'un évènement inclu dans une couche ayant une vitesse de déformation anormalement élevée



**Fig. 6.7** : Durée estimée par un modèle de datation classique (appliqué au cas de Dôme Concordia) d'une couche se déposant pendant 100 ans et présentant  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| > 1$  en fonction de son âge (a).  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| = 1.1$  (ligne noire continue), 1.2 (ligne noire tiretée), 1.3 (ligne noire pointillée), 1.5 (ligne grise tiretée), 2.0 (ligne grise pointillée). L'erreur relative associée est présentée en (b), les symboles sont identiques. Les cercles vides correspondent à l'erreur relative sur une couche de 500 ans avec  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| = 1.5$ .

Avant d'examiner plus en détails l'effet de l'ensemble des hétérogénéités sur la datation, intéressons nous à l'effet que peut avoir une seule couche présentant une vitesse de déformation particulière. Imaginons que pendant 100 ans se dépose une couche de neige présentant un  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}| > |\varepsilon_{zz_{std}}|$ . A mesure de son enfouissement, elle va s'amincir plus vite que ses voisines et de ce fait sa durée sera sous estimée par un modèle de datation

classique. Ce raisonnement intuitif est confirmé par les résultats présentés sur la figure 6.7a. Il y est représenté l'estimation par un modèle de datation classique (appliqué au cas de Dôme Concordia) de la durée de cette couche en fonction de son âge pour différents  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| > 1$ . A noter que les valeurs choisies de  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| > 1$  sont en accord avec les valeurs de  $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}| \rangle_{5v}$  mesurées (figure 6.6). Si l'erreur sur l'estimation de la durée est relativement faible pour les 100 premiers milliers d'années, elle peut devenir dramatique dans la partie la plus profonde de la carotte (figure 6.7b). Par exemple, si  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| = 2$ , à 700000 ans le modèle estime que cette couche ne s'étend que sur 3 ans, ce qui représente une erreur relative de 97%. Par contre, l'ensemble de la datation de la carotte n'est que peu affecté. Au dessus de la couche plus ductile, l'âge donné par le modèle de datation s'avère exact, tandis qu'il est légèrement décalé en dessous (de 97 ans trop jeune si l'on reprend l'exemple précédent). L'erreur faite sur l'âge des couches est donc très faible, mais localement l'estimation d'une durée peut être dramatiquement affectée. Sur la figure 6.7 est également représentée l'erreur relative dans le cas d'une couche de 500 ans avec  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| = 1.5$  (cercle). L'erreur relative commise sur l'estimation de la durée est identique au cas d'une couche de 100 ans présentant un rapport  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  identique. L'intensité de la déformation oriente donc la valeur de l'erreur commise. Ensuite, l'épaisseur de cette hétérogénéité (ou sa durée) va déterminer l'ordre de grandeur des durées qui peuvent être examinées sans risque d'erreur excessive.

### 6.3.4 Effet d'une hétérogénéité de déformation inter-annuelle sur la datation

Considérons maintenant que chaque couche annuelle a un  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  qui lui est propre.  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  est choisi aléatoirement (sans corrélation spatiale ou temporelle) en suivant la distribution des intensités de  $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}| \rangle_{5v}$  déterminée précédemment (histogramme grisé de la figure 6.6). L'âge des couches de glace est progressivement sous estimé à mesure que l'on examine les couches les plus anciennes. Cependant, l'erreur relative sur l'âge d'une couche est particulièrement faible, n'excédant pas 3% à 700000 ans. Cela laisse supposer que la déformation excessive d'une couche ( $|U_{zz_{C_n}}|/\langle|U_{zz}| \rangle_{5v} > 1$ ) est compensée par la moindre déformation de ses voisines. Mais qu'en est-il des erreurs sur l'estimation de la durée d'évènements plus courts?

La légère sous-estimation de l'âge d'une couche entraîne un biais sur l'estimation de la durée des évènements. En effet, les couches en fin de périodes Glaciaires, sont considérées par le modèle de datation comme appartenant à l'Interglaciaire qui suit. Or, au cours des périodes Glaciaires, l'accumulation est plus faible que pendant les Interglaciaires. La durée d'un évènement de même épaisseur est donc plus importante pendant un Glaciaire (pour une profondeur similaire évidemment!). De ce fait, à chaque transition climatique,

la durée “réelle” est nécessairement beaucoup plus longue que la durée estimée. L’erreur commise est alors importante mais n’est en rien liée aux hétérogénéités ; elle est causée par le changement d’accumulation.

Afin de s’affranchir de ce biais, et de n’observer que les effets ponctuels des hétérogénéités, nous allons ajouter une hypothèse. La distribution des hétérogénéités pour lesquelles  $|U_{zz_{C_n}}|/|\langle U_{zz} \rangle_{5v} > 1$  suit convenablement une décroissance exponentielle (trait gras de la figure 6.6):

$$\frac{1}{4} \times \exp\left(\frac{|U_{zz_{C_n}}|/|\langle U_{zz} \rangle_{5v} - 1}{0.22}\right)$$

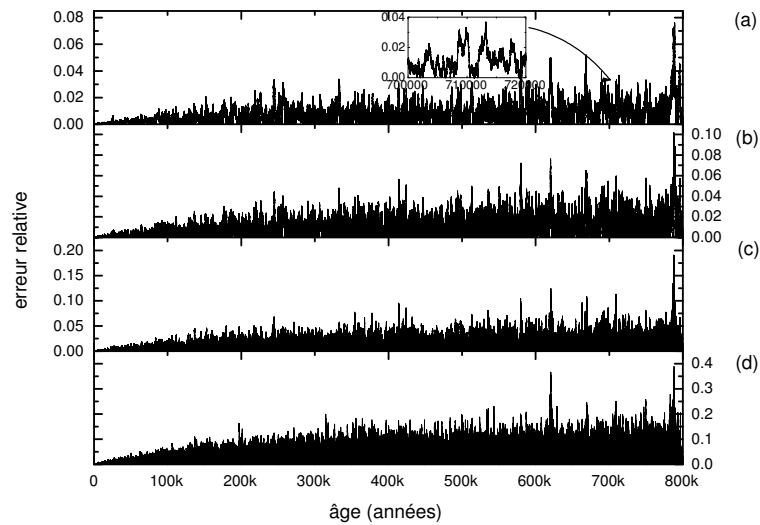
Nous supposons donc que la distribution des  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| > 1$  suit cette distribution. De plus, nous imposons aux couches ayant des vitesses de déformation anormalement faibles de compenser l’effet de celles qui se déforment trop rapidement. De ce fait, cela impose la distribution de  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}| < 1$ . Finalement, la distribution globale de l’intensité des  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  est représentée par le trait noir continu de la figure 6.6. Ainsi, l’erreur faite sur l’âge d’une couche est extrêmement faible, l’erreur relative ne dépassant pas 0.1%.

Nous pouvons maintenant estimer l’erreur relative faite sur l’estimation de la durée d’un évènement de 2000 ans (figure 6.8a), 1000 ans (6.8b), 500 ans (6.8c) et 100 ans (6.8d). Ces erreurs restent relativement faibles au cours des derniers 100000 ans. Pour les couches plus âgées, cette erreur dépasse fréquemment 10% dans l’estimation d’une durée de 100 ans. Evidemment, l’erreur décroît à mesure que la période examinée s’allonge, mais peut néanmoins atteindre 5% pour des durées de 2000 ans.

Rappelons que contrairement à ce que nous avons présenté dans le cas d’une couche pluri-annuelle (section 6.3.3), aucune corrélation spatiale n’a été introduite pour le rapport  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$ . Or nous avons vu que ces corrélations spatiales induisaient des erreurs relatives (0.97) bien plus importantes que dans le cas présent (0.4 au maximum pour une durée de 100 ans, voir figure 6.8d). Si de telles corrélations sont présentes, ce qui est certainement le cas, puisqu’on observe des hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  à l’échelle d’un échantillon (voir le cas de la transition  $V$  section 6.2.3.1 et le chapitre 5), les erreurs relatives sur l’estimation d’une durée sont certainement plus élevées que les résultats présentés ici. Ne prenant pas en compte ces probables corrélations, notre étude fournit une valeur minimale des erreurs commises.

Remarquons la forte variabilité des erreurs : elles peuvent être négligeables ( $|\varepsilon_{zz_{C_n}}|/|\varepsilon_{zz_{std}}|$  est alors proche de 1 pour les couches examinées) puis subitement devenir importante (voir zoom de la figure 6.8a) . Ainsi, sans information sur la déformation, il est impossible de savoir si l’erreur faite sur l’estimation d’une durée est (ou n’est pas) négligeable. Il conviendrait donc de prolonger les efforts engagés sur la caractérisation des hétérogénéités à partir des microstructures afin de mettre en avant les zones pour lesquelles la datation

peut être affectée. Par exemple, nous avons montré qu’au cours de la transition V une couche de glace avait une vitesse de déformation plus faible que ses voisines (section 6.2.3.1). L’estimation de la durée de cet événement est donc sujette à caution. Malheureusement, à l’heure actuelle, il n’est pas possible de déterminer si la durée de la transition V est surestimée (1 couche plus dure alors que ses voisines qui ont un comportement normal) ou sous estimée (1 couche se comporte normalement, alors que ses voisines se déforment plus rapidement).



**Fig. 6.8** : Erreur relative sur l’estimation d’une durée de 2000 ans (a), 1000 ans (b), 500 ans (c) et 100 ans (d) en fonction de l’âge des couches.

## 6.4 Conclusion

A partir d’un modèle d’évolution de la microstructure nommé *Elle*, nous avons pu montrer que sous l’influence combinée de la croissance normale et de la compression uniaxiale, la mesure de  $|U_{zz}|$  permettait d’obtenir des informations pertinentes sur la déformation réellement subie par le matériau. Le taux de croissance  $K_A$ , le taux de compression  $|\dot{\epsilon}_{zz}|$  et la durée de l’évolution sont les seuls paramètres influençant  $|U_{zz}|$ . Si le rapport  $|\dot{\epsilon}_{zz}|/K_A$  et  $t$  sont connus,  $|U_{zz}|$  permet de définir sans équivoque  $|\epsilon_{zz}|$ .

Malheureusement, dans le cas de la microstructure extraite le long de la carotte de Dôme Concordia, nous ne connaissons pas parfaitement ce couple de valeurs déterminant. Cependant, nous avons pu montrer que si l’aire moyenne des grains entre deux couches

successives ( $C_n$  et  $C_{n+1}$ ) ne varie pas,  $\langle A \rangle_{C_n} / \langle A \rangle_{C_{n+1}} = 1$ , on a  $|U_{zz_{c_n}}| / |U_{zz_{c_{n+1}}}| = |\varepsilon_{zz_{c_n}}| / |\varepsilon_{zz_{c_{n+1}}}|$ . Cela confirme bien l'origine mécanique de certaines hétérogénéités révélées par l'étude présentée au chapitre 5. Néanmoins, les variations de  $K_A$  au cours des transitions Glaciaire-Interglaciaire peuvent être responsables de certaines des hétérogénéités sur  $|U_{zz}|$  observées. Malgré tout, il apparaît très clairement qu'une anomalie de déformation est présente pendant la transition V.

La confirmation de la présence d'hétérogénéités de déformation conduit tout naturellement à s'interroger sur l'impact que cela pourrait avoir sur les résultats d'un modèle de datation. Nous avons, à partir d'un modèle de datation unidimensionnel classiquement utilisé en glaciologie, tenté d'estimer les erreurs qui pouvaient découler de la non prise en compte des hétérogénéités. Si l'erreur commise sur l'âge des couches est faible, l'estimation de la durée d'évènements brefs (de l'ordre de quelques centaines d'années) peut être particulièrement affectée. C'est très certainement le cas pour la transition V, bien que nous ne puissions, à l'heure actuelle, déterminer si sa durée est sur-estimée ou au contraire sous-estimée. Devant la précision temporelle grandissante des interprétations climatiques, la prise en compte des effets des hétérogénéités sur la datation devient nécessaire.

Cependant, cette étude sur la datation reste encore très sommaire, et bon nombre d'hypothèses ont été faites. Il est nécessaire de mieux définir les hétérogénéités si l'on veut pouvoir mieux interpréter leurs effets sur la datation. Notamment, nous avons vu que l'échelle des hétérogénéités définissait la limite de durée en dessous de laquelle toute interprétation devenait hasardeuse. Il conviendrait donc de déterminer si les hétérogénéités présentent des corrélations spatiales et quelle est leur échelle caractéristique (si elles en ont une!). Une étude en continu de la microstructure serait nécessaire. La transition V semble un bon candidat pour avancer en ce sens.

Par ailleurs, leur intensité évolue-t-elle avec le temps? Et quelle durée de vie peuvent avoir ces hétérogénéités? Sont-elles, comme nous l'avons supposé, une constante caractéristique de la couche considérée? Beaucoup de questions restent en suspens et devront être éclaircies si l'on veut, à l'avenir, mieux comprendre l'effet de ces hétérogénéités sur l'écoulement de la glace.

Enfin, il est important de rappeler que nous n'avons pas examiné l'effet du cisaillement. Il est probable que les conséquences en terme de datation puissent être encore plus importantes dans ce cas, la glace ayant alors subi un déplacement horizontal au cours de son évolution. De toute évidence, les réponses à ce problème ne pourront être apportées par un modèle unidimensionnel. Souhaitons qu'un modèle local d'écoulement tridimensionnel (en cours de développement [Gillet-Chaulet et al., 2004]) puisse alors nous éclairer.

## Chapitre 7

# Conclusion

Ce travail s'est inscrit au sein du vaste projet européen *EPICA*. Il a eu pour objectif d'étudier l'évolution de la microstructure le long de la carotte de glace extraite à Dôme Concordia, Antarctique. Motivé initialement par la relation apparente entre taille moyenne des grains et évolution climatique, il s'est rapidement avéré que des informations sur la déformation pouvaient également être retirées de la microstructure. Ces deux aspects ont donc fait l'objet d'une attention toute particulière dont nous allons brièvement rappeler les résultats principaux et dresser les perspectives qui en découlent.

A chaque transition climatique Glaciaire-Interglaciaire, une décroissance de la taille moyenne des grains est observable. Cette simultanéité avait déjà été observée sur bon nombre de sites (notamment à Vostok [*Lipenkov, communication personnelle*], à l'ancien Dôme C [*Duval and Lorius, 1980*], à Dôme Fuji [*Azuma et al., 1999*], à GISP2 [*Alley and Woods, 1996*] ou à GRIP [*Thorsteinsson et al., 1997*]), et avait tout naturellement abouti à un vaste débat sur les raisons permettant de l'expliquer. Dans la première partie de ce manuscrit, nous y avons apporté notre contribution.

A partir de corrélations entre teneur en impuretés et  $\langle R \rangle$ , d'études en continu de la microstructure, ainsi que de l'analyse de l'évolution de la distribution de taille des grains, l'effet d'épinglage des particules de poussière est apparu comme prépondérant (chapitre 2). Le développement d'un modèle d'évolution de  $R$  en champ moyen a permis d'examiner quantitativement l'effet des impuretés insolubles, confirmant leur impact prépondérant sur la croissance normale au cours des périodes Glaciaires (chapitre 3). Devant les conditions relativement similaires présentes sur l'ensemble du plateau Est-Antarctique, cette conclusion reste sans doute applicable à l'ensemble de cette zone (sites de Vostok et ancien Dôme C), mais resterait à confirmer pour les sites côtiers ou Groënlandais.

A partir de tomographies aux rayons X menées à l'*ESRF* (Grenoble) réalisées sur deux échantillons prélevés dans de la glace datant du dernier maximum Glaciaire, il apparaît

que les particules de poussière sont principalement localisées aux joints de grain (chapitre 2). C'est cette localisation particulière qui confère aux poussières un effet d'épinglage suffisant pour affecter la taille de grain. Cependant il semble que cette localisation des particules évolue avec la profondeur. Sans invoquer un désépinglage des poussières, leur effet sur  $\langle R \rangle$  serait trop important et en désaccord avec les observations. Il conviendrait de vérifier expérimentalement cette observation.

A partir du modèle en champ moyen présenté au chapitre 3, nous avons également pu démontrer que les bulles et les clathrates ont un rôle non négligeable sur l'évolution de  $\langle R \rangle$ . Les bulles ralentissent la croissance des grains au cours de l'Holocène et permettent d'expliquer la déviation entre l'exposant expérimental et théorique de la loi de croissance. Plus en profondeur, les clathrates limitent à leur tour la croissance normale, contribuant pour plus de 50% à la limitation de la croissance normale.

Bien que l'effet de la recristallisation par rotation sur  $\langle R \rangle$  soit moins évident que pour certains sites (GRIP [Thorsteinsson et al., 1997], NorthGRIP [Svensson et al., 2003]), ce mécanisme est néanmoins présent à Dôme Concordia. Nous avons pu quantifier son impact, la recristallisation par rotation participant à hauteur de 20 – 30% dans la limitation de la croissance normale. Cependant, il est apparu que l'effet de la recristallisation par rotation n'était pas constant et dépendait de la couche de glace considérée : il est bien plus important pour les microstructures faiblement épinglées. Cela illustre bien les liens étroits qui unissent la taille de grain et les processus mécaniques, confirmant l'intérêt d'étudier l'évolution de la microstructure de la glace pour mieux comprendre sa déformation.

La recristallisation par migration intervient certainement en dessous de 3000 m. La taille de grain devient alors considérable,  $\langle R \rangle$  étant de l'ordre de 100 mm. D'importants problèmes statistiques se posent alors (chapitre 1) rendant l'étude de la microstructure délicate. Ironiquement, on peut remarquer que c'est à ces profondeurs que le comportement mécanique est certainement le plus complexe (proximité du socle rocheux) alors qu'il devient difficile de retirer des informations à partir de la microstructure. Cela reste malheureusement insoluble, la largeur des lames minces ne pouvant évidemment pas dépasser le diamètre de la carotte. Le suivi du trou de forage (inclinaison, diamètre) au cours des années à venir serait alors un outil essentiel pour obtenir des informations sur la déformation de la glace dans la partie la plus profonde du forage.

D'autre part, nous avons consacré la seconde partie de ce manuscrit à l'étude de la géométrie de la microstructure de la glace. A partir d'une technique initialement développée pour l'étude des champs de déformation dans les mousses, et adaptée au cas de la glace, nous avons pu mesurer l'évolution du tenseur de déformation enregistré par la microstructure,  $\overline{U}$  (chapitre 5). Cependant, étant donné les processus de crois-

sance affectant la microstructure,  $\overline{\overline{U}}$  n'est pas directement comparable à la déformation réellement subie par la couche de glace  $\overline{\overline{\varepsilon}}$ . A l'aide d'un modèle d'évolution de la microstructure (*Elle*), nous avons pu montrer que lorsque la microstructure était soumise à la croissance normale et à la compression uniaxiale, la mesure de la composante de compression  $|U_{zz}|$  permettait de déterminer de manière univoque  $|\varepsilon_{zz}|$ . Ces efforts de modélisation n'en sont qu'à leurs balbutiements, mais ce début prometteur encourage à poursuivre dans ce sens.

Le principal résultat découlant des mesures de  $\overline{\overline{U}}$  réside dans le fait que la déformation de la glace sous le site de Dôme Concordia est loin d'être homogène. Tout d'abord, la situation privilégiée du forage de Dôme Concordia, laissait attendre une déformation par cisaillement négligeable. Cependant, les mesures de  $|U_{xz}|$  s'écartant fréquemment de 0, la compression n'est pas l'unique mode de déformation. A cela, s'ajoutent des différences d'amincissement entre les couches révélées par des variations brutales de  $|U_{zz}|$  entre échantillons successifs. Si des modifications du taux de croissance peuvent affecter l'enregistrement de  $\overline{\overline{U}}$ , cela ne suffit pas à expliquer l'ensemble des hétérogénéités observées. Pour la plupart, elles sont le révélateur d'un comportement mécanique différent entre couches voisines.

Les couches de glace successives pouvant présenter une différence d'amincissement, nous avons brièvement examiné la sensibilité d'un modèle de datation à une fonction d'amincissement non monotone. Il apparaît que si l'âge de chaque couche garde une précision relative très acceptable, la détermination de la durée d'événements brefs reste plus délicate. Cette étude montre que la précision des analyses climatiques grandissant, il deviendra nécessaire de prendre en compte les hétérogénéités de déformation dans la datation. Cependant, le travail réalisé sur les hétérogénéités n'est qu'une première étape. Nous nous sommes appliqués à détecter leur existence, et à entrevoir leurs conséquences. Il reste maintenant à poursuivre ce travail de caractérisation des hétérogénéités pour comprendre les mécanismes qui en sont la source. Une étude plus approfondie de la transition V pourrait nous y aider. Le chemin qui mène à une prise en compte rigoureuse des hétérogénéités de déformation (si elle est possible!) dans les modèles de datation est encore long et un modèle d'écoulement local tridimensionnel sera sans aucun doute nécessaire.

Au terme de cette étude, il nous semble important de finir par quelques remarques qui pourraient contribuer à améliorer les études de microstructure à venir.

Tout d'abord, nous avons vu que la microstructure pouvait apporter des informations essentielles sur la déformation. Jusqu'alors, seules les mesures d'orientation des axes  $c$  étaient utilisées pour caractériser les modes de déformation. Il apparaît donc qu'un couplage de ces deux types de mesures serait sans aucun doute des plus bénéfique, en



particulier pour comprendre les mécanismes à l'origine des hétérogénéités (*cf.* ci-dessus). Cela est rendu possible grâce au développement des analyseurs d'axes  $c$  automatiques qui, un jour prochain, seront à notre disposition.

Ensuite, nous avons vu dans le chapitre 1 que les mesures de microstructure étaient le résultat d'une coupe dans un milieu 3D. Si la mesure de  $\langle R \rangle$  permet une estimation satisfaisante du volume moyen des grains (dans tous les cas, c'est la meilleure que nous puissions faire), la détermination de  $\overline{\overline{U}}$  est également affectée. En effet, nous avons vu dans le chapitre 5 que les mesures, faites sur des lames ayant un azimuth variable, pouvaient être affectées par certains artefacts. Tout d'abord, lors des prochains forages, il conviendrait de réaliser deux lames verticales perpendiculaires et une lame horizontale pour chaque profondeur. Cela permettrait d'améliorer grandement la qualité de nos mesures. En effet, il serait alors possible de reconstituer un tenseur de déformation  $\overline{\overline{U}}$  tridimensionnel! Ensuite, il serait pertinent d'avoir une attention toute particulière sur l'azimuth des lames minces. La connaissance de l'azimuth de chaque lame, si elle est techniquement possible, associée à la mesure tridimensionnelle de  $\overline{\overline{U}}$  permettrait d'avoir des informations sur la direction géographique de l'écoulement.

# Annexe 1

Height Glacial cycles from an Antarctic ice core

EPICA community members

Published in *Nature*, 429, 2004

# Eight glacial cycles from an Antarctic ice core

EPICA community members\*

\*A full list of authors appears at the end of the paper

The Antarctic Vostok ice core provided compelling evidence of the nature of climate, and of climate feedbacks, over the past 420,000 years. Marine records suggest that the amplitude of climate variability was smaller before that time, but such records are often poorly resolved. Moreover, it is not possible to infer the abundance of greenhouse gases in the atmosphere from marine records. Here we report the recovery of a deep ice core from Dome C, Antarctica, that provides a climate record for the past 740,000 years. For the four most recent glacial cycles, the data agree well with the record from Vostok. The earlier period, between 740,000 and 430,000 years ago, was characterized by less pronounced warmth in interglacial periods in Antarctica, but a higher proportion of each cycle was spent in the warm mode. The transition from glacial to interglacial conditions about 430,000 years ago (Termination V) resembles the transition into the present interglacial period in terms of the magnitude of change in temperatures and greenhouse gases, but there are significant differences in the patterns of change. The interglacial stage following Termination V was exceptionally long—28,000 years compared to, for example, the 12,000 years recorded so far in the present interglacial period. Given the similarities between this earlier warm period and today, our results may imply that without human intervention, a climate similar to the present one would extend well into the future.

The climate of the last 500,000 years (500 kyr) was characterized by extremely strong 100-kyr cyclicity, as seen particularly in ice-core<sup>1</sup> and marine-sediment<sup>2,3</sup> records. During the earlier part of the Quaternary (before 1 million years ago; 1 Myr BP), cycles of 41 kyr dominated. The period in between shows intermediate behaviour, with marine records showing both frequencies and a lower amplitude of the climate signal<sup>2,3</sup>. The observed frequencies arise from parameters of the Earth's orbit that control the amount, and the seasonal and latitudinal distribution, of solar radiation<sup>4</sup>. However, the reasons for the dominance of the 100-kyr (eccentricity) over the 41-kyr (obliquity) band in the later part of the record, and the amplifiers that allow small changes in radiation to cause large changes in global climate, are not well understood. New records of the earlier periods, looking at parameters unavailable in marine records, are needed.

Ice cores provide the most direct and highly resolved records of (especially) atmospheric parameters over these timescales. They record climate signals, as well as forcing factors of global significance such as greenhouse gases and of more regional significance such as atmospheric aerosol content. Until now, ice-core data have been available only for the past 420 kyr, with the longest record coming from Vostok in East Antarctica<sup>1</sup>, supported by the 340-kyr record from Dome Fuji<sup>5</sup>. These data indicated the similarities of the last four glacial terminations. They showed that glacials and interglacials had similar bounds in the measured properties over the last four cycles. Most tellingly, they showed the very close association between greenhouse gases<sup>1,6</sup> (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) and climate (as recorded using the Antarctic temperature proxy, the deuterium/hydrogen ratio in ice, represented as  $\delta D$ ) over this period. The Vostok record has become a compelling target against which other records and modelling efforts are tested.

The European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) is a consortium of laboratories and Antarctic logistics operators from ten nations, with the goal of obtaining two deep ice cores in East Antarctica. The study of one core, from Kohnen Station in the Dronning Maud Land sector of Antarctica (see Supplementary Fig. 1) is aimed at producing a high-resolution record of at least one glacial–interglacial cycle in the sector of Antarctica facing the Atlantic Ocean, for comparison with Greenland records<sup>7</sup>. The second core (named EDC) from Dome C (75° 06' S, 123° 21' E,

altitude 3,233 m above sea level), discussed here, is aimed at producing a record of the longest time period possible. The site<sup>8</sup> has an ice thickness of  $3,309 \pm 22$  m; the current drilling depth is 3,190 m, of which 3,139 m has been analysed for a wide range of constituents. The current mean annual surface temperature is  $-54.5^\circ\text{C}$ , and the snow accumulation rate is  $25 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (2.5 cm water equivalent per year). The drill site is 56 km from the site of a previous Dome C core<sup>9</sup> that provided records extending into the last glacial period, and 560 km from the site of the Vostok cores<sup>1</sup>. The completion of the Dome C core was delayed when the first drilling became stuck at 788 m in 1999, and this shorter EDC96 core has already yielded many important results from the last 45 kyr (see, for example, refs 10–14).

Here we present the EDC records of  $\delta D$  and other parameters, analysed at low resolution, for the available core. We show that the core represents 740 kyr, including all of marine isotope stage (MIS) 11, which was not completed in the Vostok record, and running through a further three complete 100-kyr cycles, to MIS 18.4. We compare the amplitude and frequency structure of the period before MIS 11 with that of the more recent period. We focus in more detail, with new greenhouse-gas and ice-chemical data, on Termination V, from MIS 12 to MIS 11, discussing first the integrity of the record. The different parameters measured on this termination are then discussed in terms of similarities to and differences from younger terminations.

## Stratigraphy of the EDC core

The ice-core data (see Methods) are reported in Fig. 1 as a function of depth. In this section, conductivity, grain size, dust and  $\delta D$  data, taken together, allow us to define a reliable stratigraphy of the core in terms of terminations and of broad correspondence with the deep-sea record. In the following section, we derive a timescale—which should be considered preliminary—and develop arguments supporting our claim that the core stratigraphy is undisturbed at the current depth (3,139 m) despite the relative proximity of the bedrock (less than 200 m).

Under the conditions at Dome C, both measurements (see Methods) of electrical conductivity<sup>15</sup> are dominated by variations in the acidity of the ice<sup>16</sup>. This property does not vary in a simple way with climate, increasing in both very cold and very warm stages,

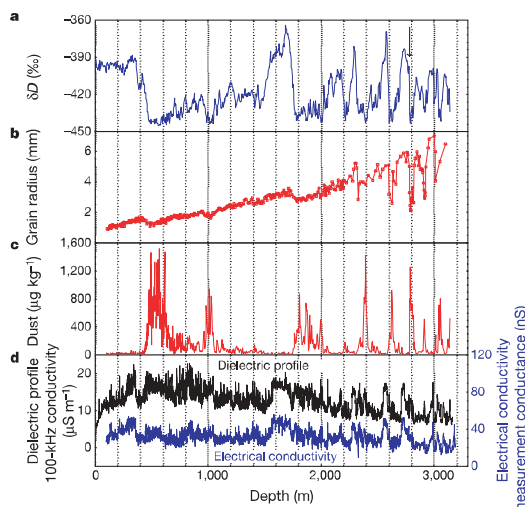
## articles

with the lowest values in intermediate climates. Cold periods in Antarctica are characterized by much greater dust fallout than is found during interglacials (for example, the Last Glacial Maximum (LGM)/Holocene ratio of 26 for dust flux<sup>13</sup>), related to a combination of increased aridity and wind strength. Large numbers of dust particles within the ice lead to a decrease in the ice-grain growth rate<sup>17</sup>. Consequently, each significant decrease of the average grain radius (Fig. 1) also marks an interglacial to glacial transition. The isotopic composition of the ice,  $\delta D$  (used here) and  $\delta^{18}O$ , is classically used as an indicator of temperature change. Isotopic models predict that  $\delta$  values should vary linearly with temperature in mid- and high latitudes. There is now a series of arguments supporting the use of this present-day temperature/isotope spatial slope to interpret isotopic records from Antarctica<sup>18,19</sup>, at least for deep ice cores from the East Antarctic plateau.

Electrical, dust and  $\delta D$  (Fig. 2) data can easily be matched between the EDC and Vostok cores into stage 11. We deduce that ice from 3,310 m at Vostok and from  $\sim 2,770$  m at EDC corresponds to the same time period (423 kyr BP in the GT4 Vostok chronology). Transition V is then very clearly marked both in the dust, grain size and  $\delta D$  records with the coldest part of MIS 12 at around  $\sim 2,790$  m (Fig. 1), and with Termination V (that is, the MIS 12 to MIS 11 transition) roughly corresponding to the depth interval between 2,790 and 2,760 m.

Below the dielectric-profiling peak corresponding to MIS 11 there is a large depth interval with low dielectric-profiling values. There is, however, a clear dust peak, as well as a large decrease in the average grain size, at a depth of 2,910 m, which should correspond to the cold MIS 14, thus implying that there is no dielectric-profiling peak within MIS 13. The  $\delta D$  record confirms that the interglacial MIS 13 peaks at a depth of 2,842 m, but is considerably colder than subsequent interglacials. This intermediate climate is insufficient to give a dielectric-profiling peak, probably because of reduced preservation of volatile acids<sup>20</sup>.

From the  $\delta D$  record, we first note a clear change in the amplitude of glacial–interglacial changes before and after MIS 12, with the



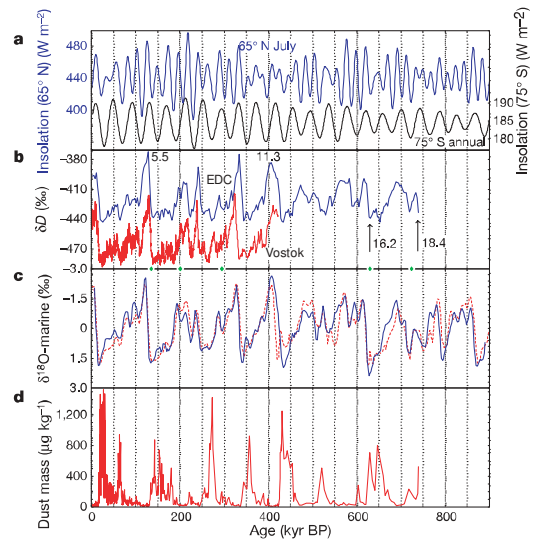
**Figure 1** Measured parameters from the EPICA Dome C ice core, on an ice depth scale. **a**,  $\delta D$ , averaged over 3.85-m sections. **b**, Grain radius, measured approximately every 10 m. **c**, Dust concentration—below 787 m, there is one sample every 5.5 m; above that, one sample every 1.5 m. **d**, Electrical data (as discussed in the Methods), in 1-m averages. Termination V is marked by an arrow in **a**.

older period being characterized by just one minimum as deep as those observed during the last 400 kyr, and by consistently lower maxima (by about 20‰). As discussed below, this change of amplitude corresponds to the mid-Brunhes climate shift (and does not result from some smoothing process in the ice). There is an excellent correspondence between the  $\delta D$  and the dust record and based on these we can assign the base of the transition at  $\sim 3,042$  m to the next cold stage, MIS 16.2. In the deep-sea core record, stage 16.2 corresponds to particularly low sea level and was probably very cold. This is exactly what is seen in the  $\delta D$  where, before MIS 12, only stage 16 reached  $\delta D$  levels as low as those of the LGM. The next  $\delta D$  peaks (low dust) can then be attributed to full interglacial 17 and interstadial 18.3 with the bottom of the record corresponding to MIS 18.4.

### Timescale and integrity of the deep ice

The timescale (called EDC2; see Methods) developed for the Dome C deep ice core is based on an inverse dating method<sup>21</sup>, constrained by a small number of control age windows, which are mainly set to glacial terminations by comparison to the marine records. The fact that a simple one-dimensional model with only four free parameters can be matched (to 3,139 m depth) so well, in both timing and shape, with the orbitally tuned marine records (Fig. 2c) is evidence for the integrity of the stratigraphy of the Dome C record. The good match extends through the period from 338 to 626 kyr, in which there are no imposed control windows. The difference between the ages of gas bubbles and the surrounding ice was computed with a firn model<sup>22</sup>.

The first section of EDC ice that is novel, that is, older than was



**Figure 2** Comparison of EPICA Dome C data with other palaeoclimatic records.

**a**, Insolation records<sup>4</sup>. Upper blue curve (left axis), mid-July insolation at 65° N; lower black curve (right axis), annual mean insolation at 75° S, the latitude of Dome C. **b**,  $\delta D$  from EPICA Dome C (3,000-yr averages). Vostok  $\delta D$  (red) is shown for comparison<sup>1</sup> and some MIS stage numbers are indicated; the locations of the control windows (below 800-m depth) used to make the timescale are shown as diamonds on the x-axis. **c**, Marine oxygen isotope record. The solid blue line is the tuned low-latitude stack of site MD900963 and ODP677<sup>2</sup>; to indicate the uncertainties in the marine records we also show (dashed red line) another record, which is a stack of seven sites for the last 400 kyr but consisting only of ODP site 677 for the earlier period<sup>2</sup>. Both records have been normalized to their long-term average. **d**, Dust from EPICA Dome C.

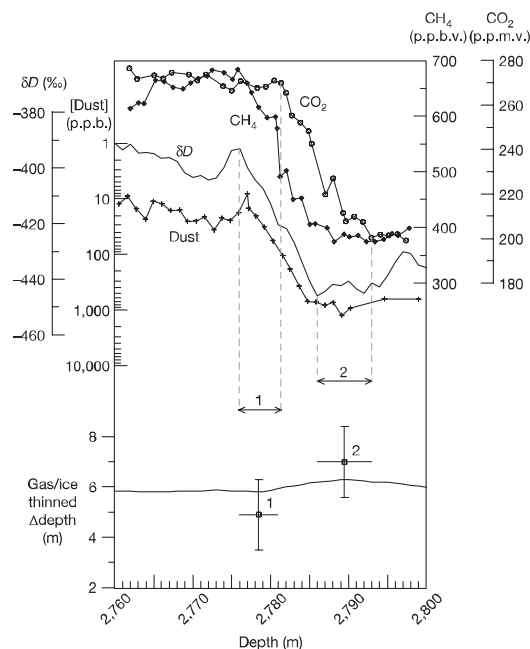
## articles

obtained at Vostok, is that of Termination V. The integrity of this section can be tested using the depth difference expected between contemporaneous events recorded in the gas and the solid phase. We measured  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  mixing ratios in the air enclosed in the ice at  $\sim 1\text{-m}$  resolution between 2,760 and 2,800 m (Fig. 3). From the Vostok findings over the last four terminations<sup>23</sup>, we expect the following pairs of events to be roughly synchronous: (1) the  $\text{CO}_2$  peak/ $\delta D$  peak, (2) the start of  $\text{CO}_2$  increase/start of  $\delta D$  increase. The depth offset ( $\Delta\text{depth}$ ) values for these two pairs of 5 to 7 m are in reasonable agreement with  $\Delta\text{depth}$  values calculated with the firn densification model, taking into account the thinning function obtained with the ice-flow model (Fig. 3). These observations support the conclusion that this part of the Dome C record is undisturbed, that is, that there is no folding of the ice.

Although visible ash layers tilted by a few degrees from the horizontal have been observed in the deeper ice, so far we have observed none of the highly inclined layers and overturned folds that were associated with stratigraphic disturbance in the lowest 10% of the deep Greenland (Summit) ice cores. The electrical records to 3,190 m also show no unexpectedly rapid changes, of the kind that might be diagnostic of folding. In conclusion, all the evidence supports the integrity of the ice-core stratigraphy to 3139 m.

### Antarctic climate beyond MIS 11

One of the paradoxes of Quaternary climate is the dominance of 100-kyr periodicity in the past few climatic cycles, even though the amplitude of insolation changes at this period is rather small. This

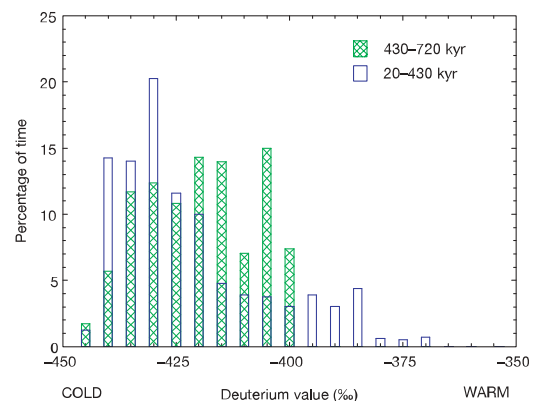


**Figure 3** Termination V in the EPICA Dome C ice core on an ice depth scale. The top panel shows the ice-core parameters: circles,  $\text{CO}_2$ ; diamonds,  $\text{CH}_4$ ; line with no symbols,  $\delta D$ ; crosses, dust. The lower panel shows the modelled difference in depth between ice and air of the same age (line) along with estimates of the actual difference (error bars are based on uncertainty in aligning common events) for events considered roughly contemporaneous on the basis of their behaviour in later terminations at Vostok. Event 1,  $\text{CO}_2$  peak/ $\delta D$  peak; event 2,  $\text{CO}_2$  early increase/ $\delta D$  early increase.

can be addressed by examining changes in the amplitude and frequency of climate through the Quaternary period. On the basis mainly of ice-volume records, two major transitions have been identified. The mid-Pleistocene revolution (MPR) is characterized by an increase in mean global ice volume, and a change in the dominant period from 41 to 100 kyr (ref. 2). Its timing is often considered to be at about 900 kyr BP (that is, before the scope of this paper). A second distinct climate change, the mid-Brunhes event (MBE, for example<sup>24</sup>), roughly corresponds to the transition between stage 12 and stage 11 (Termination V) about 430 kyr ago. The MBE is characterized by a further increase of ice-volume variations with, from then to the present day, four large-amplitude 100-kyr-dominated glacial–interglacial cycles. The intermediate period between the MPR and the MBE is characterized by a less-clear pattern. This schematic description of Quaternary climate, largely based on deep-sea isotopic records of ice-volume changes, also holds for at least some sea surface temperature records. For example, a composite South Atlantic 1,830-kyr record<sup>25</sup> shows cold and relatively stable summer temperatures before the MPR followed by higher-amplitude fluctuations between the MPR and the MBE and much stronger variations thereafter. Now we have the opportunity to examine the pre-MBE signal in Antarctic temperature and dust.

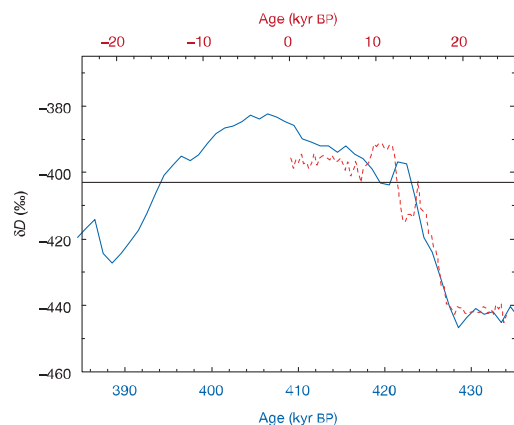
In the EDC  $\delta D$  record (Fig. 2), as in the marine-isotope records, the most striking feature is the greater amplitude of glacial–interglacial change in the period after Termination V (with 430 kyr as the boundary), compared to the earlier period. The standard deviation of the signals increases by 45% for EDC and 12% for the  $\delta^{18}\text{O}$  record of ref. 3; other planktonic series show a similar feature<sup>24</sup>. The Devil's Hole calcite isotopic record<sup>26</sup>, which, however, extends only back to 565 kyr BP, also shows less variability before than after the MBE and indeed resembles the EDC record over the part common to both records. In detail, the period before Termination V in EDC is characterized by somewhat less cold glacial maxima (with the exception of stage 16.2), but by very significantly less warm interglacials (Fig. 4). Less extreme (weaker amplitude) interglacials occupied a larger proportion of each glacial/interglacial cycle, with the result that the mean  $\delta D$  value before and after 430 kyr is quite similar. The new ice-core data strongly emphasize the contrast in climate before and after the MBE.

The driving mechanisms for neither the MPR nor the MBE are as yet well understood. Some properties of the insolation curves have



**Figure 4** Histogram of  $\delta D$  values before and after 430 kyr. The bars show the occurrence of values within 5% windows for each of the periods, indicating that for the earlier period, there are no very warm values, but the time spent in warm and cold periods is more even than in the later period.

## articles



**Figure 5** Comparison of Termination V plus MIS 11 with Termination I plus Holocene.  $\delta D$  data for MIS 11 (1-kyr averages) are shown as a solid blue line using the lower x axis; data for the Holocene are shown as a dashed red line using the upper x axis. Various alignments could be made, but we have adjusted the x axes so that the start of each termination is aligned. A horizontal line is drawn at  $-403\text{‰}$ .

changed progressively over the last 800 kyr, with an increased amplitude of obliquity changes, for example, and therefore an increased variability of annual local insolation (Fig. 2a) in the later part of the record. However, none of the simple conceptual models developed to simulate the timing of the Pleistocene glaciations has been able to suggest an explanation of the MBE. The climate became more orderly and predictable after the MBE, perhaps as a result of the emergence of new feedback mechanisms linked with changes in boundary conditions, such as the strength of ocean circulation, albedo, carbon dioxide or isostasy<sup>24</sup>. At this stage, we have no additional clues allowing us to favour any one of these feedbacks, or to formulate other possibilities, but to obtain a detailed carbon dioxide record over 800,000 yr should certainly be helpful.

A final issue concerning the complete record is the stability in the size of the Antarctic ice sheet. Preliminary measurements of air content made between 2762.1 and 2783.0 m depth (MIS 11), between 3054.7 and 3059.1 m (MIS 16.3) and between 3099.8 and 3100.9 m (MIS 17.3) show the same mean value as that of EDC ice dating from the last 40 kyr ( $0.089 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). This suggests<sup>27</sup> that over the last 700 kyr, the surface elevation in this central part of East Antarctica has been as stable as during the last 40 kyr. This sets constraints, probably of the order of 5 m (ref. 28), on the possible contribution of this part of East Antarctica to changes in sea level<sup>29</sup>.

### Termination V

MIS 11 emerges as a key interglacial, both as viewed from the atmosphere in the EDC record and from the ocean in the  $\delta^{18}\text{O}$

marine records. It delimits the frontier between two different patterns of climate, and has been identified as a unique and exceptionally long interglacial<sup>30</sup>. Some authors suggest that, because the orbital parameters (low eccentricity and consequently weak precessional forcing) are similar to those of the present and the next tens of thousands of years, MIS 11 may be the best analogue for present and future climate without human intervention<sup>31</sup>. In this context, we note (Fig. 5) that, on the EDC2 timescale,  $\delta D$  (our temperature proxy) remains above  $-403\text{‰}$  (the minimum 300-yr average value observed during the full Holocene epoch) for 28 kyr in MIS 11 (apart from a brief reversal near the start); in the Holocene,  $\delta D$  has so far been above  $-403\text{‰}$  for 12 kyr. The rate of change in  $\delta D$  is very similar in Terminations V and I. Both terminations show a clear temperature reversal, but the one in the earlier period occurs after interglacial warmth has already been achieved. Thus the reversal at about 420 kyr might be seen as analogous to the Antarctic cold reversal (ACR) that occurred during Termination I at around 13 kyr, or it might be seen as similar to the dip (at about 8 kyr) that occurred after the early Holocene warm period.

Our low-resolution data for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (Fig. 3) and other parameters already provide information on how Termination V mimics or differs from younger terminations in terms of coupling between climate and greenhouse gases. With a minimum at 200 p.p.m.v. and 380 p.p.b.v. at the end of MIS 12 and a maximum at 275 p.p.m.v. and 680 p.p.b.v. at the start of MIS 11,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  mixing ratios lie within the range observed during younger glacials and interglacials<sup>1</sup>, the MIS 12 values being slightly at the higher end of the glacial range. These observations and the incomplete MIS 11  $\text{CO}_2$  record measured along the Vostok ice core<sup>28</sup> rule out unusual greenhouse conditions during MIS 11<sup>32</sup> or a link between coral-reef growth and the intense carbonate dissolution of MIS 11 through unusual  $\text{CO}_2$  mixing ratios<sup>30</sup>. Other parameters measured on the core (Table 1), representing conditions and transport in different compartments of the environment, have very similar (glacial) values at equivalent points just before Terminations I and V and very similar (interglacial) values just after the two transitions. This confirms that, in all the proxies we are able to examine, there is no significant long-term trend in the period since the MBE.

The general shape of the greenhouse gas increases resembles younger terminations, that is, a regular trend for  $\text{CO}_2$  and a two-step transition for  $\text{CH}_4$  (slow increase followed by a rapid jump towards interglacial values); however, no Younger-Dryas-like event is observed in our  $\text{CH}_4$  profile.

The most striking feature concerns the relative timing of the  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  increases compared with younger terminations: whereas  $\text{CH}_4$  started to increase concomitantly with  $\text{CO}_2$  (and Antarctic temperature) during the last four terminations, at Termination V it leaves its glacial background 4 to 5 kyr later than  $\text{CO}_2$ , by which time the latter had already increased by about 50 p.p.m.v. Similarly, the rapid jump of  $\text{CH}_4$  punctuating the second part of its transition takes place when  $\text{CO}_2$  approaches its maximum. Note that this is also the time when Antarctic temperature starts a slow decrease, that is, a typical expression of a bipolar see-saw as observed during stage 3 (ref. 33) and possibly Termination I<sup>12</sup>. Following its rapid jump at

**Table 1** Concentrations of major analytes measured along the EDC ice core

Analytes	6–8 kyr BP (after Termination I)	20–22 kyr BP (before Termination I)	416–418 kyr BP (after Termination V)	430–432 kyr BP (before Termination V)
$\delta D$ (‰)	–399	–442	–395	–442
$\text{CO}_2$ (p.p.m.v.)	260	185	270	200
$\text{CH}_4$ (p.p.b.v.)	600	360	670	390
Dust ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	14	680	24	630
Na ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	20	101	23	99
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	92	201	98	216

Gas values are for Dome C. No corrections for interhemispheric differences or global averages have been applied. Data is shown for approximately equivalent periods before and after Terminations I and V.

the end of the termination, CH<sub>4</sub> continues to increase by ~100 p.p.b.v. for 2 to 3 kyr, another unusual feature when compared to the CH<sub>4</sub> trends during the early part of MIS 1, 5, 7 and 9 (ref. 1).

A thorough discussion of the causes of these greenhouse-gas peculiarities during Termination V is beyond the scope of this paper. But evidently the similarities and differences observed with younger terminations will stimulate the debate on how greenhouse gas and climate are coupled on Quaternary timescales.

### Prospects from the rest of the core

In this paper, we have shown the extended climate record back to 740 kyr, and that the pattern of climate before MIS 11 was different to that which has followed for the past four glacial cycles. Although the results from MIS 11 indicate that without human intervention a climate similar to the present one would extend well into the future, the predicted increases in greenhouse-gas concentrations make this unlikely<sup>34</sup>.

According to our preliminary timescale, extending the record to 3,190 m (ice already drilled but not analysed) will take the record back to 807 ± 10 kyr (MIS 20.2). The electrical records already obtained on this ice (Fig. 1), although difficult to interpret simply in terms of climate, certainly suggest that another glacial cycle will be found in this ice. This ice should include the Brunhes–Matuyama magnetic reversal, generally dated to about 780 kyr, and therefore give us the first indication of how a reversal is recorded in cosmogenic isotopes such as <sup>10</sup>Be.

There remains up to 120 m of ice still to drill. This will be difficult to obtain because the ice is near to the melting temperature. The timescale EDC2 extended to the base gives an age of 960 ± 20 kyr. Therefore, when the record is complete, we could expect to reach MIS 26 (just beyond the MPR), assuming that the integrity of the stratigraphy and all the approximations of the dating method are still reasonable down to the base. It will be of particular interest to see how the tight coupling between greenhouse gases and Antarctic temperature ( $\delta D$ ) seen in the last 420 kyr evolves through the earlier parts of the record. □

### Methods

#### Analysis

The electrical conductivity measurement determines the d.c. conductance between electrodes on a fresh ice surface. Dielectric profiling determines the conductivity of the ice at higher frequencies. Both were measured in the field at a temperature of  $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ , corrected<sup>15,16</sup> to  $-15^\circ\text{C}$ . Data were collected at high resolution and averaged to 1 m. Vertical thin sections were prepared in the field at a periodicity of 10 m, then digitized and analysed using an image analysis procedure<sup>35</sup> to determine the mean grain radius. A 3.4 cm × 3.4 cm strip of ice was melted on a hotplate in the field<sup>36</sup>, and fed into various detectors. Aliquots (1.1-m averages) were also collected from this melting device into clean containers, frozen and shipped to Europe for ion chromatographic analysis<sup>37</sup> of major ions (presented for Termination V). All other measurements were made in laboratories in Europe after the ice had been shipped frozen from Dome C.  $\delta D$  was determined<sup>10</sup> on meltwater from 55-cm-long sections. This record, still discontinuous for some parts, should be considered as preliminary. Also, we used a 'quick' mode (each sample is measured twice instead of four times), leading to a typical accuracy of 1.5‰ (1 $\sigma$ ), whereas we aim for a final precision of 0.3‰ over the entire core, as currently obtained for EDC96 (the upper 780 m).  $\delta D$  data shown in Fig. 1 correspond to values averaged across seven successive samples. The current precision and resolution are well adapted for the climatic interpretation discussed here (Fig. 2), in which we focus on the broad features of Antarctic climate changes over the past eight climatic cycles.

Dust concentration and size distribution was measured by a 256-channel Coulter Counter, set to register particles in the size range from 0.7–20  $\mu\text{m}$  (ref. 13). In calculating mass concentrations, density was taken as 2,500 kg m<sup>-3</sup>. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were measured (for Termination V) by a dry crushing<sup>12</sup> and a melt-refreezing extraction technique<sup>38</sup>, respectively.

#### Models used for ice-core dating

Full details of the derivation of the timescale are given in the Supplementary Information. For the thinning rate computation, we used an ice-flow model<sup>39</sup>, with prescribed surface elevation<sup>40</sup>. It has two poorly known parameters: the melting at the base of the ice sheet ( $F$ ), which is the condition for the vertical velocity at the base, and a parameter ( $m$ ) for the vertical velocity profile. The vertical strain rate is assumed to be proportional to  $1 - (z/H)^{m+1}$ , where  $z$  is the depth and  $H$  is the ice thickness. The accumulation rate is deduced from the  $\delta D$  content of the ice, via the temperature of the inversion layer. This

conversion involves two further tunable parameters. The last modelling step of the chronology is the evaluation of the difference between the gas age and the ice age ( $\Delta\text{age}$ ), which is required to derive the age scale for the gas measurements. This is derived from a firn model<sup>41</sup>. The four poorly known parameters of the models are evaluated through the use of a small number of chronological controls, through a Monte Carlo inverse method<sup>42</sup>. The method searches for an optimal agreement, within the limits of the confidence interval of each assigned age (that is, we use control windows rather than control points) and using the same rules to define accumulation all along the record. In the top part of the core, we use the same control points as were used to derive the timescale (EDC1) recommended for the shallower part of the core<sup>41</sup>; EDC1 remains the recommended timescale for this part of the core, and hands over precisely to EDC2 at 800 m. For the bottom part of the core (that is, for the period older than 50 kyr), we used several age control windows derived by comparison to the stacked marine isotope curve of Bassinot<sup>7</sup>, assuming a 4-kyr phase lag. These points are situated at Terminations II (1,738 m =  $131 \pm 6$  kyr), III (2,311 m =  $245 \pm 6$  kyr), IV (2,593 m =  $338 \pm 6$  kyr), VII (3,038 m =  $626 \pm 6$  kyr) and VIII (3,119 m =  $717 \pm 6$  kyr). Note that the age of identical events in this EDC2 chronology can differ, over their common parts, from the Vostok and Dome Fuji chronologies, because of slightly different best-fit parameters in the model.

Received 27 February; accepted 22 April 2004; doi:10.1038/nature02599.

- 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).
- Imbrie, J. *et al.* On the structure and origin of major glaciation cycles. 2. The 100,000-year cycle. *Paleoceanography* **8**, 699–735 (1993).
- Bassinot, F. C. *et al.* The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes–Matuyama magnetic reversal. *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**, 91–108 (1994).
- Berger, A. & Loutre, M. F. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quat. Sci. Rev.* **10**, 297–317 (1991).
- Watanabe, O. *et al.* Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature* **422**, 509–512 (2003).
- Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastoianni, D. & Deck, B. Ice core records of atmospheric CO<sub>2</sub> around the last three glacial terminations. *Science* **283**, 1712–1714 (1999).
- Johnsen, S. J. *et al.* Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. *J. Quat. Sci.* **16**, 299–307 (2001).
- The EPICA Dome C 2001–02 science and drilling teams, Extending the ice core record beyond half a million years. *Eos Trans.* **83**, 509–517 (2002).
- Lorius, C., Merlivat, L., Jouzel, J. & Pourchet, M. A 30,000-yr isotope climatic record from Antarctic ice. *Nature* **280**, 644–648 (1979).
- Jouzel, J. *et al.* A new 27 ky high resolution East Antarctic climate record. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 3199–3202 (2001).
- Stenni, B. *et al.* An oceanic cold reversal during the last deglaciation. *Science* **293**, 2074–2077 (2001).
- Mommin, E. *et al.* Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations over the last glacial termination. *Science* **291**, 112–114 (2001).
- Delmonte, B., Petit, J. R. & Maggi, V. Glacial to Holocene implications of the new 27000-year dust record from the EPICA Dome C (East Antarctica) ice core. *Clim. Dyn.* **18**, 647–660 (2002).
- 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**, doi:10.1029/2002GL015186 (2002).
- Stauffer, B., Flückiger, J., Wolff, E. W. & Barnes, P. R. F. The EPICA deep ice cores: First results and perspectives. *Ann. Glaciol.* (in the press).
- Wolff, E. W., Basile, I., Petit, J.-R. & Schwander, J. Comparison of Holocene electrical records from Dome C and Vostok, Antarctica. *Ann. Glaciol.* **29**, 89–93 (1999).
- Weiss, J. *et al.* Dome Concordia ice microstructure: impurities effect on grain growth. *Ann. Glaciol.* **35**, 552–558 (2002).
- Jouzel, J. *et al.* Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores. *J. Geophys. Res.* **108**, doi:10.1029/2002JD002677 (2003).
- Blunier, T., Schwander, J., Chappellaz, J., Parrenin, F. & Barnola, J. M. What was the surface temperature in central Antarctica during the last glacial maximum? *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 379–388 (2004).
- Röthlisberger, R. *et al.* Limited dechlorination of sea salt aerosols during the last glacial period—Evidence from the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) Dome C ice core. *J. Geophys. Res.* **108**, doi:10.1029/2003JD003604 (2003).
- Parrenin, F., Jouzel, J., Waelbroeck, C., Ritz, C. & Barnola, J. M. Dating the Vostok ice core by an inverse method. *J. Geophys. Res.* **106**, 31837–31851 (2001).
- Goujon, C., Barnola, J. M. & 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**, doi:10.1029/2002JD003319 (2003).
- Pepin, L., Raynaud, D., Barnola, J. M. & Loutre, M. F. Hemispheric roles of climate forcings during glacial–interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments. *J. Geophys. Res.* **106**, 31885–31892 (2001).
- Berger, W. H. & Wefer, G. in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 Question* Geophys. Monogr. 137 (eds Droxler, A. W., Poore, R. Z. & Burckle, L. H.) 41–59 (AGU, Washington, 2003).
- Becquey, S. & Gersonde, R. Past hydrographic and climatic changes in the Subantarctic Zone of the South Atlantic—The Pleistocene record from ODP Site 1090. *Palaeoogeogr. Palaoclimatol. Paleoecol.* **182**, 221–239 (2002).
- Winograd, I. J. *et al.* Continuous 500,000-year climate record from vein calcite in Devils-Hole, Nevada. *Science* **258**, 255–260 (1992).
- Martinierie, P., Raynaud, D., Etheridge, D. M., Barnola, J.-M. & Mazaudier, D. Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice. *Earth Planet. Sci. Lett.* **112**, 1–13 (1992).
- Raynaud, D. *et al.* in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 Question* Geophys. Monogr. 137 (eds Droxler, A. W., Poore, R. Z. & Burckle, L. H.) 27–40 (AGU, Washington, 2003).
- Hearty, P. J., Kindler, P., Cheng, H. & Edwards, R. L. A +20 m middle Pleistocene sea-level highstand

## articles

- (Bermuda and the Bahamas) due to partial collapse of Antarctic ice. *Geology* **27**, 375–378 (1999).
30. Droxler, A. W., Alley, R. B., Howard, W. R., Poore, R. Z. & Burckle, L. H. in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 Question* Geophys. Monogr. 137 (eds Droxler, A. W., Poore, R. Z. & Burckle, L. H.) 1–14 (AGU, Washington, 2003).
31. Berger, A. & Loutre, M. F. in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 Question* Geophys. Monogr. 137 (eds Droxler, A. W., Poore, R. Z. & Burckle, L. H.) 17–26 (AGU, Washington, 2003).
32. Lea, D. W., Pak, D. K. & Spero, H. J. in *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 Question* Geophys. Monogr. 137 (eds Droxler, A. W., Poore, R. Z. & Burckle, L. H.) 147–156 (AGU, Washington, 2003).
33. Stocker, T. F. & Johnsen, S. J. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* **18**, doi:10.1029/2003PA000920 (2003).
34. IPCC, *IPCC Third Assessment Report: Climate Change 2001: The Scientific Basis* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001).
35. Gay, M. & Weiss, J. Automatic reconstruction of polycrystalline ice microstructure from image analysis: application to the EPICA ice core at Dome Concordia, Antarctica. *J. Glaciol.* **45**, 547–554 (1999).
36. Röthlisberger, R. *et al.* Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firm and ice cores. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 338–342 (2000).
37. Littot, G. C. *et al.* Comparison of analytical methods used for measuring major ions in the EPICA Dome C (Antarctic) ice core. *Ann. Glaciol.* **35**, 299–305 (2002).
38. Landais, A. *et al.* A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* **108**, doi:10.1029/2002JD003147 (2003).
39. Ritz, C. *Un Modèle Thermo-Mécanique d'Évolution pour le Bassin Glaciaire Antarctique Vostok-Glacier Byrd: Sensibilité aux Valeurs des Paramètres* *Mal Comus* Thesis, Univ. J. Fourier (1992).
40. Ritz, C., Rommelaere, V. & Dumas, C. Modeling the evolution of Antarctic ice sheet over the last 420,000 years: Implications for altitude changes in the Vostok region. *J. Geophys. Res.* **106**, 31943–31964 (2001).
41. Schwander, J. *et al.* A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 4243–4246 (2001).

Supplementary Information accompanies the paper on [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature)

**Acknowledgements** We thank the logistics and drilling teams. This work is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science Foundation/European Commission (EC) scientific programme, funded by the EC and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, The Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the UK.

**Competing interests statement** The authors declare that they have no competing financial interests.

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to E.W. (ewwo@bas.ac.uk).

### EPICA community members\* (participants are listed alphabetically)

Laurent Augustin<sup>1</sup>, Carlo Barbante<sup>2</sup>, Piers R. F. Barnes<sup>3</sup>, Jean Marc Barnola<sup>1</sup>, Matthias Bigler<sup>4</sup>, Emiliano Castellano<sup>5</sup>, Olivier Cattani<sup>6</sup>, Jerome Chappellaz<sup>1</sup>, Dorte Dahl-Jensen<sup>7</sup>, Barbara Delmonte<sup>1,8</sup>, Gabrielle Dreyfus<sup>9</sup>, Gael Durand<sup>1</sup>, Sonia Falourd<sup>6</sup>, Hubertus Fischer<sup>9</sup>, Jacqueline Flückiger<sup>4</sup>, Margareta E. Hansson<sup>10</sup>, Philippe Huybrechts<sup>9</sup>, Gérard Jugie<sup>11</sup>, Sigfus J. Johnsen<sup>7</sup>, Jean Jouzel<sup>6</sup>, Patrik Kaufmann<sup>4</sup>, Josef Kipfstuhl<sup>9</sup>, Fabrice Lambert<sup>4</sup>, Vladimir Y. Lipenkov<sup>12</sup>, Geneviève C. Littot<sup>3</sup>, Antonio Longinelli<sup>13</sup>, Reginald Lorrain<sup>14</sup>, Valter Maggi<sup>8</sup>, Valerie Masson-Delmotte<sup>9</sup>, Heinz Miller<sup>9</sup>, Robert Mulvaney<sup>3</sup>, Johannes Oerlemans<sup>15</sup>, Hans Oerter<sup>9</sup>, Giuseppe Orombelli<sup>9</sup>, Frederic Parrenin<sup>1,6</sup>, David A. Peel<sup>3</sup>, Jean-Robert Petit<sup>4</sup>, Dominique Raynaud<sup>1</sup>, Catherine Ritz<sup>1</sup>, Urs Ruth<sup>9</sup>, Jakob Schwander<sup>4</sup>, Urs Siegenthaler<sup>4</sup>, Roland Souchez<sup>14</sup>, Bernhard Stauffer<sup>1</sup>, Jorgen Peder Steffensen<sup>7</sup>, Barbara Stenni<sup>16</sup>, Thomas F. Stocker<sup>4</sup>, Ignazio E. Tabacco<sup>17</sup>, Roberto Udisti<sup>15</sup>, Roderik S. W. van de Wal<sup>15</sup>, Michiel van den Broeke<sup>15</sup>, Jerome Weiss<sup>1</sup>, Frank Wilhelms<sup>9</sup>, Jan-Gunnar Winther<sup>18</sup>, Eric W. Wolff<sup>3</sup> & Mario Zucchelli<sup>19\*</sup>

1, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (CNRS), BP 96, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France; 2, Environmental Sciences Department, University of Venice, Calle Larga S. Marta, 2137, I-30123 Venice, Italy; 3, British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, UK; 4, Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland; 5, Department of Chemistry—Analytical Chemistry Section, Scientific Pole—University of Florence, Via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (Florence), Italy; 6, Institut Pierre Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS 1572, CE Saclay, Orme des Merisiers, 91191 Gif-Sur-Yvette, France; 7, Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen, Juliane Maries Vej 30, DK-2100 Copenhagen, Denmark; 8, University of Milano-Bicocca, Dipartimento di Scienze Ambiente e Territorio, Piazza della Scienza 1, I-20126 Milan, Italy; 9, Alfred-Wegener-Institute for Polar- und Marine Research (AWI), Postfach 120161, D-27515 Bremerhaven, Germany; 10, Department of Physical Geography and Quaternary Geology, Stockholm University, S-106 91 Stockholm, Sweden; 11, Institut Polaire Français—Paul Emile Victor (IPEV), BP 75, 29280 Plouzané, France; 12, Arctic and Antarctic Research Institute, 38 Beringa Street, 199397 St Petersburg, Russia; 13, Department of Earth Sciences, University of Parma, Parco Area delle Scienze 157/A, I-43100 Parma, Italy; 14, Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Faculté des Sciences, CP 160/03, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue FD Roosevelt, B1050 Brussels, Belgium; 15, Institute for Marine and Atmospheric Research Utrecht (IMAU), Princetonplein 5, 3584 CC Utrecht, The Netherlands; 16, Department of Geological, Environmental and Marine Sciences, University of Trieste, Via E. Weiss 2, I-34127 Trieste, Italy; 17, Earth Science Department, University of Milan, Via Cicognara 7, 20129 Milano, Italy; 18, Norwegian Polar Institute, N-9296 Tromsø, Norway; 19, ENEA, CRE Casaccia, PO Box 2400, Via Anguillarese 301, 00060 S. Maria di Galeria (RM), Italy.

\*Deceased.



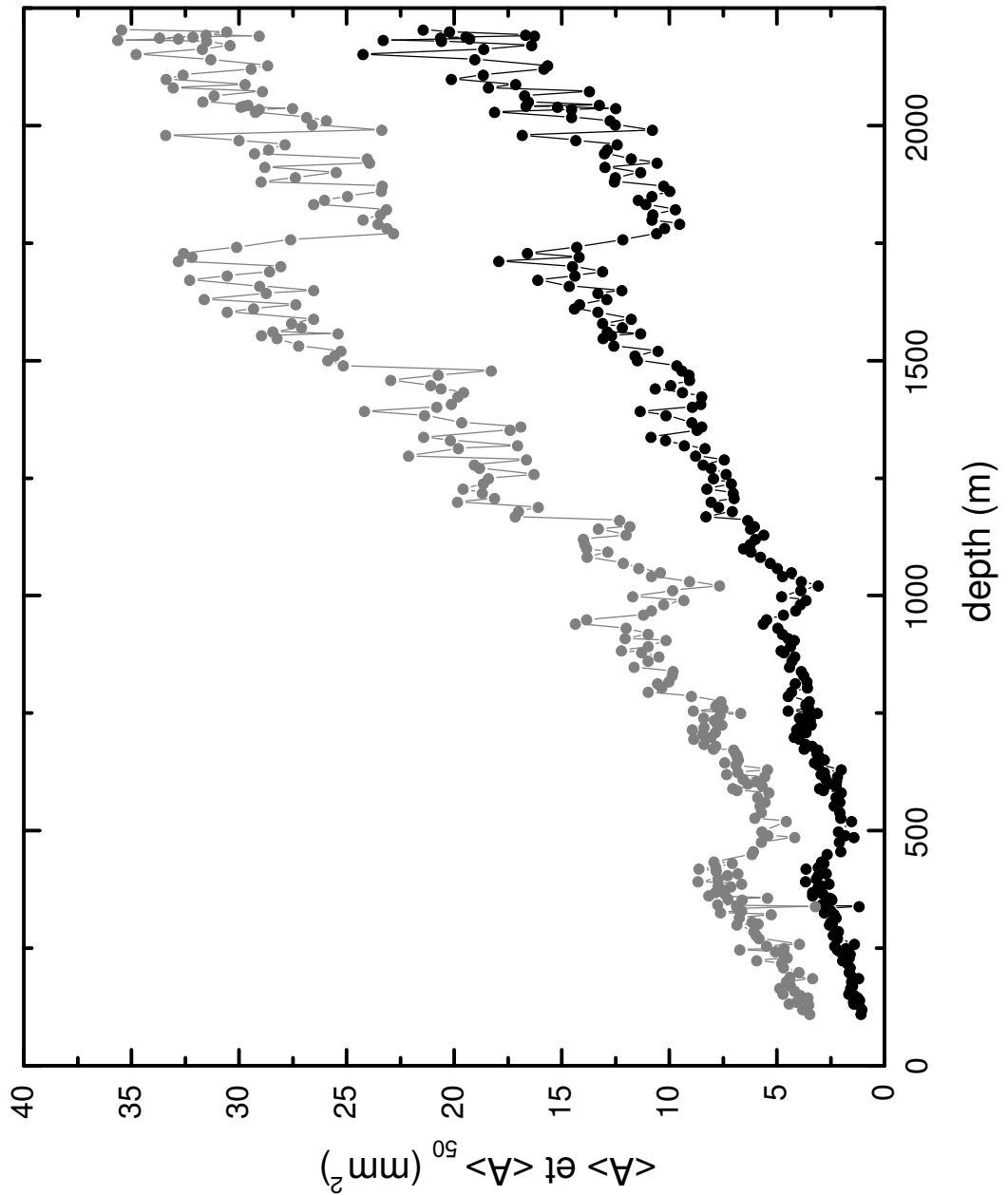


## **Annexe 2**

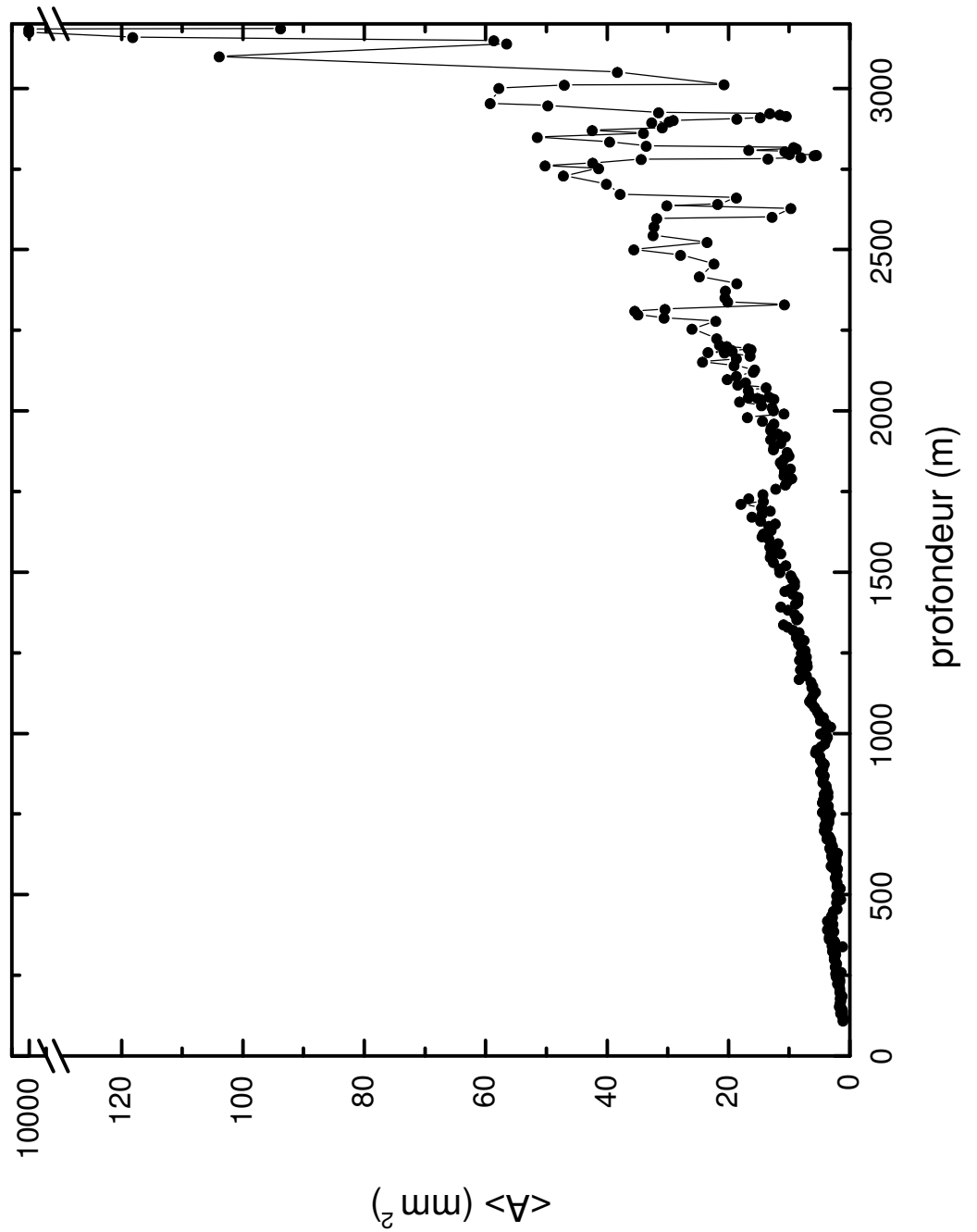
Evolution de la taille moyenne des grains à Dôme  
Concordia

Comparaison des résultats obtenues à partir de différentes techniques  
de mesures.

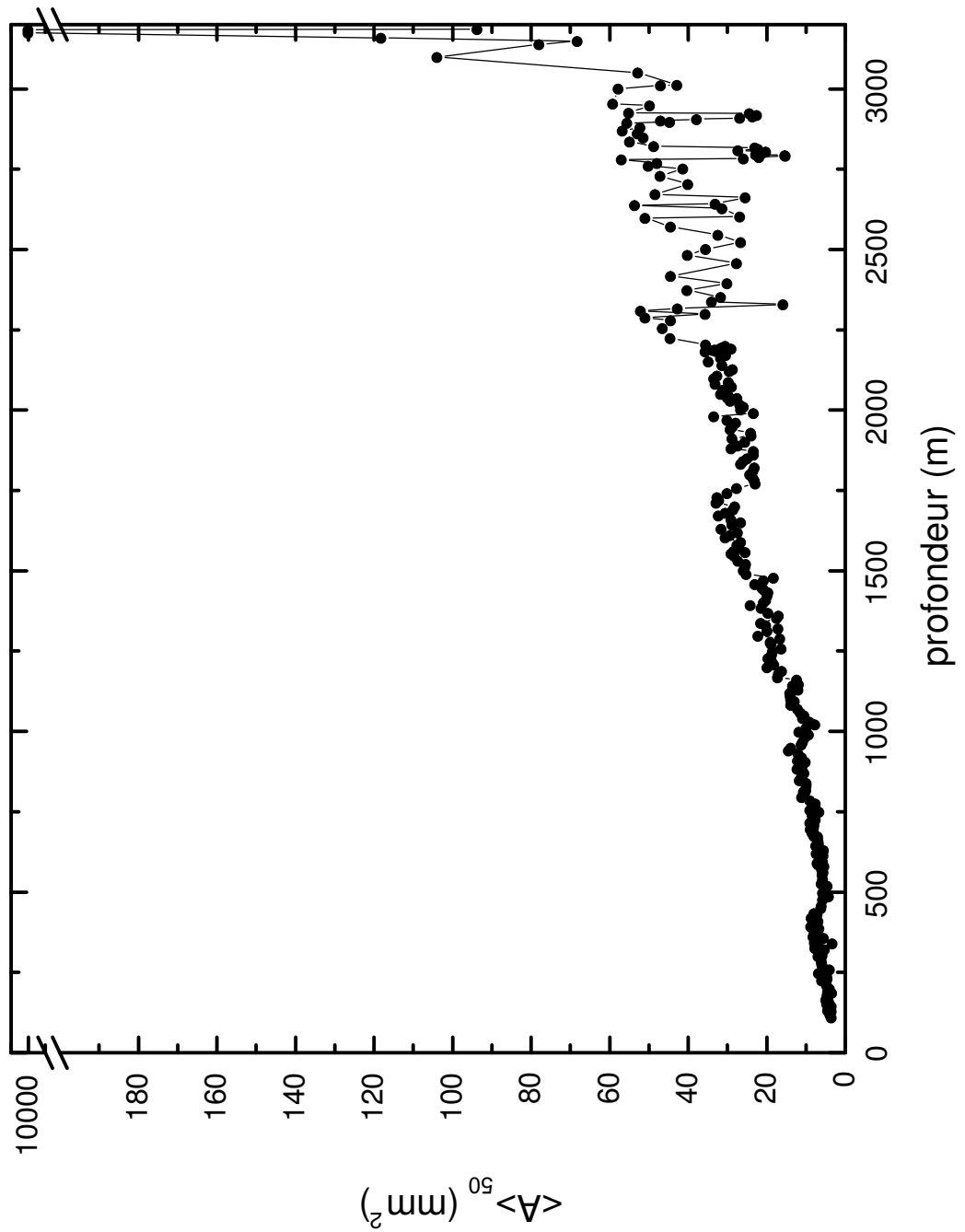
Aire moyenne et Aire moyenne des 50 plus gros grains.



**Fig. 7.1 :** Evolution de l'aire moyenne des grains entre 100 et 2200 m (moyenne effectuée sur l'ensemble des grains non coupés présents sur la lame) : cercles noirs. Evolution de l'aire moyenne des 50 plus gros grains entre 100 et 2200 m : cercles gris.



**Fig. 7.2 :** Evolution de l'aire moyenne des grains entre 100 et 3100 m (moyenne effectuée sur l'ensemble des grains non coupés présents sur la lame).



**Fig. 7.3 :** Evolution de l'aire moyenne des 50 plus gros grains entre 100 et 3100 m. A noter que pour certains échantillons, il y a moins de 50 grains. Dans ce cas, tous les grains ont été pris en compte dans le calcul de la moyenne, et donc  $\langle A \rangle_{50} = \langle A \rangle$

# Liste des figures

0.1	Carte de l'Antarctique, précisant la localisation des sites de forages EPICA (d'après une image RadarSat). . . . .	3
1.1	Schéma des découpes effectuées sur la carotte de Dôme Concordia de 0 à 3139 m (a) et de 3139 à 3190 m (b). L'axe vertical de la carotte se trouve dans le plan perpendiculaire à la feuille. Les sections de glace utilisées pour préparer les lames minces sont précisées sous l'appellation "propriétés physiques". Les cotes sont données en mm. . . . .	9
1.2	Exemple des trois photographies de lames minces sous lumière polarisée obtenues pour un échantillon prélevé à 1881.055 m. A partir de ces trois images, il est possible d'obtenir automatiquement la microstructure correspondante, comme présenté en bas à droite. . . . .	10
1.3	Evolution de l'erreur relative induite par la représentation d'un cercle dans un domaine discret en fonction de son aire théorique. . . . .	11
1.4	Ratio $R_i/R_{V_i}$ en fonction du rayon normalisé $R_i/\langle R \rangle$ . Les points gris correspondent aux 66000 grains présents dans les 301 coupes centrales. La ligne continue correspond à une courbe d'isoprobabilité : 95% des mesures ont un ratio supérieur à celui délimité par la ligne. . . . .	16
1.5	Diagramme de corrélation entre $\langle R \rangle$ (cercles noirs) ou $\langle L \rangle$ (cercles vides) et $\langle R_V \rangle$ pour les 301 plans de coupe centraux d'une microstructure de Potts tri-dimensionnelle de $400^3$ voxels. . . . .	18
1.6	Evolution du rayon moyen des grains $\langle R \rangle$ ainsi que les barres d'incertitudes liées à l'effet de coupe (ici $2\sigma$ ). Noter la rupture de l'axe vertical. . . . .	19
1.7	Evolution de $\langle R \rangle/\langle R_{ref} \rangle$ en fonction du nombre de grains. La ligne continue correspond à l'évolution de la moyenne de $\langle R \rangle/\langle R_{ref} \rangle$ sur l'ensemble des microstructures d'une même classe de nombre de grains (10). . . . .	20
1.8	Evolution de l'écart-type de $\langle R \rangle$ sur $\langle R_{ref} \rangle$ en fonction de l'inverse au carré du nombre de grains. . . . .	20

- 1.9 Evolution du rayon moyen des grains ainsi que des barres d'erreurs (ici  $2\sigma$ ) en fonction de la profondeur. Les cercles pleins correspondent à des évènements volcaniques avec dépôt de cendre. Les barres d'erreurs prennent en compte les imprécisions de la mesure liées à l'effet de coupe (voir section 1.4.1) ainsi que celles induites par les variations du nombre de grains (voir section 1.4.2). L'évolution du  $\delta D$  est également présentée en trait rouge (axe des ordonnées à droite), certains stades isotopiques marins sont précisés. Le profil complet (de 100 à 3200 m) est présenté en (a). Les profils détaillés couvrent les zones de profondeur suivantes : de 100 à 800 m (b), de 800 à 1600 m (c), de 1600 à 2400 m en (d) et de 2400 à 3180 m en (e). Noter la rupture de l'axe des ordonnées présentant les valeurs de  $\langle R \rangle$  en (a) et (e). . . . . 21
- 1.10 Distribution normalisée du logarithme du rayon normalisé des grains ( $R/\langle R \rangle$ ) pour la microstructure prélevée à 110.055 (trait noir). La distribution lognormale dont les paramètres ont été mesurés sur la microstructure présentée a été ajoutée (pointillés noirs). Est également représentée (trait gris) la distribution obtenue à partir d'un modèle de Potts 2D présentant une population (375 grains) et un  $\langle R \rangle$  (21.3 pixels) comparable à la microstructure présentée (respectivement 454 grains avec  $\langle R \rangle = 21.6$  pixels) . . . . . 23
- 1.11 Evolution du  $\delta D$  en fonction de la profondeur (a). Evolution de  $\langle \rangle_D$  (b), de  $\sigma_D$  (c) et  $\sigma_\theta$  (d) avec leurs barres d'incertitudes respectives (ici  $1\sigma$ ). 25
- 1.12 Shéma précisant la définition de l'angle au point triple  $\theta$  . . . . . 25
- 2.1 Example of a microstructure extracted from image analysis at a depth of 709 m. The vertical axis of the image corresponds to the true in-situ vertical axis of the core. . . . . 36
- 2.2 (a) Average grain size profile of the EPICA ice core at Dome Concordia. The black symbols correspond to volcanic ash layers. (b) Normalized grain size distributions: evolution of  $\langle \ln(R/\langle R \rangle) \rangle$  (c) Normalized grain size distributions: evolution of the standard deviation of  $\ln(R/\langle R \rangle)$  (d) Deuterium profile (from *EPICA Community members* [2004]) (e) Dust content (number of particles; from *Delmonte et al.* [2004]) (f) Liquid conductivity measured by CFA. The corresponding depth-age relationship is calculated with a dating model (see section 2.4) . . . . . 37

2.3	3D localization of microparticles measured from an X-Ray tomography of an ice sample taken at a depth of 578.05 m. The volume analyzed was a cylinder with a diameter of 1024 pixels and a height of 3072 pixels. One pixel corresponds to 0.92 $\mu\text{m}$ . The projections of the particle locations on three perpendicular planes are shown. . . . .	40
2.4	Correlation analysis of the spatial distribution of particles. Thick line: correlation analysis of the data plotted on figure 2.3. Hatched zone 1: correlation analyses for distributions of particles randomly distributed along a line contained within the sampled cylinder. The hatched zone shows the variability of this analysis for various random distributions along various lines. Hatched zone 2: idem for particles randomly distributed over a plane. Hatched zone 3: idem for particles randomly distributed within the cylinder. . . . .	42
2.5	Evolution of the average bubble radius (circles) and of the bubble density (triangles) with depth. White symbols: Vostok ice core (from <i>Lipenkov</i> [2000]). Black symbols: EPICA Dome Concordia ice core (this work). Note that the upper axis corresponds to Dome C depths. . . . .	44
2.6	Evolution of the localization of bubbles (a) and clathrates (b) with depth estimated from observations on the Vostok ice core. Note the different depth intervals shown in (a) and (b), as clathrates form from about 500 m. . . . .	46
2.7	Relationship between the adimensional parameter $R^*$ (see text for details) and soluble impurities over the depth interval 110 – 786 m for conductivity, $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Na}^+$ , and the interval 110 – 581 m for $\text{Cl}^-$ and $\text{SO}_4^{2-}$ : (a) the liquid conductivity (b) $\text{SO}_4^{2-}$ concentration [ <i>Traversi et al.</i> , 2002] (c) $\text{Na}^+$ concentration [ <i>Röthlisberger et al.</i> , 2002] (d) $\text{Ca}^{2+}$ concentration [ <i>Röthlisberger et al.</i> , 2002] (e) $\text{Cl}^-$ concentration [ <i>Traversi et al.</i> , 2002] . . . . .	50
2.8	Evolutions of the average grain size $\langle R \rangle$ (circles), and of the limiting grain size $R_{Z_d}$ (thin line) estimated from the dust content and particles located along GB with $\alpha = 0.25$ . Note the log scale for the vertical axis. . . . .	51
2.9	Continuous analysis from 339.35 m to 339.65 m corresponding to a volcanic ash layer. (a) Grain size $\langle R \rangle$ measured from linear intercept (b) Dust content (number of particles) (c) $\text{SO}_4^{2-}$ concentration [ <i>Traversi et al.</i> , 2002] . . . . .	53
2.10	Evolution of the standard deviation of the angle between GB at triple junctions $\sigma_\theta$ . Open circles: data (1/thin section). Black line: moving average over 50 data points. . . . .	54



- 3.1 Structure of the model. Each box corresponds to one module. The name of the module as well as the variables calculated within this module are indicated inside the box. The arrows represent the exchanges of variables between different modules. . . . . 60
- 3.2 Number of bubbles (above the transition zone) per unit volume of ice at the close off, versus the surface temperature at the time of deposition. Black circles: Vostok ice core data(from *Lipenkov* [2000]). White circles: EPICA Dome Concordia data. . . . . 64
- 3.3 Evolution of the average bubble radius (circles) and of the bubble density (triangles) with depth. White symbols: Vostok ice core (from *Lipenkov* [2000]). Grey symbols: EPICA Dome Concordia ice core (this work). Solid (respectively dashed) lines : bubble density (respectively radius) estimated by the model. Note that the upper axis corresponds to Dome C depths. . . . . 65
- 3.4 Evolution of the measured  $\langle R \rangle$  and simulated grain size  $R$  over the depth range 100 – 500 m. White circles: measurements. (a) sensitivity of the model to different values of  $K_0$  and  $E_a$ . The three simulations have the same value of  $\alpha = 0.25$ . Black solid line :  $K_0 = 1 \times 10^7 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Black dotted line :  $K_0 = 5 \times 10^7 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 49 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Grey solid line :  $K_0 = 9 \times 10^7 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . (b) sensitivity of the model to  $\alpha$ . The three simulations have the same values of  $K_0 = 1 \times 10^7 \text{ mm}^2.\text{yr}^{-1}$  and  $E_a = 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Thick line :  $\alpha = 0.25$ . Thin line :  $\alpha = 0.35$ . Dotted line :  $\alpha = 0.45$ . . . . . 69
- 3.5 Effect of the temperature. White circle: the measurements ( $\langle R \rangle$ ), thick line: simulation taking into account only the temperature changes (with time and age). Thin line: simulation for an isothermal ice-sheet at - 55 °C. The inset details the results for the first 20 kyr. . . . . 71
- 3.6 Influence of the pinning effect on the grain growth law exponent during the Holocene (equation 2.4). White circles :  $\langle R \rangle$ . Thin line : only the temperature effects are taken into account in this simulation. The corresponding dotted line shows the best fit for this simulation, giving  $m = 1.8$ . Thick line : the pinning effect of bubbles and dust particles is introduced. The corresponding dotted line shows the best fit for this simulation, giving  $m = 2.7$ . . . . . 72
- 3.7 (a) Evolution of the ratio  $R/R_Z$  with depth, taking into account the cumulated effect of particles, bubbles and clathrates. (b) Evolution with depth of the relative contributions of the different pinning objects to the global pinning pressure  $P_Z$ . Dark grey : dust particles. Grey: bubbles. Light grey : clathrates. . . . . 73

- 3.8 Pinning effect on the grain size evolution. White circles : measured grain size  $\langle R \rangle$ . (a) line: simulation taking into account the pinning effect of bubbles and clathrates. (b) line: simulation taking into account the pinning effect of dust particles. (c) line: simulation taking into account the pinning effect of bubbles, clathrates and dust particles. . . . . 74
- 3.9 History of the dislocation density for two different ice layers. Thick line: layer currently at a depth of 1788 m. Thin line: layer currently at a depth of 1717 m. Note that the horizontal axis represents the time of the layer and not its age. . . . . 78
- 3.10 Effect of the rotation recrystallization on the grain size evolution. Dotted line: simulation previously shown on figure 3.8c, without rotation recrystallization. Solid line: the rotation recrystallization is introduced. 79
- 3.11 Unpinning effect. Dotted line : simulation previously shown on figure 3.10, without unpinning. Thick line: the unpinning of GB from dust particles is introduced. Thin line: evolution of  $p_{dgb}$  with depth. . . . . 81
- 3.12 (a) Evolution of the ratio  $R/R_Z$  when pinning effects, rotation recrystallization and unpinning are taken into account. (b) Evolution of the relative contributions of all the effects acting against the normal grain growth. Dark grey: contribution of the dust particles pinning. Grey: contribution of the bubbles pinning. Light grey: contribution of the clathrates pinning. Hatched area: contribution of the rotation recrystallization. . . . . 82
- 4.1 Evolution de  $\langle R \rangle$  en fonction de la profondeur entre 1500 et 3200 m. Les cercles vides correspondent aux mesures, le trait gris correspond à une simulation prenant en compte la croissance normale, la recristallisation par rotation, l'effet de l'ensemble des objets épinglants (bulles, clathrates et particules de poussière), et un effet de désépinglage des particules de poussière. Le trait plus fin correspond à l'évolution du rayon critique total  $R_Z$ . Noter la rupture de l'axe des ordonnées entre 10 et 99 mm. . . . . 86
- 4.2 Carte du Grönland présentant les localisations des sites de forages de carottes profondes. A Partir d'une carte extraite de *North Greenland Ice Core Project members* [2004]. . . . . 91

- 5.1 Two thin sections of ice imaged between crossed polarizers in white light (a and c) and their corresponding  $\overline{\overline{M}}$  tensor analysis (b and d). Each grain has an almost uniform crystallographic orientation, visualized by its color, here represented as grey level. (a) At 362 m depth, the microstructure looks isotropic; (c) at 2629 m depth the microstructure is visibly anisotropic. Superimposed on (a): notations used in the measurement of  $\overline{\overline{M}}$ , here *e.g.* at the site labeled by a black dot. We note  $\vec{\ell}$  a vector linking it to one of its neighbours. There are 3 such vectors in the first shell,  $p = 1$  (black); 6 in shell  $p = 2$  (grey); 12 in shell  $p = 3$  (white). The texture tensor  $\overline{\overline{M}}$  measured at each site is represented as an ellipse (362 m: (b) and 2629 m: (d)), with its axes along the eigenvectors, and its half-axes proportional to eigenvalues  $\lambda_1, \lambda_2$  respectively. A site around which the pattern is isotropic is represented by a circle; conversely, a strong anisotropy is represented as an elongated ellipse. The size of the ellipse (same scale for each ellipse) represents the local length of the grain boundaries, *i.e.* quantifies the local grain size. Due to the definition of  $\overline{\overline{M}}$  (eq. 5.1), we exclude sites closer than  $p$  grains from the image boundary; here  $p = 3$ . . . . . 99
- 5.2 Histogram of  $U_{xz}$  (left) and of  $U_{zz}$ (*right*) measured with  $p = 3$  on figure 5.1b: 362 m deep sample (dots), and the corresponding gaussian distribution (same mean and standard deviation) (thin solid line); and on figure 5.1d: 2629 m deep sample (thick solid line). . . . . 100
- 5.3 Localization of deformation inside the ice core. For each point  $\sigma$  is deduced from the number of vectors  $N$  plotted in (a). Each point corresponds to one of 329 samples; same scale for both figures. (b)  $|U_{xz}|$  *versus* depth. Closed circles highlight samples where  $|U_{xz}| > 3\sigma$ . (c)  $U_{zz}$  *versus* depth. Two large closed circles linked by a thick solid line indicate two successive measures which  $3\sigma$  confidence intervals do not overlap. A large open circle indicates a sample with a large significant shear ( $U_{xz} > 3\sigma$ , from (b)). Vertical lines indicate zones, associated to climatic transitions, where the grain growth rate changes significantly (see Discussion). . . . . 102
- 6.1 (a) microstructure initiale. Résultat de la modélisation de son évolution après  $500 \Delta t$  pour : (b) croissance normale uniquement ( $K_A = 5.10^{-6}$ ), (c) compression uniquement ( $|\dot{\epsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ ), (d) croissance normale et compression ( $K_A = 5.10^{-6}$  et  $|\dot{\epsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ ). . . . . 109

6.2 Evolution de  $|U_{zz}|$  en fonction de la déformation appliquée  $|\varepsilon_{zz}|$ . Courbe épaisse grisée et cercle : 2 simulations ayant le même ratio  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 1000$  ( $K_A = 1.10^{-6}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$  et respectivement  $K_A = 5.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 5.10^{-4}$ ). Courbe continue noire :  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 1428$  ( $K_A = 7.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-4}$ ). Courbe continue grise :  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 2000$ . ( $K_A = 5.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-4}$ ) Pointillé noir :  $|\dot{\varepsilon}_{zz}|/K_A = 3333$  ( $K_A = 3.10^{-7}$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-4}$ ). Courbe noire épaisse :  $K_A = 0$ ,  $|\dot{\varepsilon}_{zz}| = 1.10^{-3}$ . 110

6.3  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  en fonction de  $|\dot{\varepsilon}_{zz_a}| / |\dot{\varepsilon}_{zz_b}|$ . . . . . 112

6.4  $\langle |U_{zz_a}(t)| / |U_{zz_b}(t)| \rangle$  en fonction de  $K_a/K_b$ . . . . . 113

6.5 (a) Evolution de  $\langle A \rangle$  (trait et symboles gris) en fonction de la profondeur entre 2770 et 2835 m, couvrant la transition  $V$  et le stade 11. L'évolution de  $|U_{zz}|$  est également représentée (trait et symboles noirs), les hétérogénéités significatives ( $> 2\sigma$ ) apparaissent en trait gras. (b) évolution du contenu en particules de poussière (trait gras) et du deutérium pour la même gamme de profondeur (trait fin) [*EPICA Community members*, 2004]. . . . . 115

6.6 Distribution normalisée du rapport  $|U_{zz_{C_n}}| / \langle |U_{zz}| \rangle_{5v}$  (histogramme grisé). La partie de la distribution pour laquelle  $|U_{zz_{C_n}}| / \langle |U_{zz}| \rangle_{5v} > 1$  est bien décrite par une décroissance exponentielle  $\frac{1}{4} \times \exp\left(\frac{|U_{zz_{C_n}}| / \langle |U_{zz}| \rangle_{5v} - 1}{0.22}\right)$ . La distribution imposée afin que l'erreur relative sur l'âge absolu d'une couche soit négligeable est présentée en trait continu noir (voir section 6.3.4). . . . . 119

6.7 Durée estimée par un modèle de datation classique (appliqué au cas de Dôme Concordia) d'une couche se déposant pendant 100 ans et présentant  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}| / |\varepsilon_{zz_{std}}| > 1$  en fonction de son âge (a).  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}| / |\varepsilon_{zz_{std}}| = 1.1$  (ligne noire continue), 1.2 (ligne noire tiretée), 1.3 (ligne noire pointillée), 1.5 (ligne grise tiretée), 2.0 (ligne grise pointillée). L'erreur relative associée est présentée en (b), les symboles sont identiques. Les cercles vides correspondent à l'erreur relative sur une couche de 500 ans avec  $|\varepsilon_{zz_{C_n}}| / |\varepsilon_{zz_{std}}| = 1.5$ . . . . . 120

6.8 Erreur relative sur l'estimation d'une durée de 2000 ans (a), 1000 ans (b), 500 ans (c) et 100 ans (d) en fonction de l'âge des couches. . . . . 123

7.1 Evolution de l'aire moyenne des grains entre 100 et 2200 m (moyenne effectuée sur l'ensemble des grains non coupés présents sur la lame) : cercles noirs. Evolution de l'aire moyenne des 50 plus gros grains entre 100 et 2200 m : cercles gris. . . . . 138

7.2 Evolution de l'aire moyenne des grains entre 100 et 3100 m (moyenne effectuée sur l'ensemble des grains non coupés présents sur la lame). . . 139

- 7.3 Evolution de l'aire moyenne des 50 plus gros grains entre 100 et 3100 m. A noter que pour certains échantillons, il y a moins de 50 grains. Dans ce cas, tout les grains ont été prise en compte dans le calcul de la moyenne, et donc  $\langle A \rangle_{50} = \langle A \rangle$  . . . . . 140

# Bibliographie

- Abbruzzese, G., and K. Lucke, Theory of grain growth in the presence of second phase particles, *Matt. Sc. Forum*, 94-96, 597–604, 1992.
- Alley, R. B., and G. A. Woods, Impurity influence on normal grain growth in the GISP2 ice core, Greenland, *J. Glaciol.*, 42, 1996, 1996.
- Alley, R. B., J. H. Pehrepezkko, and C. R. Bentley, Grain growth in polar ice: I. theory, *J. Glaciol.*, 32, 415–424, 1986a.
- Alley, R. B., J. H. Pehrepezkko, and C. R. Bentley, Grain growth in polar ice: II. application, *J. Glaciol.*, 32, 425–433, 1986b.
- Alley, R. B., J. H. Pehrepezkko, and C. R. Bentley, Long-term climatic changes from crystal growth, *Nature*, 332, 592–593, 1988.
- Alley, R. B., A. J. Gow, and D. A. Meese, Mapping c-axis fabrics to study physical processes in ice, *J. Glaciol.*, 41, 1995, 1995.
- Alley, R. B., A. J. Gow, D. A. Meese, J. J. Fitzpatrick, E. D. Waddington, and J. F. Bolzan, Grain-scale processes, folding, and stratigraphic disturbance in the GISP2 ice core, *J. Geophys. Res.*, 102, 26,819–26,830, 1997.
- Anderson, M. P., G. S. Grest, and D. J. Srolovitz, Computer simulation of normal grain growth in three dimensions, *Philos. Mag. B.*, 59, 293–329, 1989.
- Arnaud, L., Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires; étude du transport des gaz dans ces milieux poreux, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 1997.
- Arnaud, L., J. Weiss, M. Gay, and P. Duval, Shallow ice microstructure at Dome Concordia, Antarctica, *Ann. Glaciol.*, 30, 8–12, 2000.
- Asipauskas, M., M. Aubouy, J. A. Glazier, G. Graner, and Y. Jiang, A texture tensor to quantify deformations: the example of two-dimensional flowing foams, *Granular Matt.*, 5, 71–74, 2003.

- Aubouy, M., Y. Jiang, J. A. Glazier, and F. Graner, A texture tensor to quantify deformations, *Granular Matt.*, *5*, 67–70, 2003.
- Azuma, N., Y. Wang, K. Mori, H. Narita, T. Hondoh, H. Shoji, and O. Watanabe, Textures and fabrics in the dome F (Antarctica) ice core, *Ann. Glaciol.*, *29*, 163–168, 1999.
- Barnes, P. R. F., R. Mulvaney, K. Robinson, and E. Wolff, Observations of polar ice from the Holocene and the glacial period using the scanning electron microscope, *Ann. Glaciol.*, *35*, 559–566, 2002.
- Bons, P. D., and J. L. Urai, Syndeformational grain growth: microstructures and kinetics, *J. Struct. Geol.*, *14*, 1101–1109, 1992.
- Burke, J. E., and D. Turnbull, Recrystallization and grain growth, *Progress in Metal Physics*, *3*, 220–292, 1952.
- Cahn, J. W., The impurity-drag effect in grain boundary motion, *Acta Met.*, *10*, 789–198, 1962.
- Castelnau, O., T. Thorsteinsson, J. Kipfstuhl, P. Duval, and G. R. Canova, Modelling fabric development along the GRIP ice core, central Greenland, *Ann. Glaciol.*, *23*, 194–201, 1996.
- Cuffey, K. M., T. Thorsteinsson, and E. D. Waddington, A renewed argument for crystal size control of ice sheet strain rates, *J. Geophys. Res.*, *105*, 27,889–27,894, 2000.
- Dahl-Jensen, D., S. J. Johnsen, C. U. Hammer, H. B. Clausen, and J. Jouzel, Past accumulation rates derived from observed annual layers in the GRIP ice core from summit, central Greenland, *NATO ASI Ser., Ser. I*, *12*, 517–531, 1993.
- Dahl-Jensen, D., T. Thorsteinsson, R. Alley, and H. Shoji, Flow properties of the ice from the Greenland Ice Core Project ice core: the reason for folds?, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,831–26,840, 1997.
- Dahl-Jensen, D., N. S. Gundestrup, H. Miller, O. Watanabe, S. J. Johnsen, J. P. Steffensen, H. B. Clausen, A. Svensson, and L. B. Larsen, The NorthGRIP deep drilling programme, *Ann. Glaciol.*, *35*, 1–4, 2002.
- Dansgaard, W., and S. J. Johnsen, A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland, *J. Glaciol.*, *8*, 215–223, 1969.
- De Angelis, M., J. P. Steffensen, M. Legrand, H. Clausen, and C. Hammer, Primary aerosol (sea salt and soil dust) deposited in Greenland ice during the last climatic

- cycle: comparison with east Antarctic records, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,681–26,698, 1997.
- De La Chapelle, S., O. Castelnau, V. Lipenkov, and P. Duval, Dynamic recrystallization and texture development in ice as revealed by the study of deep ice cores in Antarctica and Greenland, *J. Geophys. Res.*, *103*, 5091–5105, 1998.
- Delmonte, B., J. R. Petit, and V. Maggi, Glacial to Holocene implications of the new 27000-year dust record from the EPICA Dome C ice core, *Clim. Dyn.*, *18*, 647–660, 2002.
- Delmonte, B., I. Basile-Doelsch, J. R. Petit, V. Maggi, M. Rolland-Revel, A. Michard, E. Jagoutz, and F. Grousset, Comparing the EPICA and Vostok dust records during the last 220000 years: stratigraphical correlation and origin in glacial periods, *Earth Sc. Rev.*, 2004, *in press*.
- Durand, G., F. Graner, and J. Weiss, Deformation of grain boundaries in polar ice, *Eur. Phys. Lett.*, *67*, 1038–1044, 2004.
- Duval, P., Grain growth and mechanical behaviour of polar ice, *Ann. Glaciol.*, *6*, 79–82, 1985.
- Duval, P., and O. Castelnau, Dynamic recrystallization of ice in polar ice sheets, *Journal de physique*, *5*, 197–205, 1995.
- Duval, P., and C. Lorius, Crystal size and climatic record down to the last ice age from Antarctic ice, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *48*, 59–64, 1980.
- Duval, P., L. Arnaud, O. Brissaud, M. Montagnat, and S. de la Chapelle, Deformation and recrystallization processes of ice from polar ice sheets, *Ann. Glaciol.*, *30*, 83–87, 2000.
- EPICA Community members, Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, *429*, 623–628, 2004.
- Fan, D., S. P. Chen, and L. Q. Chen, Computer simulation of grain growth kinetics with solute drag, *J. Mater. Res.*, *14*, 1113–1123, 1999.
- Fisher, D. A., and R. M. Koerner, On the special rheological properties of ancient microparticle-laden northern hemisphere ice as derived from bore-hole and core measurements, *J. Glaciol.*, *32*, 501–510, 1986.
- Fukazawa, H., K. Sugiyama, S. Mae, H. Narita, and T. Hondoh, Acid ions at triple junction of antarctic ice observed by Raman scattering, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 2845–2848, 1998.



- Gay, M., and J. Weiss, Automatic reconstruction of polycrystalline ice microstructure from image analysis: application to the EPICA ice core at Dome Concordia, Antarctica, *J. Glaciol.*, *45*, 547–554, 1999.
- Gillet-Chaulet, F., O. Gagliardini, J. Meyssonier, M. Montagnat, and O. Castelnau, A user-friendly anisotropic flow law for ice-sheet modelling, *J. Glaciol.*, 2004, *submitted*.
- Gore, M. J., M. Grujicic, G. B. Olson, and M. Cohen, Thermally activated grain boundary unpinning, *Acta Metall.*, *37*, 2849–2854, 1989.
- Gow, A. J., Bubbles and bubble pressures in Antarctic glacier ice, *J. Glaciol.*, *7*, 167–182, 1968.
- Gow, A. J., On the rates of growth of grains and crystals in south polar firn, *J. Glaciol.*, *8*, 241–252, 1969.
- Gow, A. J., and T. Williamson, Rheological implications of the internal structure and crystal fabrics of the West Antarctic ice sheet as revealed by deep core drilling at Byrd Station, *CRREL Report*, *76-35*, 1976.
- Gow, A. J., D. A. Meese, R. B. Alley, J. J. Fitzpatrick, S. Anandakrishnan, G. A. Woods, and B. C. Elder, Physical and structural properties of the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core: a review, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,559–26,575, 1997.
- Grootes, P., M. Stuiver, J. W. C. White, S. Johnsen, and J. Jouzel, Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice core, *Nature*, *366*, 552–554, 1993.
- Hammer, C. U., Past volcanism revealed by Greenland ice sheet impurities, *Nature*, *270*, 482–486, 1977.
- Hammer, C. U., H. B. Clausen, W. Dansgaard, N. Gundestrup, S. Johnsen, and N. Reeh, Dating of Greenland ice cores by flow models, isotopes, volcanic debris, and continental dust, *J. Glaciol.*, *20*, 3–26, 1978.
- Herron, M. M., Impurity sources of  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in Greenland and Antarctic precipitation, *J. Geophys. Res.*, *87*, 3052–3060, 1982.
- Higgins, G. T., Grain-boundary migration and grain growth, *Metal Sc.*, *8*, 142–150, 1974.
- Hillert, M., On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Met.*, *13*, 227–238, 1965.
- Humphreys, F. J., and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Pergamon-Elsevier Science Ltd, 1996.

- Jacka, T. H., and L. Jun, The steady-state crystal size of deforming ice, *Ann. Glaciol.*, *20*, 13–18, 1994.
- Jessell, M., P. Bons, L. Evans, T. Barr, and K. Stüwe, Elle: the numerical simulation of metamorphic and deformation microstructures, *Comp. geosc.*, *27*, 17–30, 2001.
- Jouzel, J., C. Lorius, J. R. Petit, C. Genthon, N. I. Barkov, V. M. Kotlyakov, and V. M. Petrov, Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160000 years), *Nature*, *329*, 403–408, 1987.
- Jouzel, J., et al., A new 27 ky high resolution East Antarctic climate record, *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 3199–3202, 2001.
- Jun, L., T. H. Jacka, and V. Morgan, Crystal-size microparticle record in the ice core from Dome Summit South, Law Dome, East Antarctica, *Ann. Glaciol.*, *27*, 343–348, 1998.
- Legrand, M., and R. J. Delmas, A 220-year continuous record of volcanic H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Antarctic ice sheet, *Nature*, *327*, 671–676, 1987.
- Lipenkov, V. Y., Air bubbles and air-hydrate in the Vostok ice core, in *physics of ice records*, T. Hondo ed., pp. 327–358, Hokkaido University Press, Sapporo, 2000.
- Lipenkov, V. Y., A. N. Salamatin, and P. Duval, Bubbly-ice densification in ice sheets : II. Applications, *J. Glaciol.*, *43*, 397–407, 1997.
- Lliboutry, L., *Traité de Glaciologie*, Masson & Cie, 1965.
- Lücke, K., and K. Detert, A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities, *Acta Met.*, *5*, 628–637, 1957.
- Lücke, K., and H. P. Stüwe, On the theory of impurity controlled grain boundary motion, *Acta Met.*, *19*, 1087–1099, 1971.
- Mathiesen, J., J. Ferkinghoff-Borg, M. H. Jensen, M. Levinsen, P. Olesen, D. Dahl-Jensen, and A. Svensson, Dynamics of crystal formation in the Greenland NorthGRIP ice core, *J. Glaciol.*, 2004, *submitted*.
- Mecke, K., and D. Stoyan, Morphology of condensed matter, in *Physics and Geometry of Spatially Complex Systems, Lecture Notes in Physics*, vol. 600, Springer, Heidelberg, 2002.
- Miller, S. L., Clathrate hydrates of air in Antarctic ice, *Science*, *165*, 489–490, 1969.

- Montagnat, M., and P. Duval, Rate controlling process in the creep of polar ice, influence of grain boundary migration associated with recrystallization, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *183*, 179–186, 2000.
- Montagnat, M., P. Duval, P. Bastie, B. Hamelin, O. Brissaud, M. de Angelis, J. R. Petit, and V. Y. Lipenkov, High crystalline quality of large single crystals of subglacial ice above lake Vostok (Antarctica) revealed by hard X-ray diffraction, *C.R. Acad. Sci.*, *333*, 419–425, 2001.
- Morel-Fourcade, M. C., J.-M. Barnola, J. Susini, R. Baker, G. Durand, M. de Angelis, and P. Duval, Application of micro X-ray fluorescence to chemical mapping of polar ice, *J. Glaciol.*, 2004, *submitted*.
- Nichols, F. A., Theory of grain growth in porous compacts, *J. Applied Phys.*, *37*, 4599–4602, 1966.
- North Greenland Ice Core Project members, High resolution record of northern hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, *431*, 147–151, 2004.
- Parrenin, F., Datation glaciologique des forages profonds en Antarctique et modélisation conceptuelle des paléoclimats : implications pour la théorie astronomique des paléoclimats, Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2002.
- Parrenin, F., J. Jouzel, C. Waelbroeck, C. Ritz, and J. M. Barnola, Dating the Vostok ice core by an inverse method, *J. Geophys. Res.*, *106*, 31,837–31,851, 2001.
- Paterson, W. S. B., *The physics of glaciers*, Pergamon-Elsevier Science Ltd, 1994.
- Petit, J. R., P. Duval, and C. Lorius, Long-term climatic changes indicated by crystal growth in polar ice, *Nature*, *326*, 62–64, 1987.
- Petit, J. R., P. Duval, and C. Lorius, Long-term climatic changes indicated by crystal growth in polar ice - Reply, *Nature*, *332*, 593, 1988.
- Petit, J. R., et al., Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, *399*, 429–436, 1999.
- Potts, R. B., Some generalized order-disorder transformations, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, *48*, 106–109, 1952.
- Ralph, B., Grain growth, *Mat. Sc. Techn.*, *6*, 1139–1144, 1990.
- Riege, S. P., C. V. Thompson, and H. J. Frost, The effect of particle-pinning on grain size distributions in 2D simulations of grain growth, in *Grain growth in polycrystalline Materials III*, h. weiland and b.l. adams and a.d. rollet ed., pp. 295–301, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998.

- Ritz, C., Interpretation of the temperature profile measured at Vostok, East Antarctica, *Ann. Glaciol.*, *12*, 138–144, 1989.
- Ritz, C., V. Rommelaere, and C. Dumas, Modeling the evolution of Antarctic ice sheet over the last 420000 years: implications for altitude changes in the Vostok region, *J. Geophys. Res.*, *106*, 31,943–31,964, 2001.
- Röthlisberger, R., M. Bigler, M. Hutterli, S. Sommer, B. Stauffer, H. G. Junghans, and D. Wagenbach, Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores, *Environ. Sci. Technol.*, *34*, 338–342, 2000.
- Röthlisberger, R., R. Mulvaney, E. W. Wolff, M. A. Hutterly, M. Bigler, S. Sommer, and J. Jouzel, Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45kyrs and its implications for southern high-latitude climate, *Geophys. Res. Lett.*, *29*, 24.1–24.4, 2002.
- Salamatin, A. N., V. Y. Lipenkov, and T. Hondoh, Air-hydrate crystal growth in polar ice, *J. Crystal Growth*, *257*, 412–426, 2003.
- Schwander, J., J. Jouzel, C. U. Hammer, J. R. Petit, R. Udisti, and E. Wolff, A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core, *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 4243–4246, 2001.
- Smith, C. S., Grains, phases, and interfaces: An interpretation of microstructure, *Trans. Metall. Soc. AIME*, *175*, 15–51, 1948.
- Song, X., G. Liu, and N. Gu, Simulation of the influence of the quantity of second-phase particles on grain growth, *Z. Metallkd.*, *91*, 227–231, 2000.
- Steffensen, J. P., The size distribution of microparticles from selected segments of the GRIP ice core representing different climatic periods, *J. geophys. Res.*, *102*, 26,755–26,763, 1997.
- Svensson, A., K. G. Schmidt, D. Dahl-Jensen, S. J. Johnsen, Y. Wang, J. Kipfstuhl, and T. Thorsteinsson, Properties of ice crystals in NorthGRIP late-to middle- Holocene ice, *Ann. Glaciol.*, *37*, 113–118, 2003.
- Thorsteinsson, T., J. Kipfstuhl, and H. Miller, Textures and fabrics in the GRIP project, *J. Geophys. Res.*, *102*, 26,583–26,599, 1997.
- Traversi, R., S. Becagli, E. Castellano, A. Migliori, M. Severi, and R. Udisti, High-resolution fast ion chromatography (FIC) measurements of chloride, nitrate and sulfate along the EPICA Dome C ice core, *Ann. Glaciol.*, *35*, 291–298, 2002.

- Tweed, C. J., N. Hansen, and B. Ralph, Grain growth in samples of aluminium containing alumina particles, *Met. Trans. A.*, *14A*, 2235–2243, 1982.
- Uchida, T., S. Mae, T. Hondoh, P. Duval, and V. Y. Lipenkov, Measurements of surface energy of air-hydrate crystals in Vostok ice core, Antarctica, in *NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, *7*, 1–6, 1993.
- Underwood, E. E., *Quantitative Stereology*, Reading, MA, Addison-Wesley Publishing, 1970.
- Weiss, J., J. Vidot, M. Gay, L. Arnaud, P. Duval, and J. R. Petit, Dome concordia ice microstructure: impurities effect on grain growth, *Ann. Glaciol.*, *35*, 552–558, 2002.
- Weygand, D., Simulation numérique de la croissance des grains, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, 1998.
- Weygand, D., Y. Bréchet, J. Lépinoux, and W. Gust, Three dimensionnal grain growth: a vertex dynamics simulation, *Phil. Mag. B.*, *79*, 703–716, 1998.
- Wilen, L. A., C. L. Diprinzio, R. B. Alley, and N. Azuma, Development, principles, and applications of automated ice fabric analysers, *Micro. Res. and tech.*, *62*, 2–18, 2003.
- Wolff, E. W., R. Mulvaney, and K. Oates, The location of impurities in Antarctic ice, *Ann. Glaciol.*, *11*, 194–197, 1988.
- Wolff, E. W., I. Basile, J. R. Petit, and J. Schwander, Comparison of Holocene electrical records from Dome C and Vostok, Antarctica, *Ann. Glaciol.*, *29*, 89–93, 1999.