



**HAL**  
open science

## Enregistrements climatiques à Law Dome : variabilité pour les périodes récentes et pour la déglaciation

Marc Delmotte

► **To cite this version:**

Marc Delmotte. Enregistrements climatiques à Law Dome : variabilité pour les périodes récentes et pour la déglaciation. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. Français. NNT : . tel-00759854

**HAL Id: tel-00759854**

**<https://theses.hal.science/tel-00759854>**

Submitted on 3 Dec 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.

TS 97/GRE1/0190/D  
(double)



## THÈSE

Présentée par

**Marc DELMOTTE**

Pour obtenir le titre de DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1  
(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

---

---

# ENREGISTREMENTS CLIMATIQUES A LAW DOME : VARIABILITÉ POUR LES PÉRIODES RÉCENTES ET POUR LA DÉGLACIATION

---

---

Soutenue le vendredi 3 Octobre 1997



Devant le jury composé de :

M. Michel Vallon	Président
Mme Anne Juillet-Leclerc	Examineur
M. Vin Morgan	Examineur
M. Roland Souchez	Rapporteur
M. Edouard Bard	Rapporteur
M. Dominique Raynaud	Directeur de thèse
M. Jean Jouzel	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement (LMCE, Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre de Saclay, l'Orme des merisiers, 91191 Gif sur Yvette Cedex)





## THÈSE

Présentée par

Marc DELMOTTE

Pour obtenir le titre de DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1  
(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

---



---

**ENREGISTREMENTS CLIMATIQUES A LAW DOME :**
**VARIABILITÉ POUR LES PÉRIODES RÉCENTES ET POUR  
LA DÉGLACIATION**


---



---

Soutenue le vendredi 3 Octobre 1997



Devant le jury composé de :

M. Michel Vallon	Président
Mme Anne Juillet-Leclerc	Examineur
M. Vin Morgan	Examineur
M. Roland Souchez	Rapporteur
M. Edouard Bard	Rapporteur
M. Dominique Raynaud	Directeur de thèse
M. Jean Jouzel	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement (LMCE, Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre de Saclay, l'Orme des merisiers, 91191 Gif sur Yvette Cedex)

10191778

DOUBLE  
18

UNIVERSITÉ  
DE GRENOBLE  
SCIENCE

UNIVERSITÉ



*A mes parents,*



## *Avant-Propos*

J'ai découvert l'Antarctique lors d'un diaporama présenté à l'ensemble des classes des écoles primaires de ma commune par des « explorateurs » de retour d'expédition. J'ai gardé de cette projection un souvenir émerveillé et des images de rêves plein la tête. C'est sans doute de là qu'est venu mon intérêt et ma passion pour les régions polaires, sans cesse entretenus par les récits des aventuriers que j'ai dévorés les uns après les autres. Aussi lorsque dans ma quête d'un sujet de thèse, je suis tombé sur la proposition d'étude d'un forage polaire en Antarctique, c'est avec enthousiasme que je suis allé à la rencontre de ce nouveau monde. Cette thèse a été financée par un contrat de formation par la recherche du commissariat à l'énergie atomique.

Je tiens à remercier Carlo Laj qui m'a accueilli au sein du tout jeune Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement et qui m'a toujours témoigné de son soutien tout au long de ce travail.

Que Jean Jouzel trouve ici l'expression de ma reconnaissance, il m'a proposé ce sujet de thèse, il m'a fait confiance et m'a laissé une grande liberté pour conduire mes recherches.

Dominique Raynaud est le directeur de cette thèse. Je le remercie vivement pour avoir accepté de diriger ce travail avant même de me connaître et je lui sais gré de sa bonne humeur, de ses conseils et de ses encouragements lors de chacune de mes visites à Grenoble. Je lui suis également reconnaissant pour sa patience au cours des six derniers mois pour m'avoir permis de terminer cette thèse dans les meilleures conditions au LGGE.

Je voudrais également exprimer ma plus profonde reconnaissance à l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté de juger ce travail ; merci à Michel Vallon pour avoir accepté de présider le jury, merci à Anne Juillet-Léclerc pour l'intérêt qu'elle a portée à ce travail, un merci tout particulier à Roland Souchez et Edouard Bard qui ont accepté la lourde tâche de rapporteurs. Ce travail n'aurait pas été sans la collaboration active de Vin Morgan. Je lui suis reconnaissant de la gentillesse et de la disponibilité dont il a fait preuve à mon



égard pour répondre aux multiples messages électroniques dont j'ai régulièrement inondé son ordinateur durant toute ma thèse !!!

Je voudrais également souligner ici combien j'ai apprécié les conseils et l'aide de l'ensemble de mes collègues du « sous-sol » quand j'étais empêtré avec mon spectro 4. Merci à Jean-Jacques, Arnaud, Claude, Cri-Cri, Christine, PJB, Michel, André. Merci aussi à Jean-François Tannau pour son talent de verrier et à Nelly pour sa bonne humeur et nos discussions de midi. Une bise sur le nez à mon compère Pascal, qui m'a toujours supporté, y compris pendant deux ans dans son petit bureau !!

Merci également à l'ensemble du personnel du LMCE pour l'ambiance chaleureuse qui règne dans ce laboratoire et qui contribue à y rendre le travail agréable. Ma pensée va également vers tous les membres du LGGE qui m'ont toujours accueilli chaleureusement dans ce qui est devenu mon laboratoire d'adoption.

Finalement, je voudrais remercier tous ceux qui par leur amitié, leur présence à mes cotés et leurs encouragements m'ont permis de mener ce projet à terme et ont contribué à rendre cette période de ma vie encore plus belle et plus enrichissante. Merci à ma soeur Véronique, à Christophe, Monique, Jean-Mi, Delphine, Anne-Marie, Monica, Nikos, Anne-Cécile et Gilles, à tous mes copains thésards et autres stagiaires, à mes équipier de l'AS CEA Volley et à tous les autres que je n'oublie pas non plus mais qu'il serait trop long de tous citer. Merci à ceux qui ont accepté de relire les différentes parties de ce manuscrit et ainsi contribué à le rendre meilleur, Patricia, Jean-Robert, Cécile (la reine de l'orthographe), Georg, PJB ...

Mais surtout je ne saurais trop remercier mes parents qui ont toujours respecté et soutenu mes choix depuis mon plus jeune âge, sans jamais porter de jugement et qui m'ont été d'un soutien sans faille.

Enfin, s'il n'est qu'une chose que je devais garder de ces trois dernières années, ce serait toi, Valérie. Merci pour tout ce que tu m'a apporté, et que tu m'apportes encore chaque jour...



ENREGISTREMENTS CLIMATIQUES A LAW DOME :

VARIABILITÉ POUR LES PÉRIODES RÉCENTES ET POUR  
LA DÉGLACIATION

RÉSUMÉ :

La complexité du système climatique nécessite de recourir à une grande variété d'indicateurs pour reconstruire ses variations passées. A ce titre, les glaces polaires constituent un outil d'investigation privilégié compte tenu de la grande diversité d'informations qu'elles recèlent. Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement au forage antarctique côtier de DSS, sur le site du Law-Dome et aux indicateurs climatiques que constituent les teneurs isotopiques et la teneur en air de la glace.

Le nombre d'analyses et la précision des mesures isotopiques requises pour l'étude d'un forage polaire demandent une adaptation et une mise en oeuvre spécifique des techniques classiques de spectrométrie de masse. Notre étude présente une technique nouvelle et originale d'injection des échantillons mise au point sur l'un des spectromètre de masse du laboratoire ; elle a permis d'accroître sensiblement le rendement de l'appareil en conservant la précision expérimentale.

Récemment de nouvelles études ont remis en cause l'interprétation quantitative classique des isotopes en termes de température. L'analyse de nouveaux échantillons de neige de surface sur la zone de l'Antarctique de l'Est nous permet de discuter la validité de la relation spatiale isotope/température et de proposer une estimation de l'erreur associée. L'utilisation de l'excès en deutérium et d'un modèle isotopique simple apportent une information supplémentaire sur l'origine des précipitations actuelles.

Face aux interrogations sur l'impact des activités humaines sur le climat, il est essentiel de replacer les fluctuations récentes dans la cadre de la variabilité climatique naturelle. L'unique résolution temporelle offerte par le forage de DSS nous permet d'étudier en détail le climat des 4000 dernières années. L'analyse spectrale des enregistrements suggère l'existence de modes oscillatoires à rapprocher des phénomènes ENSO et/ou de l'onde circumpolaire antarctique.

L'analyse de la teneur en air des échantillons de DSS nous apporte enfin une information sur les variations d'altitude probablement subies par le Law-Dome au cours de la dernière transition climatique.



VARIABILITY FOR THE RECENT PERIOD AND THE DEGLACIATION "

ABSTRACT :

The complexity of the climate system means that for the reconstruction of past variations, the use of a multiplicity of proxy indicators is mandatory. Polar ice cores provide a unique source of proxy data because of the variety of indicators which can be obtained by different analyses. This study concentrates on analysis of the isotopic composition and the total air content in the DSS (Dome Summit South) ice core drilled on Law Dome in coastal East Antarctica.

The number of analyses and the precision required for the isotopic measurements in a deep polar core study require specific adaptation of classical mass spectrometer techniques. This study presents a new and original sample injection technique which when used in conjunction with an existing mass spectrometer allowed a significant increase in efficiency without affecting the measurement accuracy.

Recent studies have questioned the quantitative interpretation of isotope ratio in terms of temperature. In this study of new surface snow samples from Eastern Antarctica we discuss the validity of the spatial isotope/temperature relationship and suggest an estimation of the associated uncertainty. The combined use of deuterium excess data with simulations of a simple isotopic model are also used to give additional information on the origin of the precipitation.

In order to understand recent climatic changes, it is essential to place them in the context of climatic natural variability. The unique temporal resolution of the DSS core allows us to study the climate of the last 4,000 years in exceptional detail. Spectral analysis of the record suggests the existence of oscillating modes linked with the ENSO and/or the Antarctic Circumpolar Wave.

Finally, analysis of DSS samples for air content provides complementary information about the elevation variation probably encountered by the Law-Dome during the last climatic transition.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>Résumé</b>	5
<b>Abstract</b>	6
<b>Introduction</b>	11
<i>Le cycle de l'eau atmosphérique et les fractionnements isotopiques</i>	13
<i>Cadre et objectifs de la thèse</i>	16
<i>Organisation de la thèse</i>	17
<b>Chapitre 1 : Technique expérimentale</b>	20
<b>1-I</b> <i>Position du problème</i>	21
1-I-1 Techniques et méthodes couramment utilisées au laboratoire	21
1-I-1-a Rappels	21
1-I-1-b Incertitudes de mesure - Facteurs de correction	22
1-I-1-c Validation de la mesure	31
1-I-2 Difficultés et inconvénients de la méthode	33
<b>1-II</b> <i>Mise au point et validation d'une nouvelle méthode d'injection</i>	34
1-II-1 Principe de fonctionnement de l'automate Gilson	34
1-II-2 Adaptation et mise au point du nouveau système	37
1-II-3 Etude comparative des deux modes d'injection: validation de la nouvelle méthode	38
1-II-3-a Reproductibilité	38
1-II-3-b Précision et fiabilité des résultats	39
1-II-4 Le nouveau logiciel de pilotage des spectromètres: Masstool	45
1-II-5 Conclusions	46
<b>1-III</b> <i>Mesure des isotopes de l'oxygène</i>	48
1-III-1 Principe de la méthode	49
1-III-2 Intercalibration des mesures entre la France et l'Australie	49
<b>1-IV</b> <i>Conclusions</i>	53



<b>Chapitre 2 : Etude de la neige de surface en Antarctique de l'est : fonction de transfert, excès en deutérium et variations saisonniers</b>	54
2-I La fonction de transfert $\delta/T$	55
2-II Etude de nouveaux sites en Antarctique de l'Est	64
2-II-1 Description des données	64
2-II-1-a Le bassin du glacier Lambert	65
2-II-1-b L'axe Dumont d'Urville-Dôme C	71
2-II-1-c Le site du Law-Dome	74
2-II-2 Thermomètre isotopique	76
2-II-2-a Le bassin du glacier Lambert	76
2-II-2-b L'axe Dumont d'Urville-Dôme C	80
2-II-2-c Le Law-Dome	89
2-II-3 Excès en deutérium	93
2-II-3-a Introduction	93
2-II-3-b Excès en deutérium de la neige de surface	95
2-II-3-c Excès en deutérium et cycle saisonnier	100
2-III Simulation et interprétation des données avec un modèle isotopique simple	104
2-III-1 Le modèle isotopique à nuage mixte	104
2-III-1-a Présentation du modèle	104
2-III-1-b Initialisation du modèle	106
2-III-1-c Sensibilité du modèle	110
2-III-2 Résultats des simulations pour les sites de surface	111
2-III-3 Résultats des simulations obtenus pour le site de DSS	118
2-III-4 Conclusions	123
<b>Chapitre 3 : Enregistrements isotopiques du forage profond de Dome Summit South : implications climatiques</b>	124
3-I Datation du forage de DSS	126

3-I-1 Comptage des cycles saisonniers	128
3-I-2 Modèle d'écoulement simple	129
3-I-3 Repère méthane	132
3-I-4 Comparaison des différents modèles et chronologie adoptée	135
3-I-5 Conclusions	137
<b>3-II Enregistrements isotopiques et implications climatiques</b>	138
3-II-1 Présentation des résultats	138
3-II-2 Comparaison à d'autres forages pour la dernière transition climatique	142
3-II-3 Analyse climatique du forage DSS pour les 4000 dernières années	148
3-II-3-a Profils en $\delta D$ et $\delta^{18}O$	148
3-II-3-b Discussion	152
3-II-3-c Conclusions	156
3-II-3-d Profil d'excès en deutérium	157
<b>3-III Analyse spectrale des profils isotopiques</b>	161
3-III-1 Résultats des analyses en fréquence des séries isotopiques	164
3-III-2 Discussion	174
3-III-3 Conclusions	182

<b>Chapitre 4 : Variation de la teneur en air à DSS pour l'Holocène et la dernière déglaciation</b>	184
<b>4-I Généralités - Définitions</b>	186
4-I-1 Processus de densification de la neige	186
4-I-2 Définitions	188
<b>4-II Méthode expérimentale et qualité des mesures</b>	189
4-II-1 Méthodes de mesure de la teneur en air	189
4-II-2 La méthode barométrique	191
4-II-3 Erreur expérimentale - Reproductibilité de la méthode	198
4-II-4 Correction des bulles coupées	202
4-II-5 Conclusions	207
<b>4-III Teneur en air et variation d'altitude des calottes polaires</b>	208
4-III-1 Méthode de reconstruction	208



4-III-2 Discussion	211
4-III-3 Conclusions	214
<i>4-IV Profil de teneur en air du forage DSS</i>	214
4-IV-1 Teneur en air à l'Holocène	215
4-IV-2 Teneur en air pour la dernière transition glaciaire-interglaciaire	226
4-IV-3 Teneur en air des échantillons de glace basale	234
4-IV-4 Conclusions	238
<b>Conclusion -Perspectives</b>	239
<b>Références bibliographiques</b>	244
<b>Annexe A : Article 1</b>	261
<b>Annexe B : Article 2</b>	282
<b>Annexe C : Données isotopiques pour le Glacier Lambert</b>	287
<b>Annexe D : Données de teneur en air pour DSS</b>	292



## INTRODUCTION :

Antarctique ... Terre de rêves et d'aventures.

Lorsqu'en 1840 Jules Sébastien Dumont d'Urville pose le pied sur cette « terra incognita », il est loin de se douter que ce petit morceau de l'Antarctique, qu'il baptisera plus tard « terre Adélie » en hommage à sa femme, va devenir la base arrière des expéditions polaires françaises. Plus tard, lorsque le norvégien Roald Admunsen et l'anglais Robert Scott se livrent une terrible bataille pour la conquête du pôle, ils ne savent pas non plus que ce continent encore vierge va devenir l'objet d'un tout autre enjeu : celui de la recherche scientifique. Le continent Antarctique constitue en effet un laboratoire unique pour la communauté scientifique mondiale et plus particulièrement dans le domaine des sciences de la vie, des sciences de la terre, de l'environnement et du climat (*Lorius et Gendrin, 1997*). La rigueur des conditions climatiques qui y règnent ainsi que sa situation géographique isolée au milieu de l'océan austral ont jusqu'à présent préservé le site de toute colonisation et de toute exploitation par l'homme. Cet immense désert de glace reste donc l'un des rares espaces vierges de la planète et constitue à ce titre un témoin des mécanismes naturels. Il représente également une base de référence pour détecter les anomalies ou les modifications que peut apporter l'homme à son environnement. Ainsi, la mise à jour du trou d'ozone au dessus de l'Antarctique a-t-elle permis de comprendre le rôle et le danger des gaz CFC (ChloroFluoroCarbone) et de prendre des mesures appropriées.

Pour la communauté des glaciologues et des climatologues, le continent blanc revêt une importance capitale car les glaces polaires recèlent une multitude d'informations qui sont autant d'indicateurs des conditions climatiques présentes ou passées. En effet, la neige accumulée depuis des milliers d'années sur le



continent (elle ne fond pas à ces latitudes) a progressivement formé une immense calotte de glace d'une épaisseur parfois supérieure à 4500 m. Les couches de neige successives s'enfoncent progressivement, sous l'effet du poids des nouvelles couches en surface et de l'écoulement naturel de la calotte. En procédant à des forages dans la glace, nous remontons ainsi le temps et nous pouvons accéder aux conditions climatiques du passé. La carotte de Vostok, au centre du plateau antarctique permet ainsi de couvrir une période de plus de 400000 ans et quatre cycles climatiques (Petit, et al., 1997).

Les analyses effectuées sur les carottes de glace sont multiples : mesure de la conductivité électrique, analyse des éléments chimiques et des poussières, analyse isotopiques de la glace ... En outre, les petites bulles d'air emprisonnées par la glace lors de sa formation constituent autant de témoins de la composition gazeuse de l'atmosphère. L'existence de cette grande variété de paramètres, dont la plupart sont représentatifs des diverses composantes du système climatique, ajoute encore à l'intérêt de l'étude des carottes de glace polaires.

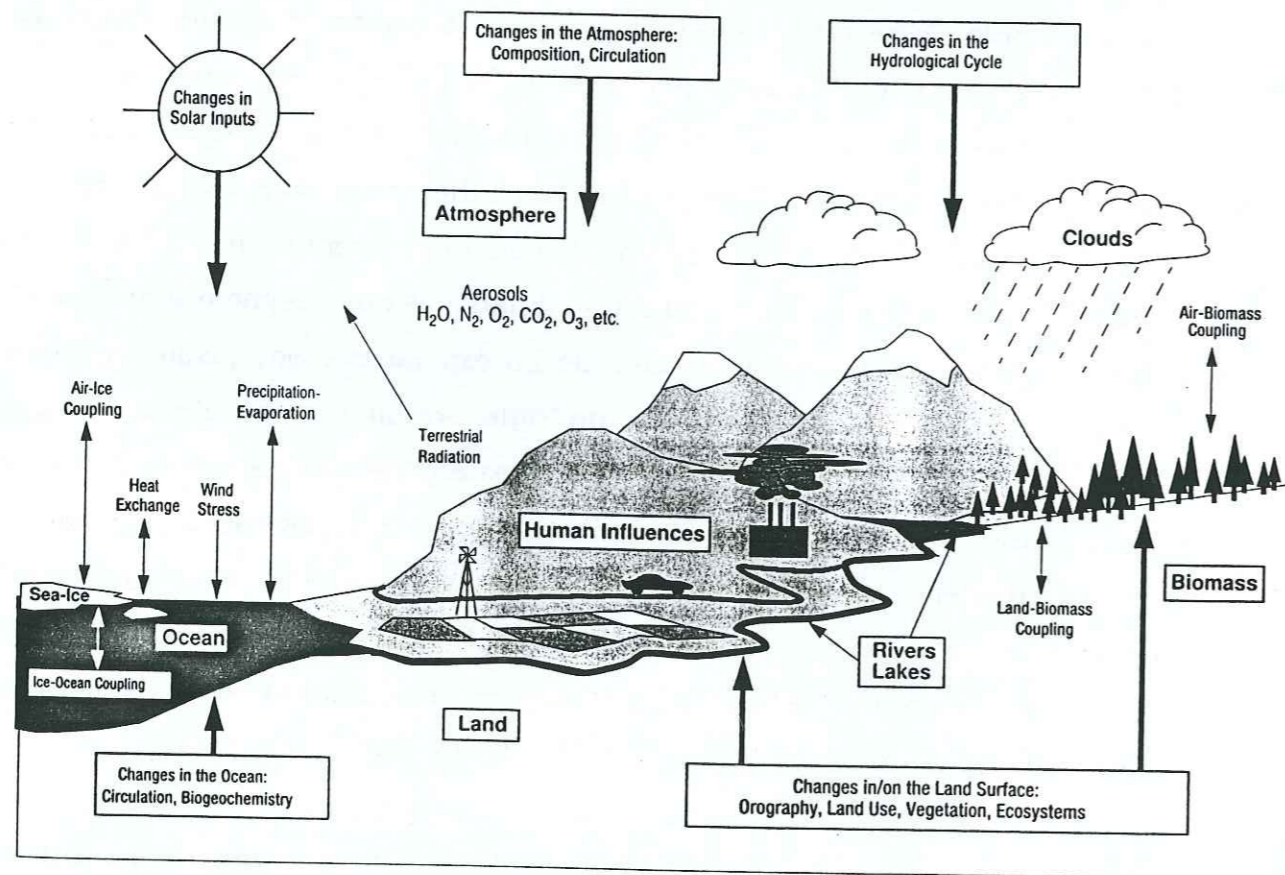


Figure 1 : Schéma des différentes composantes du système climatique global (en gras). Les différents processus et interactions sont indiqués par les flèches fines. Les flèches en gras désignent les éléments susceptibles de modifications d'ordre naturelles ou anthropiques. D'après IPCC, (1995).

En effet, en plus d'aider à la reconstruction des paléoclimats, la mise en corrélation des différents facteurs permet d'aider à la compréhension des mécanismes climatiques et des interactions entre les différentes composantes de ce système complexe (cf. figure 1).

Le cycle de l'eau occupe une place de choix au sein de ce système.

### • Le cycle de l'eau atmosphérique et les fractionnements isotopiques :

La molécule d'eau, sans laquelle aucune vie sur terre ne serait possible, constitue un élément majeur de la machine climatique. Elle intervient sous toutes ses formes (figure 1) :

- solide, pour les calottes de glaces et les glaciers;
- liquide, pour les océans et le cycle hydrologique;
- vapeur, pour les nuages

Son rôle au niveau des transferts de chaleur entre l'océan et l'atmosphère ainsi qu'au niveau du transport de cette énergie *via* le vecteur que constituent les nuages est primordial pour la circulation atmosphérique et océanique. L'effet radiatif de la molécule d'eau est également très important surtout dans le cadre de l'effet de serre.

C'est le cycle de l'eau qui permet de redistribuer l'excès d'énergie radiative issue du soleil, surtout concentré dans les zones tropicales, vers les zones de plus hautes latitudes pour lesquelles le bilan d'énergie est déficitaire (cf. figure 2). Deux processus y contribuent, la circulation océanique et la circulation atmosphérique. Dans le cadre de cette introduction, nous nous limiterons au rôle de la circulation atmosphérique. Les océans tropicaux, dont la température de surface est très élevée, sont soumis à une évaporation intense qui libère de la chaleur (sous forme de chaleur latente) et crée des nuages. Sous l'action des vents, et des jets d'altitude, ces nuages s'éloignent progressivement de la zone tropicale et se dirigent vers les moyennes et hautes latitudes. Au cours de leur cheminement, ils subissent de multiples épisodes de précipitation et de réévaporation, en fonction des conditions de température rencontrées. Ils redistribuent ainsi l'énergie initialement emmagasinée et contribuent à l'équilibre thermique de la planète.



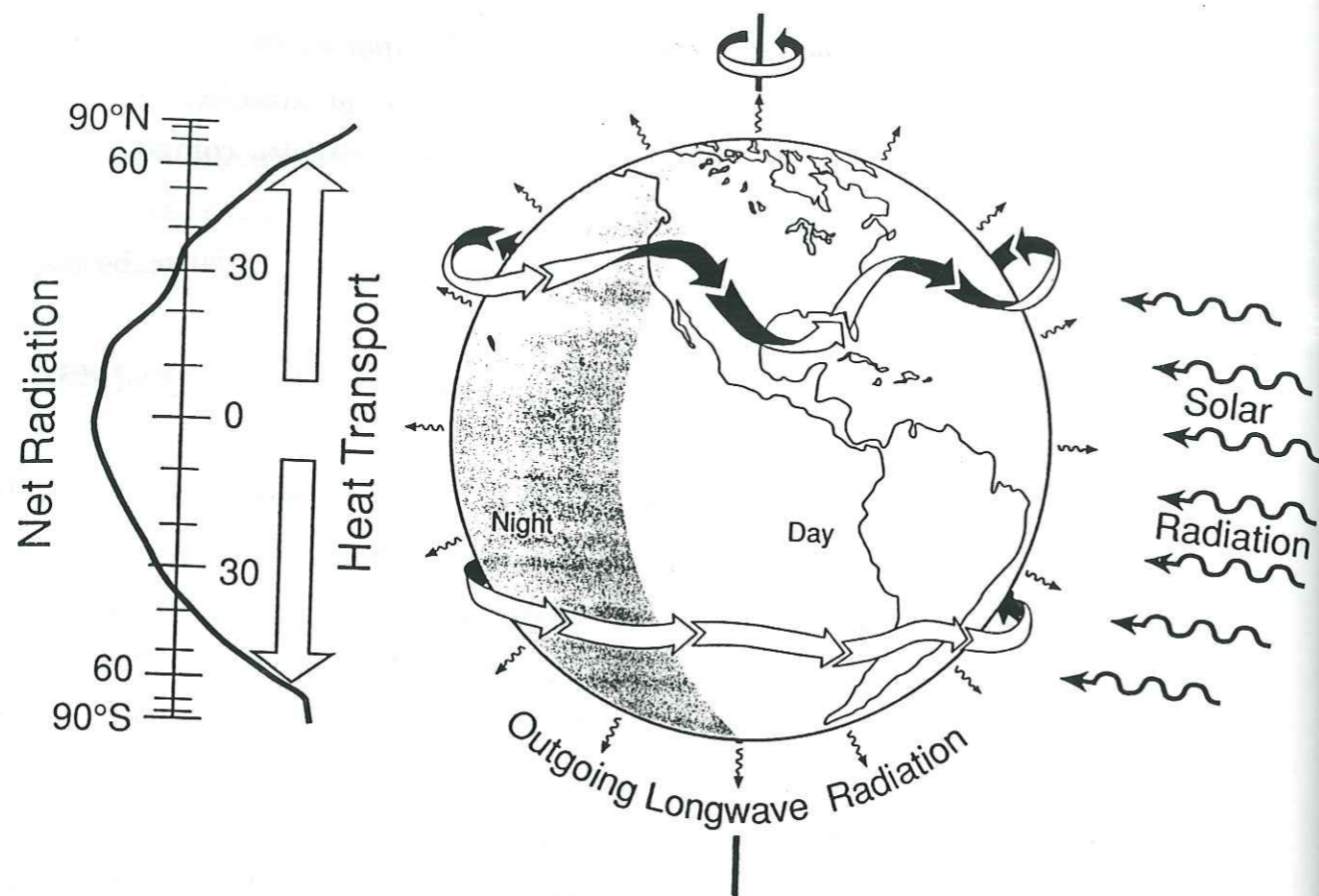


Figure 2 : Schéma représentant la distribution de l'énergie radiative reçue par la terre et de la circulation des courants jets de haute altitude. D'après IPCC, (1995).

Lorsque ces nuages arrivent au dessus des calottes polaires, il neige, et c'est cette neige transformée en glace que nous retrouvons dans les carottes polaires.

La molécule d'eau sous sa forme classique ( $H_2^{16}O$ ) est constituée de deux molécules d'hydrogène et d'une molécule d'oxygène. Toutefois, l'hydrogène comme l'oxygène possèdent à l'état naturel des isotopes stables dont les formes les plus abondantes sont le deutérium (D) et l'oxygène 18 ( $^{18}O$ ). Il en résulte diverses formes isotopiques de la molécule d'eau ( $HDO$ ,  $HD^{18}O$ ,  $H_2^{18}O$  ...). Le comportement chimique de ces diverses molécules « lourdes », tout comme leur réactivité, est identique à celle de la molécule d'eau. Ce n'est cependant pas le cas de leurs propriétés physiques. En particulier, leur pression de vapeur saturante est légèrement plus faible (10% pour  $HDO$  et 1% pour  $H_2^{18}O$ ). Il va donc se produire un fractionnement isotopique à chaque étape de condensation ou d'évaporation tout au long du cycle de l'eau. Ce fractionnement se manifeste par un enrichissement systématique de la phase condensée en isotopes lourds. A ce fractionnement thermodynamique, essentiellement régi par la température (le

coefficient de fractionnement à l'équilibre est une fonction qui décroît quand la température augmente), vient s'ajouter un second fractionnement dit « fractionnement cinétique » qui se produit lors des processus hors équilibre. Cet effet cinétique, attribuable aux faibles diffusivités des molécules isotopiques, a tendance à accentuer encore le phénomène d'enrichissement mentionné précédemment. L'amplitude de l'effet cinétique reste néanmoins marginale par rapport à l'effet thermodynamique.

Au niveau du cycle de l'eau, les teneurs isotopiques des précipitations vont donc aller en décroissant depuis les tropiques jusqu'aux pôles, sous l'effet des évaporations et des condensations successives (cf. figure 3). Les teneurs isotopiques de la neige qui se dépose sur les calottes témoignent donc potentiellement de toute l'histoire subie par la masse d'air, depuis sa formation jusqu'à la déposition finale. De plus, il existe un fort lien entre les teneurs isotopiques et la température du site de précipitation. Lorius et Merlivat, (1977) en Antarctique et Johnsen, et al., (1989) au Groenland ont montré de façon empirique, qu'il existe une relation linéaire entre les teneurs isotopiques de la neige et la température du site de prélèvement. Nous disposons donc d'un outil privilégié pour reconstruire les paléotempératures.

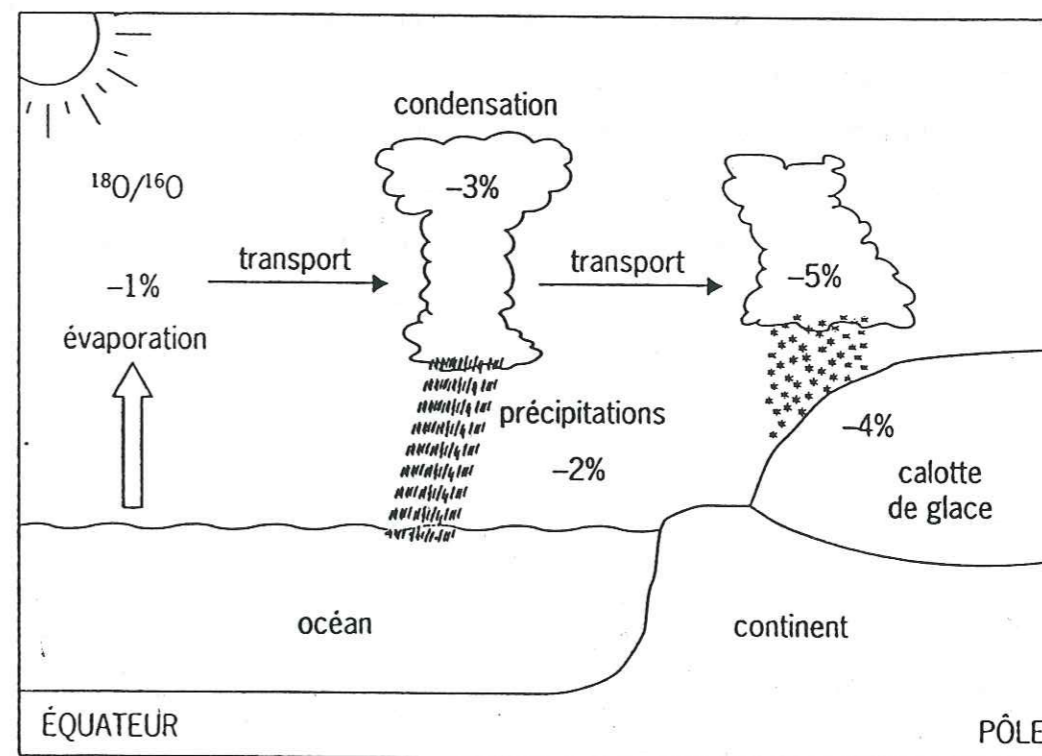


Figure 3 : Cycle de l'eau atmosphérique et fractionnements isotopiques. D'après (Joussaume, 1993).



Toutes ces raisons motivent l'analyse isotopique des glaces polaires et en font un support indispensable pour une meilleure compréhension du climat. Dans la suite de ce mémoire, une large place est faite à l'analyse et à l'interprétation des teneurs isotopiques d'échantillons de neige et de glace issus de l'Antarctique. Nous adopterons la notation classique  $\delta$  pour désigner les teneurs isotopiques. Elle est définie par rapport au SMOW (Standard Mean Ocean Water) selon la convention suivante :

$$\delta (\text{‰}) = [(R - R_{\text{SMOW}}) / R_{\text{SMOW}}] * 1000$$

avec  $R$  (ppm) = Nombre d'atomes d'isotope / Nombre d'atomes de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$   
 et  $R_{\text{SMOW}} = 155.76 (\pm 0.05)$  ppm pour le deutérium  
 $R_{\text{SMOW}} = 2005.2 (\pm 0.45)$  ppm pour  $^{18}\text{O}$ .

#### • Cadre et objectifs de la thèse :

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration Franco-Australienne pour l'étude du climat en Antarctique. Cette collaboration implique en France le LMCE (Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement du CEA à Saclay) et le LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS à Grenoble) et en Australie le Cooperative Research Centre for the Antarctic and southern ocean environment (Antarctic CRC, à Hobart), l'Australian Antarctic Division et l'université de Melbourne.

Deux volets de cette collaboration nous ont plus particulièrement intéressé : l'étude d'échantillons de neige de surface et l'étude de la carotte profonde du site de Dome Summit South. Dans les deux cas, nous nous sommes concentré sur l'interprétation des données isotopiques issues des analyses que nous avons effectuées au laboratoire.

L'étude isotopique des nouveaux échantillons de neige s'inscrit dans la continuité des études précédentes (Petit, et al., 1991 ; Ciais, et al., 1995). Les objectifs sont multiples :

- étude de la fonction de transfert isotope-température (définition d'une incertitude et d'un domaine de validité);

- distribution globale des teneurs isotopiques en Antarctique de l'est (en particulier pour fournir une base de comparaison avec les modèles de circulation générale de l'atmosphère incluant le cycle de l'eau) ;

- étude de paramètre isotopique du second ordre (excès en deutérium,  $d = \delta\text{D} - 8 * \delta^{18}\text{O}$ ) pour tenter de comprendre l'origine des précipitations en liaison avec les zones sources d'évaporation au-dessus des océans.

L'axe central de cette thèse est constitué par l'étude du forage profond du Dome Summit South (DSS). La carotte de glace de DSS est issue d'un forage mis en oeuvre par les Australiens sur le site de Law-Dome (66°46' S, 112°48' E, 1370 m d'altitude). L'intérêt d'un forage profond sur ce site tient à ces deux particularités que sont sa proximité à la côte (moins de 100 km) et son fort taux d'accumulation (0.7 m de glace équivalent par an). Nous porterons un intérêt particulier à l'étude des périodes récentes de l'Holocène (i.e. période couvrant la fin de la dernière glaciation à nos jours) et à la variabilité climatique à court terme. En effet, la résolution temporelle des enregistrements climatiques de DSS est suffisamment fine pour permettre une étude détaillée dans les deux cas. Nous avons étudié deux types d'enregistrements en détail, les enregistrements isotopiques et l'enregistrement de teneur en air. Nous mentionnerons également que dans le cadre de la problématique actuelle du réchauffement de la terre, l'étude de la variabilité à court terme du climat est d'une importance capitale, afin d'isoler la part naturelle de cette variabilité des effets directement liés à l'activité humaine. L'aspect saisonnier et le lien avec l'océan figurent également au rang des objectifs de cette étude.

#### • Organisation de la thèse :

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres distincts. Nous avons volontairement construit chacun de ces chapitres comme une entité propre qui pourra être lue indépendamment des autres. Toutefois, il existe un fort lien entre les différents aspects de l'étude présentée et une lecture linéaire permettra de mieux percevoir le cheminement que nous avons suivi.



Dans le premier chapitre, nous revenons sur la technique expérimentale de la spectrométrie de masse que nous avons utilisée pour acquérir les données isotopiques. Une part importante de ce chapitre est consacrée à l'adaptation et à la mise au point d'un nouveau système d'injection sur l'un des spectromètres à hydrogène. Dans cette partie nous mettrons également l'accent sur la précision et la qualité des données.

Le second chapitre est consacré à l'étude d'échantillons de neige de surface en Antarctique de l'est. Trois sites sont étudiés : le bassin du glacier Lambert, l'axe Dumont d'Urville-Dôme C, et DSS. L'interprétation de cet ensemble de données est principalement axée sur la fonction de transfert isotope-température et l'étude de l'excès en deutérium en liaison avec les résultats de simulations issues d'un modèle isotopique simple. L'aspect saisonnier est également traité pour le site de DSS.

Dans le troisième chapitre, nous abordons l'étude isotopique du forage profond de DSS. Dans une première partie, nous discutons les différents aspects de la datation de ce forage, puis nous présentons et nous discutons les profils isotopiques de DSS, d'abord sur le long terme et ensuite plus en détail pour les 4000 dernières années. La dernière partie de ce chapitre est dévolue à l'analyse spectrale des séries isotopiques. Dans cette partie, nous proposons également un certain nombre d'arguments au niveau des mécanismes climatiques qui permettraient de justifier les résultats obtenus. Dans tout ce chapitre, une place importante est faite à l'étude de l'excès en deutérium.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous traitons un autre aspect du forage de DSS, avec l'étude de la teneur en air des bulles emprisonnées dans la glace. La teneur en air ( $V$ ), qui représente la quantité totale de gaz présente dans un échantillon de masse donnée, constitue en effet un outil potentiel pour reconstruire les variations d'altitude des calottes polaires. Les teneurs isotopiques étant également affectées par ces changements d'altitude, il est intéressant de pouvoir les corriger le cas échéant, pour ne conserver que l'aspect purement climatique du signal. C'est ce qui a motivé cette étude. Après avoir présenté la méthode expérimentale et les tests auxquels nous avons procédé, nous discuterons les résultats obtenus pour DSS, en insistant sur deux aspects, les variations de  $V$  sur le long terme (en particulier au cours de la dernière déglaciation) et les variations saisonnières. Nous présenterons également quelques résultats obtenus dans la glace basale.

Nous concluons ce mémoire en rappelant les principaux résultats de notre travail et en proposant de nouvelles perspectives pour des études futures sur le site du Law-Dome.



## CHAPITRE 1 :

# TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'étude des variations passées du climat s'appuie largement sur les techniques de la géochimie isotopique (Jouzel et Lorius, 1993). En particulier, les reconstructions des températures atmosphériques passées obtenues à partir des glaces polaires ou les variations de températures des océans sont issues de mesures isotopiques effectuées par spectrométrie de masse (analyse du deutérium et/ou de  $^{18}\text{O}$  des échantillons de glace, ou de  $^{18}\text{O}$  dans les coquilles des foraminifères -petits organismes marins-).

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse peut se résumer ainsi : le constituant gazeux à analyser est introduit dans une chambre sous vide poussé, où il est ionisé (dans notre cas par bombardement électronique). Les ions sont ensuite focalisés et accélérés vers une fente de sortie à l'aide d'un champ électrique. La trajectoire des ions est alors déviée vers un ou plusieurs collecteurs (coupes de Faraday), à l'aide d'un champ magnétique. Le rayon de courbure de la trajectoire d'une particule chargée étant proportionnel à son rapport charge/masse (loi de Lorentz), nous pouvons séparer les ions de masse différente et en particulier les isotopes.

Lors d'événements climatiques majeurs tels que le dernier maximum glaciaire, les variations des teneurs isotopiques rencontrées dans les glaces polaires sont de l'ordre de quelques dizaines de pour mille pour l'hydrogène et de quelques unités pour l'oxygène. L'étude de phénomènes de plus faibles amplitudes ainsi que de paramètres du deuxième ordre comme l'excès en deutérium ( $d = \delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$ , Dansgaard, 1964) requiert donc une très grande précision des mesures. Dans ce cadre, l'utilisation des spectromètres de masse fait l'objet d'une grande attention. En particulier, les paramètres expérimentaux sont



ajustés au mieux pour éviter au maximum les perturbations, et pour réduire le plus possible les facteurs de correction. Nous pouvons alors parvenir à des précisions expérimentales de l'ordre de quelques dixièmes de pour mille pour les teneurs en deutérium et de quelques centièmes de pour mille pour les teneurs en  $O^{18}$ .

Dans ce premier chapitre, nous présentons l'essentiel du travail expérimental effectué au cours de cette thèse. Après quelques rappels sur les méthodes et les techniques utilisées, nous mettrons l'accent sur la présentation d'une méthode de mesure originale que nous avons développée en utilisant un nouveau système d'injection automatique pour les spectromètres à hydrogène. Nous exposerons les modifications et les améliorations apportées au système par notre méthode en comparant ses performances et ses résultats au système précédemment utilisé au laboratoire. Dans une dernière partie, nous présenterons brièvement la méthode utilisée pour la mesure des isotopes de l'oxygène et le travail d'intercalibration que nous avons effectué avec nos partenaires australiens de l'Antarctic CRC pour affiner la précision des mesures.

L'ensemble des analyses des teneurs en deutérium présentées dans cette thèse ainsi qu'un certain nombre d'analyses de teneurs en  $^{18}O$  ont été réalisés dans notre laboratoire à l'aide de trois spectromètres de masse. L' $^{18}O$  est analysé à l'aide d'un *Finnigan Mat 252*, tandis que les analyses en deutérium sont effectuées sur deux spectromètres de masse conçus au C.E.A (Commissariat à l'Energie Atomique) puis modifiés au laboratoire dans les années 1960-1970 (*Nief et Botter, 1959 ; Lohez, et al., 1970*). Ces derniers figurent parmi les plus précis au monde.

## 1-I POSITION DU PROBLEME :

### 1-I-1) Technique et méthode couramment utilisées au laboratoire :

#### 1-I-1-a) Rappels :

Au laboratoire, nous possédons deux spectromètres de masse spécialement conçus pour mesurer les isotopes légers de l'hydrogène ( $^1H$  et  $D$ ) (*Nief et Botter,*

1959 ; *Majoube et Nief, 1968*). L'un d'eux possède en outre l'originalité de pouvoir mesurer simultanément les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène sur un échantillon unique, car deux spectromètres sont couplés au même système d'injection (*Hagemann et Lohez, 1976*). La méthode et les techniques choisies lors de la conception de ces appareils leur confèrent plusieurs caractéristiques dont les principales sont les suivantes :

- possibilité d'effectuer des mesures sur de très faibles quantités d'échantillon (40 à 100  $\mu l$ );

- mesure directe des teneurs isotopiques de la glace à partir de l'eau de fusion des échantillons (sans passer par un processus d'équilibration ou de comparaison avec un gaz étalon) ;

- utilisation d'un four à uranium dans la ligne d'injection pour permettre la réduction de l'eau (cas de la mesure de l'hydrogène) et introduction directe de la vapeur d'eau dans la source (cas de la mesure de l'oxygène);

- utilisation d'un système d'injection automatique (*Lohez, et al., 1970*) assurant une bonne reproductibilité des injections, ce qui constitue un facteur déterminant pour obtenir une mesure fiable et précise (cf. paragraphe suivant).

Ces spectromètres de masse permettent la mesure d'une trentaine d'échantillons par jour avec une précision absolue de l'ordre de 0.5 ‰ pour  $\delta D$  et de 0.15 ‰ pour  $\delta^{18}O$  (*Stiévenard, et al., 1994*). Un schéma du dispositif expérimental et une description sommaire des différents éléments du spectromètre hydrogène-oxygène sont présentés dans l'article reproduit en annexe B. Dans la suite de l'étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux spectromètres à hydrogène.

### 1-I-1-b) Incertitudes de mesure - Facteurs de correction :

Les incertitudes de mesure sont liées essentiellement à deux effets :

- la présence des ions  $H_3^+$  qui viennent perturber la mesure du deutérium (comme les ions  $H_3^+$  et  $HD^+$  ont des masses ( $\sim 3$ ) qui diffèrent très peu, la résolution de nos appareils ne permet pas de les séparer, et ils se retrouvent collectés par la même coupe de Faraday) ;



- des effets de mémoire qui sont dus pour l'essentiel à la présence du four à uranium et à des phénomènes d'adsorption sur les parois de la ligne d'introduction.

Pour tenir compte de ces effets, les valeurs mesurées par l'appareil sont corrigées à l'aide de facteurs déterminés lors des procédures de calibration. Par ailleurs, le protocole expérimental utilisé tient compte de ces effets et a été défini de façon à pouvoir les réduire au maximum. C'est par exemple le cas pour l'effet des ions  $H_3^+$ .

- *Correction de l'effet des ions  $H_3^+$  :*

Lors de l'ionisation de l'hydrogène dans la source (i.e. chambre d'ionisation où a lieu le bombardement électronique), des ions  $H_3^+$  sont générés selon la réaction ion-molécule suivante (Lohez, et al., 1970) :



Les ions parasites proviennent des collisions entre les ions  $H_2^+$  et les molécules  $H_2$ . La probabilité pour que la réaction (1) puisse avoir lieu dépend de la pression partielle d'hydrogène. Cette réaction mettant en jeu deux réactifs, la quantité d'ions  $H_3^+$  formée est proportionnelle au carré de cette même pression partielle.

Par ailleurs, les quantités d'ions  $H_2^+$  et  $HD^+$  produites par impact électronique sont directement proportionnelles à la pression partielle d'hydrogène.

C'est pourquoi nous exprimerons le rapport des masses mesurées (masse 3/ masse 2) sous la forme de deux termes : un terme  $HD^+ / H_2^+$  indépendant de la pression et un terme  $H_3^+ / H_2^+$  proportionnel à la pression.

Le rapport mesuré (que nous appellerons rapport mesuré brut,  $R_{\text{brut}}^{\text{mes}}$ ) peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$R_{\text{brut}}^{\text{mes}} = \frac{[HD^+] + [H_3^+]}{[H_2^+]} = \frac{[HD^+] + K[H_2^+]^2}{[H_2^+]} = \frac{[HD^+]}{[H_2^+]} + K[H_2^+] \quad (2)$$

Expérimentalement, la linéarité de l'expression (2) est vérifiée dans la gamme habituelle de pression de travail, et le coefficient K est déterminé comme illustré sur la figure 1-I-1.

La méthode pour tenir compte de ces ions parasites consiste donc à mesurer les rapports isotopiques pour une valeur référence du courant d'ions  $H_2^+$  (valeur de base,  $V_{\text{base}}$ ). Dans ce cas, la contribution des ions  $H_3^+$  au signal de masse 3 est constante et la correction éventuelle à apporter est minimale. Nous exprimerons le rapport isotopique mesuré et corrigé des variations de  $H_3^+$ ,  $R_{\text{cor } H_3^+}^{\text{mes}}$ , par la relation suivante :

$$R_{\text{cor } H_3^+}^{\text{mes}} = R_{\text{Brut}}^{\text{mes}} - K(V_{H_2^+} - V_{\text{base}}) \quad (3)$$

où nous désignons par  $R_{\text{Brut}}^{\text{mes}}$  le rapport mesuré (en ppm), par K le facteur de proportionnalité défini en (2).  $V_{H_2^+}$  constitue la mesure du courant d'ions  $H_2^+$  et  $V_{\text{base}}$  la valeur de base du courant d'ions  $H_2^+$ .

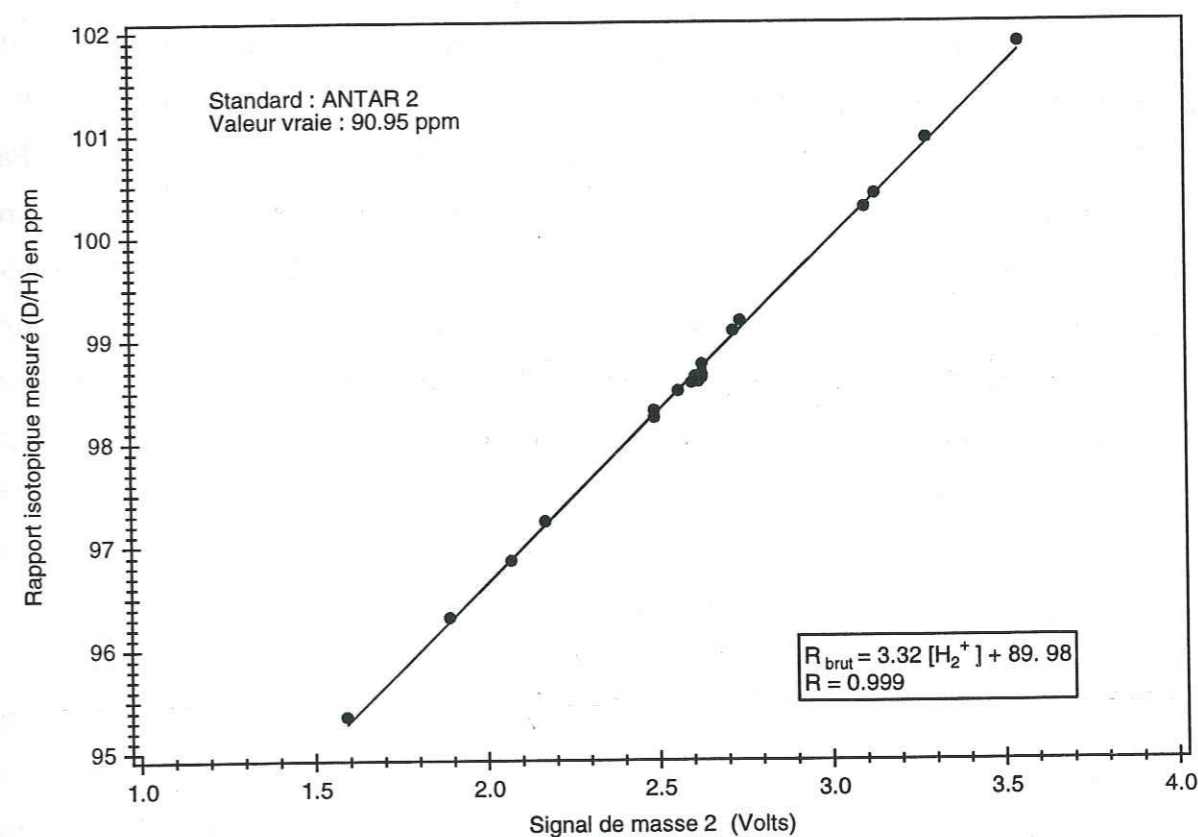


Figure 1-I-1 : Détermination expérimentale du facteur " K " de correction des ions  $H_3^+$ . La variation du signal de masse 2 est obtenue en modulant le volume prélevé et injecté par la micro-seringue.



Au niveau du protocole expérimental, si nous voulons minimiser l'importance du terme correctif dans la formule (3), il nous faut effectuer toutes les mesures dans des conditions identiques. Le volume d'échantillon injecté dans la source doit être constant et le bruit de fond (vide résiduel entre deux injections successives) doit l'être aussi. Ce dernier point est important car aucune correction de bruit de fond n'est effectuée sur la mesure. Il faut donc que le signal résiduel soit faible et constant pour ne pas influencer sur les mesures successives. Pratiquement, la technique mise au point, grâce notamment à l'utilisation d'un automate pour piloter l'ensemble des séquences d'injection et de pompage, permet de travailler dans des conditions reproductibles, mais impose quelques contraintes (maintenance) comme nous le verrons dans le paragraphe 1-I-2.

• Correction des effets mémoires :

L'utilisation d'un four à uranium présente de nombreux avantages (Bigeleisen, et al., 1952). La réduction de l'eau en hydrogène, totale et irréversible à 600° C, s'effectue de façon quasi-instantanée. Par ailleurs, une petite quantité d'uranium (2 à 3 g) permet de traiter un grand nombre d'échantillons (8000 à 10000 injections) alors que d'autres méthodes sont plus contraignantes. Par exemple, l'utilisation du zinc nécessite un traitement individuel des échantillons et un temps de réaction beaucoup plus long (Sudzuki, 1987; Tanweer, et al., 1988), tandis que les méthodes d'équilibration H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (en présence d'un catalyseur), bien que performantes du point de vue de la précision de la mesure, nécessitent une parfaite maîtrise de la température (régulation à quelques dixièmes de degré près) pendant la période de mise à l'équilibre, ce qui est parfois difficile à mettre en oeuvre. La précision et la stabilité des réglages sont également cruciaux (C. Fléhoc, communication personnelle, 1996).

Notre méthode présente cependant un inconvénient. Lors de chaque injection, une petite quantité d'échantillon reste adsorbée ou piégée par la ligne d'introduction et surtout le four à uranium (Stiévenard, et al., 1994). Au cours d'une procédure classique d'analyse, des échantillons de composition isotopique différente sont mesurés successivement, et la mesure d'un échantillon est donc entachée d'une erreur due à la précédente. C'est ce que nous appelons « l'effet mémoire ». Pour évaluer l'importance de cet effet, nous procédons à une calibration de la manière suivante : deux eaux étalons (standards) de composition

isotopique connue, l'une de rapport proche de  $\delta D = 0 \text{ ‰}$  et l'autre de l'ordre de  $\delta D = -450 \text{ ‰}$  sont mesurées alternativement. Nous effectuons 20 injections successives du même standard.

Sur la figure 1-I-2, nous avons choisi comme étalons le SMOW et le SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation), qui sont les deux standards internationaux classiquement utilisés pour les études glaciologiques (IAEA, 1993). Ces deux standards possèdent deux valeurs extrêmes parfaitement définies qui vont nous permettre une évaluation maximale de l'effet mémoire. Lors d'une calibration standard, nous utilisons les étalons du laboratoire dont les compositions isotopiques sont plus proches, mais l'expérience montre que les résultats obtenus dans les deux cas sont similaires. Sur cette figure, nous observons facilement l'effet mémoire sur les premières mesures qui suivent un changement de référence. Il apparaît également clairement que l'effet s'estompe rapidement et que les dernières mesures sont stables et non affectées par l'effet mémoire de l'échantillon précédent. Dans la table I figurent les résultats des mesures obtenues pour cette calibration et une évaluation chiffrée de l'effet mémoire.

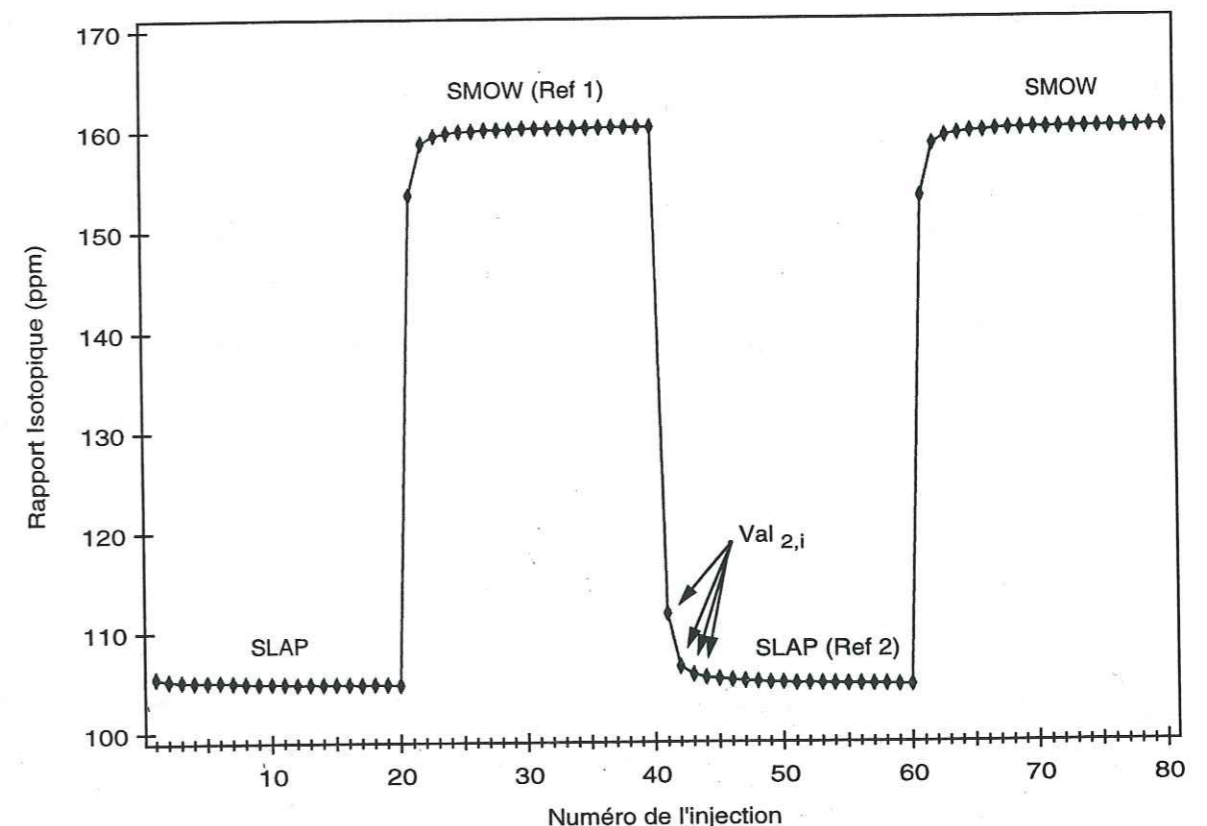


Figure 1-I-2 : Exemple type de calibration effectuée pour le calcul des coefficients mémoires.



Pour calculer les coefficients « mémoires », que nous noterons  $k_i$ , nous utilisons la formule suivante :

$$k_i = \frac{\overline{\text{Ref 2}} - \text{Val}_{2,i}}{\text{Val}_{2,i} - \overline{\text{Ref 1}}} \quad i=1, 20 \quad (4)$$

Dans cette formule, les différents paramètres désignés sont les suivants :

$\overline{\text{Ref 2}}$  = moyenne des cinq dernières mesures de la seconde référence rencontrée (ici SLAP) ;

$\overline{\text{Ref 1}}$  = moyenne des cinq dernières mesures de la première référence rencontrée (ici SMOW) ;

$\text{Val}_{2,i}$  =  $i^{\text{ème}}$  mesure de la référence 2.

Comme le montrent les résultats de la table 1-I-1, l'effet de mémoire est important surtout sur la première (~14-15%) et la seconde mesure (~3-4%). Ensuite cet effet devient de plus en plus faible et nous pouvons considérer qu'il a disparu à la quinzième injection ( $k_i < 0.1\%$ ). Ceci justifie l'utilisation des cinq dernières mesures dans le calcul de la valeur moyenne du standard utilisé en (4).

Dans le cadre d'une procédure classique d'analyse, nous procédons à une séquence de pompage de la ligne entre chaque injection. Pour chaque échantillon, quatre injections sont effectuées successivement, puis corrigées de la mémoire ( $R_{\text{cor mem}}^{\text{mes}}$ ) à l'aide des coefficients déterminés par l'équation (4) selon la relation suivante :

$$R_{\text{cor mem}}^{\text{mes}} = R_{\text{cor H}_3^+}^{\text{mes}} + (R_{\text{cor H}_3^+}^{\text{mes}} - R_{\text{cor H}_3^+}^{\text{mes}}) K_i \quad (5)$$

où  $R_{\text{cor H}_3^+}^{\text{mes}}$ ,  $R_{\text{cor H}_3^+}^{\text{mes}}$  et  $K_i$  désignent respectivement le rapport isotopique de l'échantillon mesuré [équation (3)], le rapport isotopique mesuré de l'échantillon précédant la mesure en cours et la moyenne individuelle des  $k_i$  obtenus lors de la calibration ( $i=1,4$ ).

Les valeurs corrigées selon l'équation (5) figurent dans la table 1-I-1. Dans la colonne « écart », nous avons calculé la différence relative entre les valeurs corrigées selon (6) et les valeurs non corrigées. La diminution de cet écart montre la disparition de l'effet mémoire. Si nous comparons les valeurs corrigées selon (6) avec les cinq dernières mesures non corrigées de la colonne « mesure » (mais dont l'effet mémoire est négligeable), il y a bon accord, ce qui atteste de la validité de notre correction.

Les deux dernières mesures (injections 3 et 4) sont moins affectées par les effets mémoires. Par convention, c'est donc ce couple qui est utilisé pour le calcul final de la teneur isotopique de l'échantillon mesuré. Toutefois, un test de rejet permet de s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil et, en particulier, de s'affranchir des problèmes ponctuels d'instabilité qui surviennent parfois lors des séquences de mesure. Si l'écart entre les mesures des injections 3 et 4 dépasse 0.15 ppm, alors le couple retenu pour le calcul final sera choisi parmi le meilleur des couples (2,3) et (2,4) (i.e. celui pour lequel l'écart est le plus petit et en tout état de cause inférieur à 0.15). Si aucun des deux couples cités ne satisfait au critère précédent, par défaut nous conserverons la convention du couple (3,4).

• Une dernière correction : la pente du spectromètre :

Pour obtenir le rapport isotopique final, une dernière correction est nécessaire. Cette correction est intrinsèque au spectromètre et est due au fait que l'appareil ne fournit jamais une mesure absolue du rapport isotopique. Il y a donc un léger décalage entre la valeur mesurée d'un échantillon et sa valeur vraie. Pour réduire l'importance de cet effet, nous utilisons des échantillons standards (dont la composition est bien connue et proche de celle supposée des échantillons) que nous intercalons de façon régulière entre les échantillons à mesurer et qui servent de référence dans le calcul final (une référence tous les cinq échantillons).

Pour recalibrer les mesures, nous utilisons la même procédure que pour la détermination des coefficients mémoires. Connaissant les valeurs vraies des standards, nous établissons la relation entre les valeurs mesurées et les valeurs vraies. Expérimentalement, nous obtenons une relation linéaire (figure 1-I-3) dont la pente ( $p$ ) constitue le facteur correctif :

$$p = \frac{\text{Valeur vraie Ref 1} - \text{Valeur vraie Ref 2}}{\text{Valeur mesurée Ref 1} - \text{Valeur mesurée Ref 2}} \quad (6)$$

Dans l'équation (6), le terme Valeur vraie Ref  $i$  désigne la valeur connue ou vraie du standard  $i$  (en ppm), et la quantité  $\overline{\text{Valeur mesurée Ref } i}$  est égale à la moyenne (en ppm) des 2 valeurs  $\overline{\text{Ref } i}$  mesurées pour chaque standard  $i$  (cf. équation 4).

Sur la figure 1-I-3, nous avons fait figurer plusieurs standards pour illustrer le caractère linéaire qui existe entre les valeurs vraies et les valeurs mesurées.



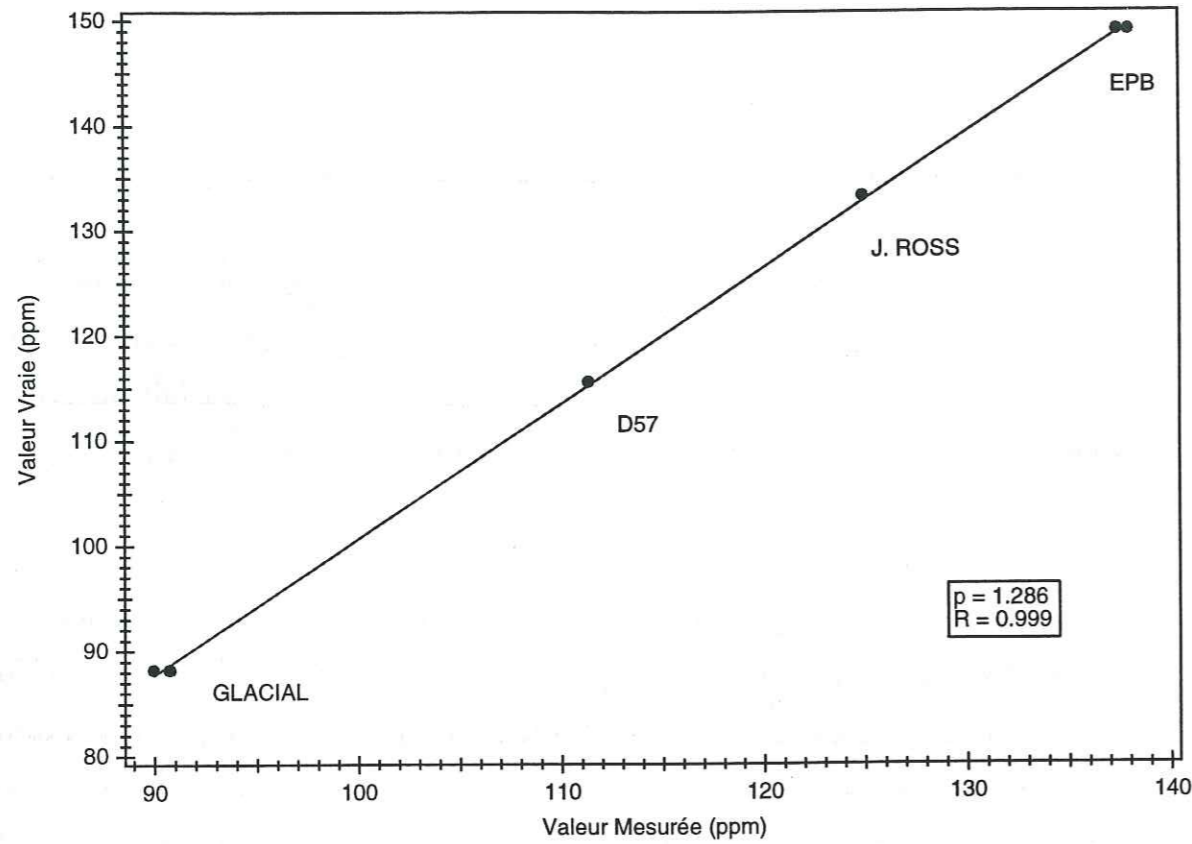


Figure 1-I-3 : Détermination de la pente du spectromètre à l'aide de standards du laboratoire.

Lors des calibrations classiques, nous utilisons uniquement deux standards dont le choix (valeurs extrêmes) suffit à une bonne évaluation de la pente.

La valeur finale de l'échantillon est donnée par la formule (7) qui tient compte d'une éventuelle dérive de l'appareil par l'intermédiaire du terme  $R_{\text{cor mem ref}}^{\text{mes}}$ , lequel correspond à la moyenne des deux références qui encadrent une série d'échantillons. La valeur finale en ppm de l'échantillon est donnée par la formule suivante :

$$R_{\text{ech}}^{\text{vrai}} = p (R_{\text{cor mem ech}}^{\text{mes}} - R_{\text{cor mem ref}}^{\text{mes}}) + R_{\text{ref}}^{\text{vrai}} \quad (7)$$

où nous désignerons le rapport isotopique vrai de l'échantillon et de la référence (en ppm) par  $R_{\text{ech}}^{\text{vrai}}$  et par  $R_{\text{ref}}^{\text{vrai}}$ , tandis que  $R_{\text{cor mem ech}}^{\text{mes}}$  constitue la mesure de l'échantillon donnée par (5) et  $p$  le facteur défini en (6).

Standard	Injection	$R_{\text{corH3+}}$	ki (%)	$R_{\text{cor mem}}$	Ecart	Standard	Injection	$R_{\text{corH3+}}$	ki (%)	$R_{\text{cor mem}}$	Ecart
REFERENCE 1 SLAP	1	105.49				REFERENCE 3 SLAP	1	111.74	14.56	104.89	-6.85
	2	105.23					2	106.48	3.35	104.81	-1.67
	3	105.13					3	105.69	1.86	104.80	-0.89
	4	105.07					4	105.40	1.32	104.77	-0.63
	5	105.06					5	105.26	1.06	104.80	-0.46
	6	105.06					6	105.13	0.82	104.74	-0.39
	7	105.02					7	105.03	0.64	104.76	-0.27
	8	104.91					8	104.97	0.53	104.75	-0.22
	9	104.88					9	104.90	0.40	104.72	-0.18
	10	104.89					10	104.88	0.37	104.75	-0.13
	11	104.84					11	104.79	0.21	104.68	-0.11
	12	104.81					12	104.83	0.28	104.72	-0.11
	13	104.83					13	104.77	0.17	104.69	-0.08
	14	104.81					14	104.75	0.13	104.68	-0.07
	15	104.81					15	104.73	0.10	104.68	-0.05
	16	104.78					16	104.74	0.12	104.70	-0.04
	17	104.76					17	104.67	-0.01	104.66	-0.01
	18	104.80					18	104.69	0.03	104.68	-0.01
	19	104.78					19	104.64	-0.06	104.67	0.03
	20	104.73					20	104.64	-0.06	104.67	0.03
REFERENCE 2 SMOW	1	153.55	13.76	160.44	6.89	REFERENCE 4 SMOW	1	153.32	14.02	160.19	6.87
	2	158.71	2.88	160.38	1.67		2	158.49	3.07	160.16	1.67
	3	159.46	1.47	160.35	0.89		3	159.29	1.56	160.18	0.89
	4	159.70	1.03	160.33	0.63		4	159.53	1.11	160.16	0.63
	5	159.87	0.72	160.33	0.46		5	159.74	0.73	160.20	0.46
	6	159.93	0.61	160.32	0.39		6	159.76	0.69	160.15	0.39
	7	160.05	0.39	160.32	0.27		7	159.90	0.43	160.17	0.27
	8	160.05	0.39	160.27	0.22		8	159.98	0.29	160.20	0.22
	9	160.10	0.30	160.28	0.18		9	159.98	0.29	160.16	0.18
	10	160.19	0.13	160.32	0.13		10	160.04	0.18	160.17	0.13
	11	160.16	0.19	160.27	0.11		11	160.03	0.20	160.14	0.11
	12	160.19	0.13	160.30	0.11		12	160.04	0.18	160.15	0.11
	13	160.21	0.10	160.29	0.08		13	160.06	0.14	160.14	0.08
	14	160.19	0.13	160.26	0.07		14	160.07	0.13	160.14	0.07
	15	160.22	0.08	160.27	0.05		15	160.09	0.09	160.14	0.05
	16	160.24	0.04	160.28	0.04		16	160.12	0.04	160.16	0.04
	17	160.27	-0.01	160.28	0.01		17	160.10	0.07	160.11	0.01
	18	160.25	0.03	160.26	0.01		18	160.13	0.02	160.14	0.01
	19	160.27	-0.01	160.24	-0.03		19	160.18	-0.07	160.15	-0.03
	20	160.29	-0.05	160.26	-0.03		20	160.17	-0.05	160.14	-0.03

Table 1-I-1 : Résultats des mesures (en ppm) et facteurs de correction pour une calibration type du spectromètre de masse.



Enfin, la valeur vraie de l'échantillon (7) est exprimée en unité  $\delta$  (‰) par rapport au V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) selon la convention que nous avons rappelée dans l'introduction.

### 1-I-1-c) Validation de la mesure :

L'ensemble du protocole expérimental et du traitement des données qui vient d'être exposé confère à notre système une bonne fiabilité et assure la bonne qualité de la mesure. Cependant, pour affiner encore sa précision et pour s'assurer de sa validité, deux autres critères sont utilisés.

Lors d'une série de mesures en routine, chaque échantillon est mesuré systématiquement deux fois à environ huit heures d'intervalle (deux séries de quatre injections). Le protocole expérimental nous laisse également la liberté de réaliser une troisième série d'analyses (ou tour) consécutive si besoin est. Pour le calcul final, nous disposons donc de deux ou trois mesures indépendantes, issues des deux ou trois tours de mesures. En conséquence, nous pouvons appliquer un test statistique à ces valeurs et ainsi imposer une incertitude de mesure. Le test retenu ici est une loi de type  $\chi_{n-1}^2$  à  $n$  degrés de liberté. Cette loi peut s'exprimer en fonction du nombre de degrés de liberté,  $n$ , de la variance  $S$ , et de l'écart-type  $\sigma$  selon la formule suivante :

$$\chi_{n-1}^2 = \frac{n S^2}{\sigma^2} \quad (8)$$

Dans (8), nous pouvons exprimer la variance en fonction des écarts entre les différentes mesures  $x_i$  et  $x_j$  de chaque événement indépendant :

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - x_j)^2}{(n-1)n} \quad (9)$$

A partir de (8) et (9), nous pouvons établir une relation liant l'écart entre les 2 ou 3 tours de mesure et la valeur du  $\chi_{n-1}^2$  correspondante qui est donnée par les tables de probabilité pour différents intervalles de confiance. La valeur de  $\sigma$  est fixée à 0.5 (ce qui correspond à l'écart-type moyen obtenu pour un nombre

conséquent de mesures d'un échantillon ou d'un standard unique). En fonction de ces deux paramètres, nous pouvons imposer un seuil à l'écart entre les deux ou trois tours, seuil au-delà duquel les deux ou trois mesures ne sont pas cohérentes et donc rejetées. Dans la pratique, ce seuil a été fixé à 1.10 ‰ pour deux tours et 1.84 ‰ pour trois tours. Dans les deux cas, cela assure une précision minimale de 0.5 ‰ à notre mesure, avec un seuil de confiance meilleur que 97 %. A la fin d'une séquence classique de mesure, nous calculons l'écart entre les deux tours et nous comparons la valeur ainsi obtenue au seuil de 1.10 ‰. Si la valeur calculée est inférieure à ce critère, la mesure finale sera prise comme étant égale à la moyenne des deux tours et sera validée. Dans le cas contraire, la mesure est rejetée et l'échantillon est remesuré.

Un second diagnostic permet de valider la mesure. Pour chaque séquence, nous analysons un échantillon que nous appelons « piège » et dont la composition connue est en général assez éloignée des valeurs des références et des échantillons (de l'ordre de 200 ‰). Si la valeur de ce « piège » est cohérente avec sa valeur vraie (à  $\pm 1$  ‰), les résultats sont valides (cela signifie que l'appareil réagit bien même dans un cas extrême et que les paramètres de correction sont bons). Si ce n'est pas le cas, une nouvelle calibration de l'appareil est effectuée et les données sont retraitées avec les nouveaux paramètres de correction ainsi obtenus. C'est la cas, par exemple, lorsque le four à uranium vieillit et se transforme en poudre. Il est alors nécessaire de faire des calibrations régulièrement pour réajuster tous les paramètres de correction.

La présence du piège et la comparaison des résultats des mesures des deux tours nous permettent donc de valider les résultats avec une grande confiance et leur confèrent une bonne précision, inférieure ou égale à 0.5 ‰. Cette précision repose également sur la qualité et l'incertitude de la mesure des eaux étalons que nous utilisons. Les standards que nous avons utilisés dans notre étude sont nouveaux et ont été fabriqués au laboratoire en mélangeant des eaux de compositions différentes. Ces étalons couvrent l'ensemble de la gamme d'échantillons pouvant être mesurés au laboratoire. Nous avons donc élaboré un protocole de calibration de ces standards et procédé à leur calibration.



### 1-I-2) Difficultés et inconvénients de la méthode :

Les inconvénients de la méthode précédemment décrite sont liés principalement au système d'injection automatique utilisé.

Nous avons vu que le principe de la mesure repose sur la bonne reproductibilité de la quantité d'échantillon introduite dans la source de l'appareil, à cause du rôle parasite des ions  $H_3^+$ . L'injection est réalisée automatiquement au moyen d'un système mécanique et d'une micro-seringue. Ce dispositif permet d'obtenir des résultats satisfaisants, toutefois il présente plusieurs inconvénients.

Pour assurer une parfaite étanchéité et éviter toute contamination de l'échantillon par l'air ambiant, le piston de la micro-seringue doit être graissé, ce qui limite la durée de vie de la seringue et nécessite des interventions fréquentes de maintenance et de nettoyage. Par ailleurs, malgré l'attention particulière apportée à ces seringues, il arrive que des instabilités se produisent lors de l'injection. Si elles restent faibles et sporadiques, nous parvenons à corriger correctement la mesure avec (3), mais si l'amplitude des instabilités augmente de façon importante, la correction n'est plus suffisante et les mesures sont directement affectées. La reproductibilité des injections obtenue avec ce système est de l'ordre de 2-3 % avec un écart-type de 3% également, mais des variations de plus grande amplitude se produisent aussi de manière aléatoire, perturbant parfois une séquence de mesure complète. La seule solution est alors de procéder à un changement de seringue.

Nous avons donc un problème de fiabilité et de maintenance du système à plus ou moins court terme qui impose une « immobilisation » régulière de l'appareil. Un autre inconvénient de ce système d'injection est lié au nombre restreint d'échantillons (30 au maximum) que nous pouvons mesurer quotidiennement. Or la nécessité d'affiner de plus en plus les études menées sur les forages polaires et le nombre important de projets en cours entraînent un besoin sans cesse croissant de mesures (un forage peut représenter à lui seul plusieurs milliers de mesures).

Enfin, l'utilisation de robinets à graisse dans la ligne d'introduction demande un nettoyage quotidien pour assurer le maintien d'un bon vide au sein du système.

Pour faire face à tous ces inconvénients, et en particulier pour essayer de s'affranchir du problème crucial de l'instabilité liée au mode d'injection, nous avons testé et adapté un nouvel automate pour la mesure isotopique.

## 1-II MISE AU POINT ET VALIDATION D'UNE NOUVELLE METHODE D'INJECTION :

Compte-tenu des inconvénients de l'ancien système, le choix du nouvel injecteur a été motivé par son aptitude à produire des injections très reproductibles (point primordial) et sa capacité à traiter un grand nombre d'échantillons. L'appareil retenu est un automate commercialisé par la société *Gilson*, utilisé de façon courante en chromatographie liquide (HPLC). Ses spécificités techniques lui permettent une reproductibilité des injections à mieux que 1% près et le traitement d'un grand nombre d'échantillons successifs (jusqu'à 300 échantillons). D'autre part des tests de couplage de cet automate avec un spectromètre de masse, effectués par nos collègues américains du *Stable Isotope Laboratory* (INSTAAR) de Boulder, semblaient très prometteurs.

### 1-II-1) Principe de fonctionnement de l'automate Gilson :

La figure 1-II-1 présente un schéma de l'injecteur *Gilson* qui est constitué de deux modules : le diluteur et l'automate lui-même.

Le diluteur est utilisé pour contrôler les mouvements du liquide entre les différents éléments du système.

Grâce au bras de l'automate qui est mobile selon trois directions dans l'espace, nous avons toute liberté de choisir l'enchaînement des séquences de prélèvement. Lorsque la séquence est programmée, le bras vient se positionner au-dessus de l'échantillon sélectionné et l'aiguille prélève la quantité voulue d'échantillon. Ce système est donc de ce point de vue plus souple que le précédent.

La vanne d'injection est l'élément clé qui assure la reproductibilité de l'injection. Il s'agit d'une vanne rotative à deux positions et six voies. Une boucle calibrée (tube capillaire) est positionnée entre deux des six voies (figure 1-II-2).



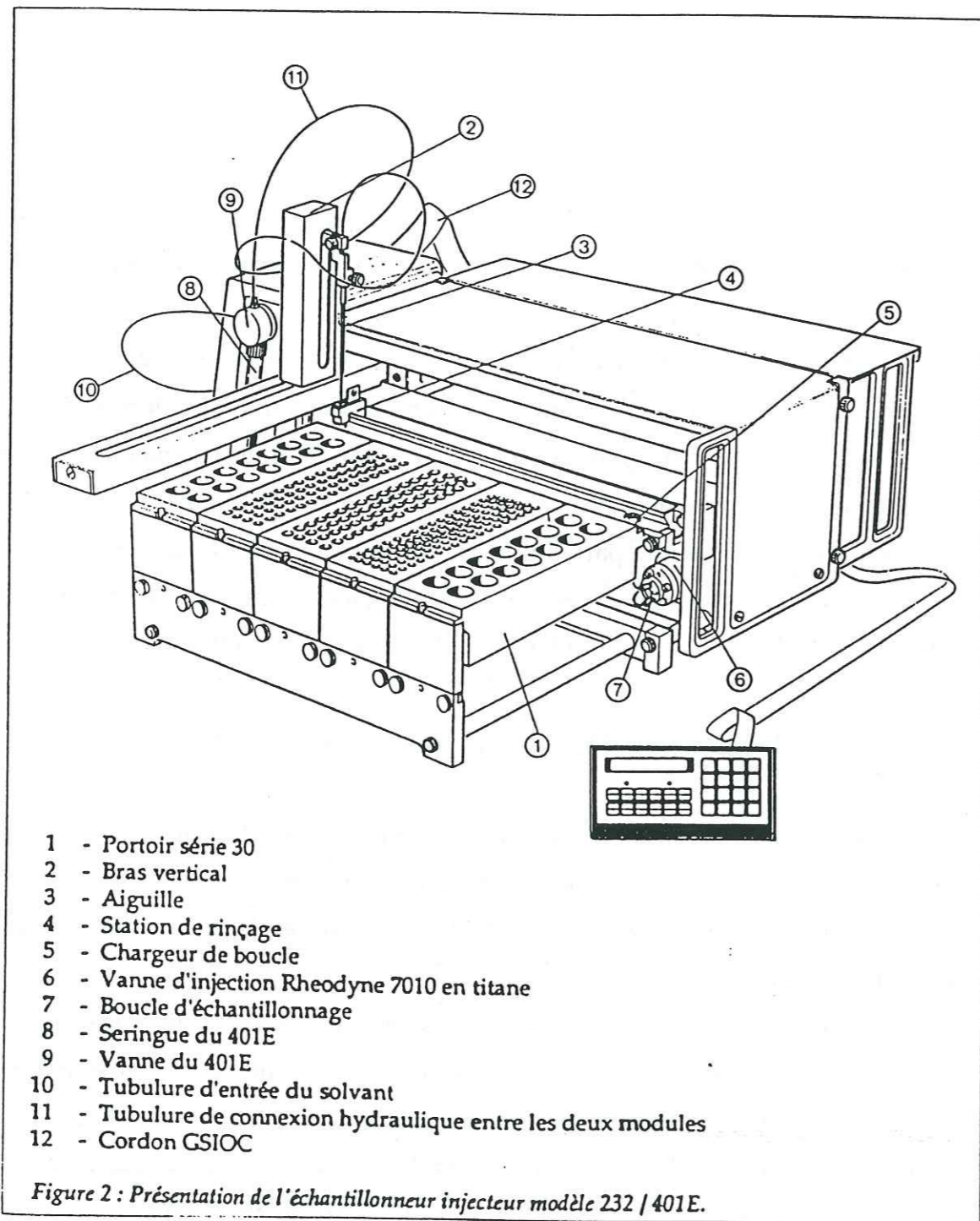


Figure 1-II-1 : Schéma de l'injecteur Gilson

Les deux positions de la vanne permettent le remplissage de la boucle (l'aiguille préalablement positionnée dans le puits d'injection remplit la boucle calibrée avec l'échantillon) ou l'injection de l'échantillon dans la première chambre d'expansion du spectromètre. La figure 1-II-2 montre la vanne et le parcours de l'échantillon dans chacune des deux positions.

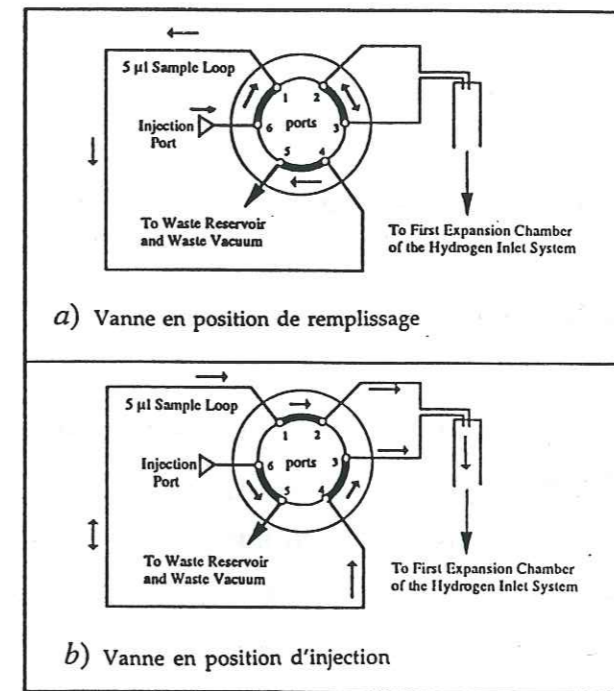


Figure 1-II-2 : Détail de la vanne et de la boucle calibrée utilisées pour l'injection dans la ligne du spectromètre. Les lignes en gras indiquent un passage entre les voies de la vanne. En a) la vanne est en position de remplissage de la boucle et en b) elle est en position d'injection (les flèches indiquent le sens de remplissage et le chemin suivi par l'échantillon). Simultanément à l'injection, le résidu d'échantillon dans la boucle et le trop plein sont pompés par la voie 5 pendant quelques secondes (d'après Vaughn, et al., (1997)).

La quantité d'échantillon prélevée est environ cinq fois supérieure au volume de la boucle calibrée, de sorte que l'excès d'échantillon sert à rincer la boucle. Il est ensuite évacué vers le trop plein de la ligne. Les effets mémoires éventuellement liés à la boucle sont donc sensiblement atténués.

Seul le volume d'échantillon de la boucle est ensuite introduit vers le spectromètre.



### 1-II-2) Adaptation et mise au point du nouveau système :

Nous avons mis à profit l'installation du nouvel injecteur et les modifications nécessaires sur la ligne d'introduction pour faciliter et réduire au maximum la maintenance de l'appareil. Ainsi des vannes pneumatiques gérées directement par l'automate, et des systèmes « rotulex » avec joints toriques sont-ils venus remplacer tous les anciens robinets et rodages à graisse.

L'adaptation de l'injecteur Gilson sur notre spectromètre a nécessité de nombreux tests, et divers problèmes qu'il nous a fallu résoudre sont apparus au cours de la mise au point. Deux types de problèmes ont été rencontrés :

- problèmes liés au nouvel injecteur
- problème d'instabilité des mesures

Les problèmes liés au nouvel injecteur proviennent du fait que l'automate HPLC que nous utilisons n'est pas à l'origine conçu pour travailler sous vide comme nous le faisons ici, mais plutôt en surpression. Il a donc fallu adapter les réglages de la vanne d'injection (serrage et planéité des surfaces en contact) et tester divers systèmes de connexion pour s'affranchir de tout problème de fuite. L'utilisation de deux petits tubes métalliques soudés à un raccord à joint torique de 1/2 " nous a permis d'obtenir une étanchéité excellente.

Un autre inconvénient lié au nouveau système est la pression importante qui règne dans la source du spectromètre lors d'une mesure, à cause de la taille limitée de la boucle calibrée (5 µl). Cette pression est 2.5 fois plus importante qu'avec l'ancien système. Pour éviter une usure trop rapide de l'uranium du four et permettre une mesure dans des conditions de pression normale (plus la pression est forte et plus la sensibilité de l'appareil diminue), nous avons dans un premier temps modifié le volume de la première chambre d'expansion du gaz. Cette méthode a donné de très bons résultats. Par la suite, l'utilisation d'une vanne quatre voies a permis de travailler avec des boucles internes de 2 µl de façon tout aussi satisfaisante.

Une fois ces problèmes « techniques » réglés, nous avons pu effectuer les premiers tests de mesures. L'objectif majeur à ce stade a été de parvenir à obtenir la même précision qu'avec l'ancienne méthode. En effet, dès les premiers tests, des instabilités se sont manifestées de façon aléatoire mais suffisamment fréquente pour altérer les mesures et empêcher d'obtenir la précision requise. Le

problème a été circonscrit en adaptant les séquences de mesure (temps de pompage notamment) et en ajoutant un deuxième bloc de pompage indépendant pour l'automate lui même.

La durée et l'enchaînement des séquences de mesure et de pompage sont apparus comme les points sensibles pour obtenir des mesures fiables et précises. Le nettoyage hebdomadaire et les réglages de la vanne Rhéodyne sont également des points cruciaux pour un bon fonctionnement de l'appareil (Vaughn, et al., 1997)

La mise au point terminée, nous avons pu passer à la phase de validation de la méthode.

### 1-II-3) Etude comparative des deux modes d'injection: validation de la nouvelle méthode.

La validation de la méthode s'est faite en deux temps ; tout d'abord, nous avons cherché à vérifier la reproductibilité et la fiabilité des injections sur le long terme, puis nous avons testé et évalué la précision de notre méthode.

#### 1-II-3-a) Reproductibilité :

Comme nous l'avons déjà souligné, une bonne reproductibilité des injections est essentielle pour obtenir des mesures précises, et c'est également le point faible de l'ancien système.

Sur la figure 1-II-3, nous avons illustré les résultats de reproductibilité pour 320 injections consécutives et pour chacune des deux méthodes. Dans cet exemple nous avons délibérément choisi une séquence de mesure parfaite (100 % de bons résultats dans les deux cas). Il apparaît ici clairement que la nouvelle méthode est beaucoup plus précise et surtout beaucoup plus fiable que l'ancienne (pas de gros artefacts dans le cas de la méthode HPLC avec au pire des variations de l'ordre de quelques centièmes de volts, alors que le système mécanique montre des instabilités constantes et pouvant atteindre plus de 0.5 V).

Sur cette exemple, l'écart-type des 320 mesures est de 8 % dans le cas du système mécanique et de 0.8 % dans l'autre cas. Si nous définissons la reproductibilité d'une méthode comme le rapport de l'écart-type sur la moyenne de toutes les injections, nous obtenons une reproductibilité de l'ordre de 2.6 % et



0.2 % pour l'ancienne et la nouvelle méthode respectivement, soit un gain d'un facteur dix. La validité de notre méthode est donc acquise sur ce point. De plus, la correction des ions  $H_3^+$  est dans ces conditions quasi négligeable.

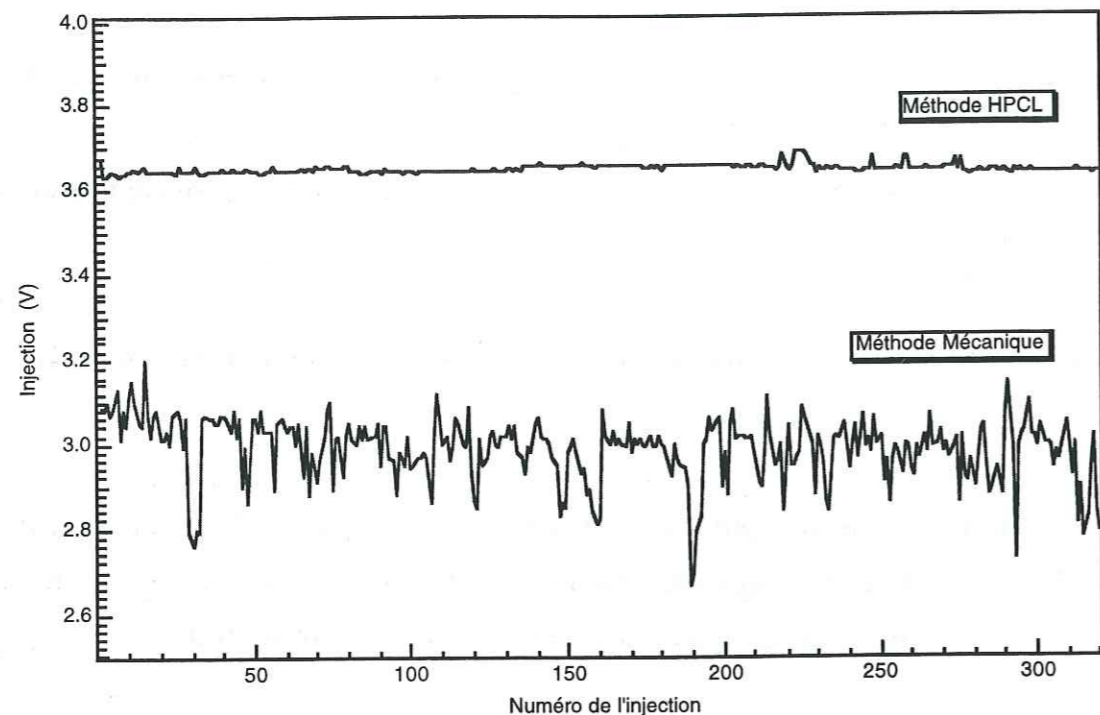


Figure 1-II-3 : Comparaison de la reproductibilité des injections pour les deux méthodes.

### 1-II-3-b) Précision et fiabilité des résultats :

Pour évaluer la précision et la fiabilité de notre méthode, nous procédons dans un premier temps par comparaison avec l'ancienne méthode qui nous sert de référence et dont la précision est acquise. Nous comparons tout d'abord l'écart entre les mesures des deux tours d'un échantillon pour une séquence donnée (nous avons choisi ici volontairement des séquences parfaites -100% de réussite-). Ceci constitue un critère permettant d'évaluer à la fois la précision et la reproductibilité de la mesure. Ensuite, nous estimons le rendement des deux méthodes et leur fiabilité à long terme.

A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 1-II-4 les résultats obtenus pour deux séquences de mesure, respectivement 2011 et G27 pour l'ancienne et la nouvelle méthode.

PLATEAU	SITE	ECHANT	MOYENNE	TOUR1	TOUR2	ECART	STAT	POS	PLATEAU	SITE	ECHANT	MOYENNE	TOUR1	TOUR2	ECART	STAT	POS
2011	VOSTOK	183906	-423.75	-424.10	-423.39	0.71	OK	3	G27	DSS	281-2	-176.80	-175.69	-176.92	0.23	OK	3
2011	VOSTOK	183907	-428.17	-428.38	-427.96	0.42	OK	4	G27	DSS	281-1	-178.49	-178.56	-178.42	0.14	OK	4
2011	VOSTOK	183908	-429.69	-430.01	-429.36	0.65	OK	5	G27	DSS	280-2	-170.37	-170.55	-170.18	0.37	OK	5
2011	VOSTOK	183909	-434.10	-434.32	-433.87	0.45	OK	6	G27	DSS	280-1	-172.63	-172.59	-172.67	0.08	OK	6
2011	VOSTOK	183910	-422.54	-422.74	-422.34	0.40	OK	7	G27	DSS	279-2	-170.24	-170.42	-170.07	0.35	OK	7
2011	VOSTOK	184001	-430.95	-430.90	-431.01	0.12	OK	9	G27	DSS	279-1	-177.49	-177.58	-177.39	0.18	OK	9
2011	VOSTOK	184002	-413.50	-413.14	-413.85	0.72	OK	10	G27	DSS	278-2	-180.63	-180.59	-180.67	0.08	OK	10
2011	VOSTOK	184003	-416.88	-416.81	-416.95	0.14	OK	11	G27	DSS	278-1	-178.67	-178.64	-178.70	0.06	OK	11
2011	VOSTOK	184004	-410.51	-410.48	-410.54	0.05	OK	12	G27	DSS	277-2	-169.59	-169.47	-169.29	0.26	OK	12
2011	VOSTOK	184005	-405.41	-405.34	-405.47	0.14	OK	13	G27	DSS	277-1	-172.06	-172.17	-171.94	0.22	OK	13
2011	VOSTOK	184006	-412.70	-412.72	-412.68	0.04	OK	15	G27	DSS	276-2	-167.55	-167.50	-167.61	0.11	OK	15
2011	VOSTOK	184007	-415.10	-415.00	-415.19	0.19	OK	16	G27	DSS	276-1	-182.25	-182.21	-182.30	0.09	OK	16
2011	VOSTOK	184008	-421.60	-421.70	-421.51	0.19	OK	17	G27	DSS	275-2	-182.31	-182.13	-182.47	0.37	OK	17
2011	VOSTOK	184009	-423.11	-423.07	-423.15	0.08	OK	18	G27	DSS	275-1	-175.81	-175.96	-175.66	0.30	OK	18
2011	VOSTOK	184010	-416.49	-416.67	-416.31	0.36	OK	19	G27	DSS	274-2	-164.25	-164.02	-164.47	0.45	OK	19
2011	VOSTOK	184104	-410.42	-410.42	-410.42	0.00	OK	21	G27	DSS	274-1	-175.87	-175.87	-175.85	0.04	OK	21
2011	VOSTOK	184105	-407.42	-407.44	-407.41	0.03	OK	22	G27	DSS	273-2	-179.76	-180.00	-179.72	0.08	OK	22
2011	VOSTOK	184106	-414.48	-414.45	-414.52	0.07	OK	23	G27	DSS	273-1	-172.37	-172.23	-172.51	0.27	OK	23
2011	VOSTOK	184107	-423.59	-423.46	-423.71	0.25	OK	24	G27	DSS	272-2	-182.66	-182.66	-182.66	0.00	OK	24
2011	VOSTOK	184108	-419.79	-419.96	-419.62	0.34	OK	25	G27	DSS	272-1	-174.17	-174.36	-174.05	0.25	OK	25
2011	VOSTOK	184109	-421.75	-421.97	-421.52	0.44	OK	27	G27	DSS	271-2	-162.82	-162.65	-162.99	0.33	OK	27
2011	VOSTOK	184110	-423.95	-423.91	-423.98	0.07	OK	28	G27	DSS	271-1	-176.94	-177.16	-176.71	0.44	OK	28
2011	VOSTOK	184201	-426.92	-427.13	-426.71	0.41	OK	29	G27	DSS	270-2	-173.03	-178.08	-177.39	0.09	OK	29
2011	VOSTOK	184202	-429.99	-430.16	-429.82	0.35	OK	30	G27	DSS	270-1	-174.06	-174.01	-174.11	0.10	OK	30
2011	VOSTOK	184203	-429.48	-429.45	-429.50	0.05	OK	31	G27	DSS	269-2	-176.25	-176.01	-176.49	0.38	OK	31
2011	VOSTOK	184204	-419.91	-419.93	-419.89	0.04	OK	33	G27	DSS	269-1	-180.66	-180.32	-181.00	0.69	OK	33
2011	VOSTOK	184205	-425.70	-425.50	-425.89	0.39	OK	34	G27	DSS	268-2	-167.70	-167.52	-170.09	0.77	OK	34
2011	VOSTOK	184206	-432.45	-432.50	-432.40	0.10	OK	35	G27	DSS	268-1	-174.52	-174.33	-174.70	0.36	OK	35
2011	VOSTOK	184207	-431.76	-431.79	-431.72	0.07	OK	36	G27	DSS	267-2	-175.15	-175.15	-175.14	0.01	OK	36
2011	VOSTOK	184208	-423.71	-423.69	-423.74	0.05	OK	37	G27	DSS	267-1	-173.10	-173.20	-173.01	0.19	OK	37
2011	...	...	-250.62	-250.70	-250.54	0.16	OK	39	G27	PIEGE	...	-434.49	-434.75	-434.24	0.51	OK	39

Figure 1-II-4 : Exemple de séquences parfaites pour chacune des deux méthodes, méthode HPLC (DSS) et méthode classique (Vostok).

La colonne notée « écart » représente la valeur absolue de la différence entre le « tour 1 » et le « tour 2 », exprimée en ‰ par rapport au V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). C'est cet écart qui sert de critère de validation de la mesure (cf. paragraphe I-1-c), mais il permet également d'évaluer la reproductibilité et la précision de la mesure. Nous rappellerons ici que le seuil de tolérance de 1.10 ‰ confère à la mesure une précision de 0.5‰. Sur les deux exemples montrés ci-dessus, nous constatons que les écarts sont nettement inférieurs à ce seuil et que notre mesure est donc plus précise dans l'absolu. Il est intéressant de noter que la précision obtenue avec la nouvelle méthode est aussi bonne qu'avec l'ancienne ; si nous calculons la valeur moyenne et l'écart-type des écarts pour les deux exemples, les résultats obtenus sont respectivement  $0.24 \pm 0.21$  ‰ et  $0.25 \pm 0.19$  ‰ pour la méthode mécanique et pour la méthode HPLC. Ils sont donc sensiblement égaux.



Afin de permettre une meilleure statistique, nous avons fait le même exercice sur un plus grand nombre de séquences parfaites. Les résultats sont illustrés dans la table 1-II-1. Pour un ensemble de 15 séries de mesures, nous avons calculé la moyenne des écarts entre les deux tours pour chaque série, ainsi que l'écart-type. Pour l'ensemble des 15 séries, nous obtenons une reproductibilité moyenne de la mesure de 0.3 ‰ environ, quelle que soit la méthode employée avec un écart-type de l'ordre de 0.2 ‰ (dernières lignes de la table 1-I-1). La dispersion de ces deux valeurs est très faible (de l'ordre de 0.05 ‰), ce qui montre la stabilité et la fiabilité de l'appareil.

Ces résultats nous permettent donc de valider notre méthode et nous montrent que l'installation et les modifications apportées au système pour le nouvel injecteur ne remettent pas en cause la précision de la mesure qui demeure excellente au regard de méthodes telles que celles présentées par Tobias, et al., (1995). Dans ces études, de l'argon est utilisé comme gaz vecteur pour transporter soit de l'eau vers un four de réduction à nickel, soit directement l'hydrogène gazeux vers un filtre Palladium situé juste en amont du spectromètre de masse. Dans les deux cas, les résultats des mesures de reproductibilité effectuées ne donnent pas une précision meilleure que quelques pour mille. De même, les études menées par Sudzuki, (1987), qui utilisent la technique de réduction à l'aide du zinc, illustrent la difficulté d'obtenir une bonne précision pour la mesure du rapport D/H.

Nous avons également voulu évaluer la fiabilité et le rendement de la nouvelle méthode. La démarche que nous avons suivie pour l'évaluation de ces deux paramètres est la suivante. Nous avons choisi pour chaque méthode cinq périodes d'un mois. Pour chaque période nous avons déterminé le nombre de jours d'analyses, le nombre d'échantillons analysés et le nombre de mesures validées. Puis nous avons calculé un « rendement » en faisant simplement le rapport du nombre d'échantillons validés sur le nombre total d'échantillons analysés.

Les résultats sont rassemblés dans la table 1-II-2 et nous pouvons en tirer plusieurs conclusions. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que le nombre de

	METHODE HPLC				METHODE MECANIQUE			
	Nombre d'échantillons par séquence	moyenne des écarts (en ‰)	moyenne des écarts-types (en ‰)	Nombre d'échantillons par séquence	moyenne des écarts (en ‰)	moyenne des écarts-types (en ‰)	Nombre d'échantillons par séquence	moyenne des écarts-types (en ‰)
	31	0.44	0.27	30	0.34	0.27	30	0.27
	31	0.22	0.19	31	0.29	0.19	31	0.22
	31	0.33	0.27	31	0.24	0.23	31	0.23
	31	0.36	0.23	30	0.31	0.21	30	0.21
	31	0.29	0.16	31	0.25	0.21	31	0.21
	31	0.25	0.19	33	0.30	0.19	33	0.19
	58	0.30	0.19	31	0.34	0.26	31	0.26
	58	0.27	0.22	31	0.24	0.21	31	0.21
	38	0.24	0.15	31	0.30	0.25	31	0.25
	58	0.24	0.19	31	0.34	0.28	31	0.28
	58	0.37	0.25	32	0.48	0.32	32	0.32
	58	0.31	0.23	31	0.38	0.26	31	0.26
	58	0.41	0.26	31	0.34	0.19	31	0.19
	41	0.36	0.25	31	0.32	0.2	31	0.2
	46	0.31	0.23	30	0.33	0.23	30	0.23
<b>TOTAL</b>	<b>659</b>	<b>0.31</b>	<b>0.22</b>	<b>465</b>	<b>0.32</b>	<b>0.24</b>	<b>465</b>	<b>0.24</b>
<b>ÉCART-TYPE</b>		<b>0.07</b>	<b>0.04</b>		<b>0.06</b>	<b>0.04</b>		<b>0.04</b>

Table 1-II-1 : Etude comparative de la précision des mesures obtenues avec chacune des deux méthodes d'analyse.



jours de mesures est un peu plus important avec la méthode que nous avons développée qu'avec l'ancien système. Ceci tend à prouver que le système a permis un gain de temps (moins de maintenance ou moins de problèmes). Cette tendance est également confirmée par le nombre d'échantillons analysés (~300 échantillons de différence). Mais surtout, il apparaît que la nouvelle méthode est plus fiable que la précédente puisque nous obtenons une augmentation de 10% du rendement de l'appareil qui se situe en moyenne à 86.3 % contre 76.3 % avec la méthode de la seringue.

METHODE MECANIQUE					
	Nombre de jours d'analyse par mois	Nombre d'échantillons analysés	Nombre de mesures validées	Nombre de mesures rejetées	Rendement de la méthode (%)
mois 1	13	374	289	85	77.3
mois 2	13	400	326	74	81.5
mois 3	13	465	348	117	74.8
mois 4	21	677	513	164	75.8
mois 5	20	715	531	184	74.3
<b>TOTAL</b>	<b>80</b>	<b>2631</b>	<b>2007</b>	<b>624</b>	<b>76.3</b>

METHODE HPLC					
	Nombre de jours d'analyse par mois	Nombre d'échantillons analysés	Nombre de mesures validées	Nombre de mesures rejetées	Rendement de la méthode (%)
mois 1	19	701	595	106	84.8
mois 2	20	584	525	59	89.9
mois 3	14	429	349	80	81.3
mois 4	11	385	357	28	92.7
mois 5	21	826	698	128	84.5
<b>TOTAL</b>	<b>85</b>	<b>2925</b>	<b>2524</b>	<b>401</b>	<b>86.3</b>

Table 1-II-2 : Evaluation de la fiabilité et du rendement de chacune des deux méthodes.

La combinaison de ces deux facteurs montre une augmentation de plus de 25 % du nombre de mesures validées, ce qui permet un gain important de la capacité analytique de nos appareils, ce qui constituait un des objectifs ayant motivé l'installation et la mise au point de l'injecteur *Gilson*.

Enfin, une dernière phase de validation de la méthode a consisté à l'intercalibration d'échantillons entre notre laboratoire et celui de Boulder. Les deux laboratoires ont procédé à la mesure de 63 échantillons identiques du forage GISP2 (Greenland Ice Sheet Project 2). Les teneurs isotopiques de ces échantillons varient entre -265 ‰ et -300 ‰. La différence absolue entre les deux mesures ne dépasse pas 1.2 ‰ et l'écart-type moyen de cette différence pour les 63 déterminations donne une reproductibilité de  $\pm 0.55$  ‰ (*Vaughn, et al., 1997*). Compte-tenu de la précision des deux mesures (0.5 ‰ au LMCE et  $\sim 1$  ‰ à l'INSTAAR), ces résultats sont très satisfaisants et attestent de la fiabilité du système.

Nous avons également effectué des intercalibrations sur les eaux standards classiquement utilisées dans nos laboratoires. Aux mesures effectuées à Boulder et au LMCE, nous avons ajouté quelques déterminations faites par la méthode d'équilibration  $H_2-H_2O$  à l'aide d'un *Finnigan Mat 252* au BRGM d'Orléans (*C. Fléhoc, communication personnelle*). Les résultats sont présentés dans la table 1-II-3.

STANDARDS	MESURES (‰)					
	LMCE		INSTAAR		BRGM	
G.W (E.U)	-300.5	$\pm 0.7$	-299.8	$\pm 0.5$	-300.2	$\pm 0.2$
BW (E.U)	-124.1	$\pm 0.4$	-123.6	$\pm 0.5$	-123.5	$\pm 0.3$
FW (E.U)	-2.4	$\pm 0.1$	-1.6	$\pm 1.5$	-3.3 (*)	$\pm 0.2$
J. ROSS (Fr)	-145.1	$\pm 0.2$	-	-	-145.2	$\pm 0.4$
D57 (Fr)	-257.9	$\pm 0.1$	-	-	-258.0	$\pm 0.7$
EPB (Fr)	-43.5	$\pm 0.5$	-43.6	$\pm 0.5$	-44.3 (*)	$\pm 0.1$

Table 1-II-3 : Résultats des intercalibrations pour les standards classiquement utilisés au laboratoire. Les valeurs suivies d'un astérisque sont susceptibles d'être entachées d'une erreur plus importante à cause d'une mauvaise définition du standard utilisé lors de la calibration du BRGM (*C. Fléhoc, communication personnelle, 1997*).

Les résultats présentés dans ce tableau sont très concluants compte-tenu des erreurs associées à chaque méthode expérimentale. Nous avons donc ici



une nouvelle indication de la validité de notre méthode, et une confirmation de la bonne calibration de nos standards.

#### 1-II-4) Le nouveau logiciel de pilotage des spectromètres : Masstool

Au cours de la mise au point du nouveau système, nous avons également rencontré des problèmes informatiques, liés pour l'essentiel à l'impossibilité de piloter l'ensemble des automates à partir d'un seul et unique ordinateur. Dans la phase de test, nous avons parfois été obligé de faire fonctionner ensemble le *Gilson*, le vieil automate et l'ordinateur servant à l'acquisition des données (3 unités indépendantes), avec tous les problèmes de coordination et de synchronisation que cela induit. Par la suite, il a fallu faire un travail important au niveau de la coordination des séquences du nouvel injecteur (piloté par un petit ordinateur programmable interne) et du système d'acquisition pour obtenir des résultats corrects. Par ailleurs, le langage de programmation et le programme utilisé ne permettaient pas de tirer au mieux profit du nouveau dispositif.

Nous avons donc décidé de renouveler le logiciel de pilotage des spectromètres en nous appuyant sur le programme existant pour toute la partie acquisition et traitement des données, et en essayant d'apporter des améliorations quand elles étaient possibles. Les principaux objectifs de ce nouveau logiciel sont :

- de permettre le pilotage conjoint de l'injecteur et du système d'acquisition;
- d'améliorer si possible le traitement des données dans le but d'accroître la précision de la mesure;
- de créer un logiciel permettant une utilisation simple et rapide;
- de permettre un accès et un transfert rapide des données, notamment par l'utilisation du réseau interne.

Le travail de programmation a été confié à un étudiant informaticien. Nous avons participé activement à la mise au point et aux tests de validation du programme. Nous avons porté tout particulièrement notre attention sur la partie traitement et acquisition des données. Les objectifs que nous avons fixés ont pour l'essentiel été atteints par une première version du logiciel. Les

avantages de ce travail sont multiples, les points principaux étant le pilotage complet de l'appareil (injecteur, acquisition et pilotage des éléments du spectromètre cf. figure 1-II-5), la création d'une interface graphique utilisateur simple et pratique, et l'intégration de tests permettant de détecter des erreurs tant au niveau des interventions du manipulateur qu'au niveau du fonctionnement de l'appareil. Ceci permet notamment de préserver les échantillons en cas de problème sur l'injecteur.

Au niveau du traitement des données, des améliorations ont également été apportées. Par exemple, dans le calcul du rapport vrai de l'échantillon (voir 1-I-b, équation (7)), nous utilisons maintenant une moyenne pondérée des références encadrant une série d'échantillons afin de mieux prendre en compte l'effet d'une dérive éventuelle de l'appareil. Selon le mode de calcul utilisé, les variations dans les valeurs ainsi obtenues peuvent atteindre jusqu'à 0.6 ‰, ce qui est du même ordre de grandeur que la précision de notre mesure.

Une seconde version est actuellement en phase de développement, et devrait offrir des facilités de traitement et d'utilisation encore plus grandes, compte-tenu de l'expérience acquise avec la version précédente.

#### 1-II-5) Conclusions :

Nous avons développé et validé un nouveau dispositif de prélèvement et d'introduction automatique d'échantillons d'eau sur nos spectromètres de masse. Cette méthode nous a permis d'accroître à la fois la capacité analytique et la fiabilité de nos appareils, sans altérer la qualité ni la précision de la mesure. Même si des problèmes directement liés au nouveau mode d'injection sont apparus (les réglages de la vanne d'injection sont très délicats et il arrive parfois que les tubulures reliant la vanne au puits d'injection se bouchent), les avantages apportés par notre nouvelle méthode sont indéniables et sa validité acquise.

Par ailleurs, de nouvelles possibilités nous sont offertes pour améliorer encore la productivité de la machine grâce à la liberté de programmation des séquences qu'offre l'injecteur *Gilson*.



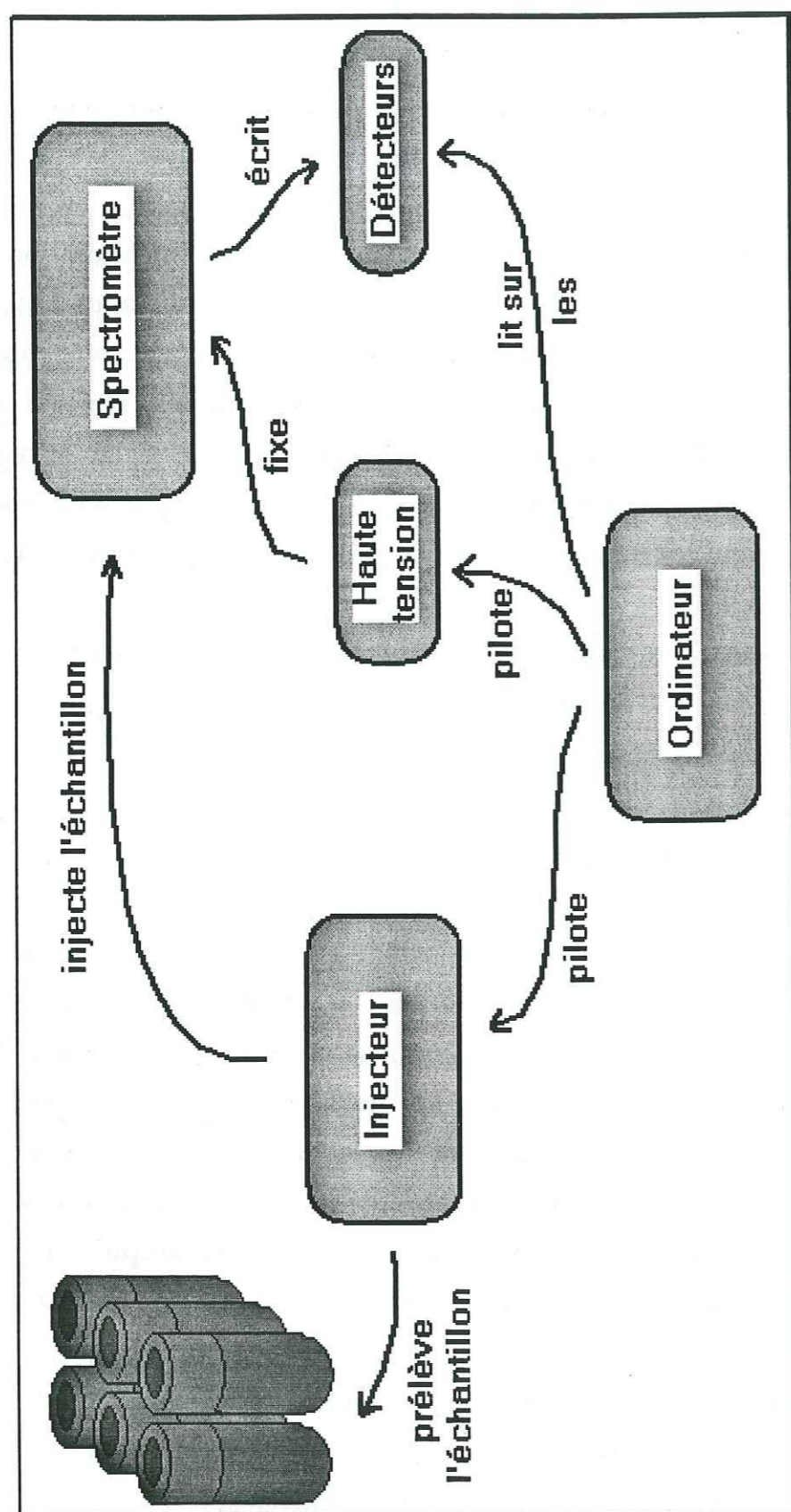


Figure 1-II-5 : Schéma du principe de pilotage des spectromètres de masse.

En effet, il serait intéressant dans l'avenir d'avoir un programme de traitement des données qui soit capable à la fin d'une séquence de mesure, d'analyser les résultats finaux et de renouveler de façon automatique la mesure des échantillons rejetés.

Ce travail fait l'objet d'une publication (reproduite en annexe A) écrite conjointement avec nos collègues américains de Boulder, et soumise à *Chemical Geology* (section isotope).

### 1-III MESURE DES ISOTOPES DE L'OXYGÈNE :

La mesure conjointe des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène permet d'accéder à un autre paramètre climatique : l'excès en deutérium. Cet excès en deutérium est utilisé avec des modèles isotopiques et permet d'obtenir des informations sur les origines des précipitations (cf. chapitre 2). Une des difficultés rencontrées dans l'interprétation de ce paramètre est liée à sa faible amplitude de variation (environ 10 à 12 ‰). De ce fait, la précision expérimentale est d'une importance cruciale, afin de ne pas ajouter un « bruit expérimental » au signal climatique.

C'est la raison qui a motivé notre choix d'utiliser un système d'équilibration  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  couplé à un spectromètre *Finnigan Mat 252* pour la mesure des isotopes de l'oxygène sur nos échantillons. En effet, ce spectromètre est capable de donner des mesures d'une précision de 0.05 ‰ (si nous suivons un protocole bien défini), alors que le spectromètre double (hydrogène-oxygène) du laboratoire ne permet pas d'obtenir une précision meilleure que 0.15 ‰. La capacité analytique du *Finnigan* est en outre bien plus importante (39 échantillons par jour).

Nous rappellerons brièvement le principe de la méthode d'équilibration pour la mesure des isotopes de l'oxygène, puis nous présenterons les travaux d'intercalibration que nous avons effectués avec les Australiens, pour évaluer et améliorer la précision de la mesure.



### 1-III-1) Principe de la méthode :

Le spectromètre de masse *Mat 252* est un appareil moderne, entièrement piloté par le logiciel *ISODAT* et qui permet une mesure automatique. La méthode utilisée est une méthode classique d'équilibration de l'eau des échantillons avec du  $\text{CO}_2$  gazeux dont nous analysons la teneur en  $^{18}\text{O}$  (*Epstein et Mayeda, 1953*). La technique utilisée est proche de celle décrite par *Roether, (1970)*. Nous disposons les échantillons dans des petits flacons dans lesquels nous faisons le vide à travers des tubes capillaires. Ces capillaires ont pour rôle de limiter la perte en vapeur d'eau lors des phases de pompage. Ensuite, nous introduisons le  $\text{CO}_2$ , et nous procédons à la mise à l'équilibre des deux phases en agitant les flacons dans un bain thermostaté. Au bout de 8 à 12 heures, l'équilibre est établi et nous pouvons procéder à la mesure isotopique du  $\text{CO}_2$ . Elle s'effectue par mesures successives de l'échantillon et d'un standard étalon qui sert de référence pour le calcul.

Nous avons suivi un protocole expérimental très précis qui permet d'obtenir une très bonne reproductibilité des mesures. En outre, lors du traitement des données, nous tenons compte de l'effet mémoire de l'appareil entre deux mesures d'échantillons de compositions isotopiques différentes et également de la pente de l'appareil (relation valeur vraie-valeur mesurée), de la même manière que pour la mesure des isotopes de l'hydrogène (cf. 1-I-b). Les mêmes procédures de calibration et de corrections ont été adaptées et sont appliquées. L'ensemble des autres corrections, liées pour l'essentiel aux masses d'interférences et aux variations de la quantité de gaz introduite (volumes variables) est directement pris en compte et gérées par le logiciel du spectromètre.

L'ensemble des considérations précédentes permet d'améliorer la précision initialement annoncée par le constructeur. Nous pouvons ainsi analyser 39 échantillons par jour avec une précision voisine de 0.05 ‰, sur des échantillons de 2 ml ou 3 ml.

### 1-III-2) Intercalibration des mesures entre la France et l'Australie :

Pour le forage profond de DSS, nos partenaires Australiens sont chargés de la mesure de  $^{18}\text{O}$  tandis que les mesures en deutérium sont dévolues

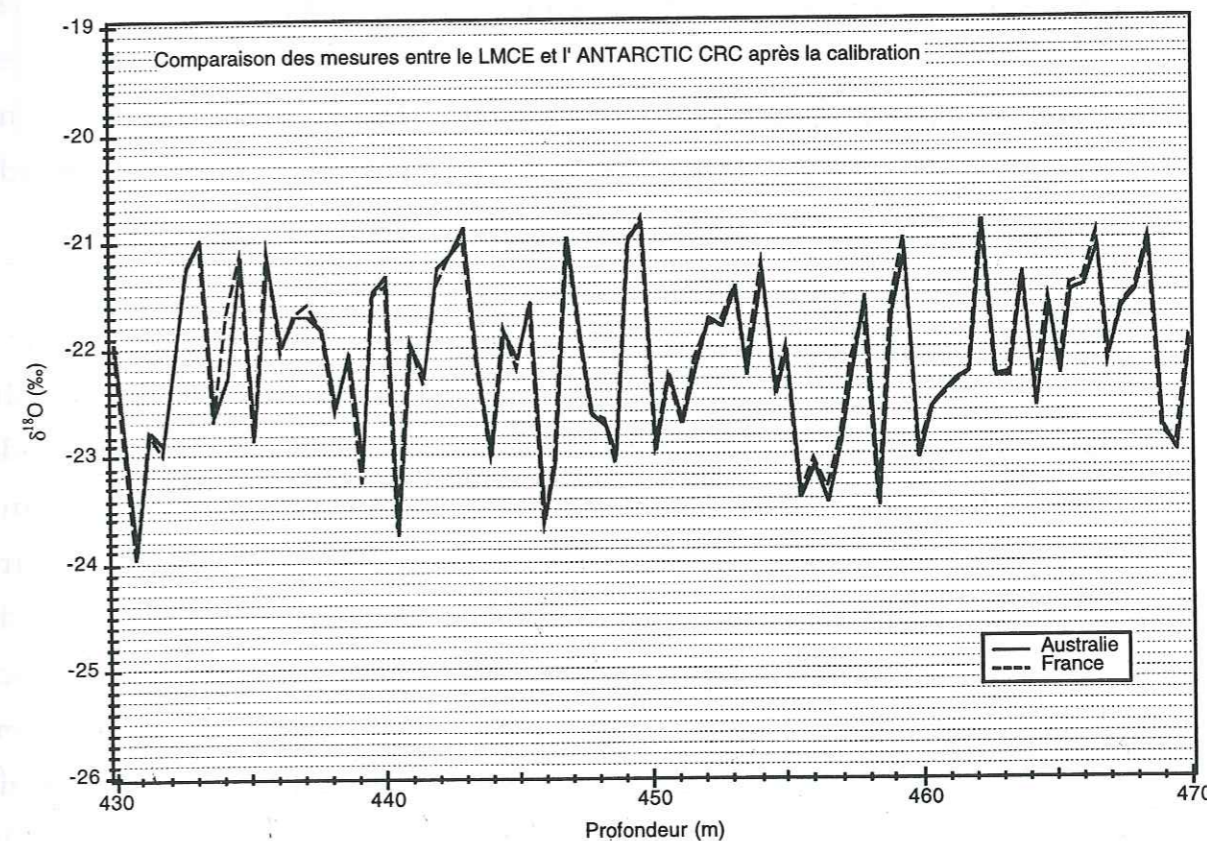
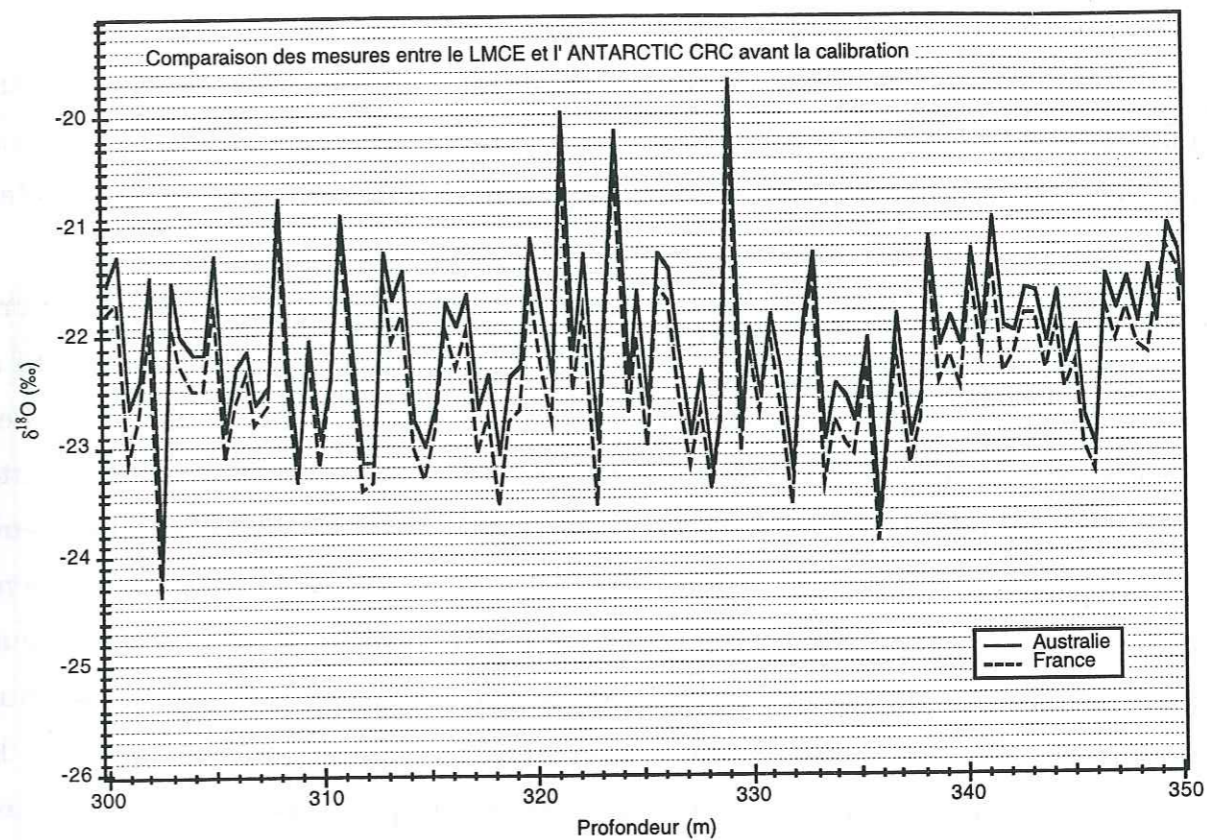


Figure 1-III-1 : Comparaison des teneurs en  $^{18}\text{O}$  mesurées en Australie et en France, avant et après les intercalibrations.



au LMCE. L'objectif de ces mesures est d'obtenir l'enregistrement de l'excès en deutérium, grâce à la combinaison des deux isotopes.

Compte-tenu de l'importance de la précision des mesures pour l'interprétation de ce facteur (voir plus haut), et de la possibilité que nous avons de pouvoir mesurer l' $^{18}\text{O}$  sur deux spectromètres et avec deux méthodes différentes, il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus par les deux laboratoires pour les mêmes échantillons. De plus, l'analyse des premiers résultats d'excès en deutérium a révélé un niveau de bruit important, ce qui a motivé l'approfondissement de l'évaluation de la qualité des données. Les résultats des comparaisons sont présentés sur la figure 1-III-1. Sur la partie haute de la figure, nous pouvons remarquer que les deux profils sont loin d'être parfaitement superposables, ce qui devrait être le cas si les mesures étaient précises. En fait les premières comparaisons ont montré des écarts entre les deux jeux de mesures de l'ordre de 0.2 à 0.3 ‰, avec parfois des variations plus importantes. Une telle imprécision est évidemment catastrophique pour l'étude de l'excès en deutérium. Nous avons donc décidé de procéder à de plus amples vérifications pour déterminer les causes permettant d'expliquer les écarts entre les deux laboratoires. Deux axes ont été choisis, l'un consistant à intercalibrer les étalons utilisés pour la mesure et l'autre à remesurer des séries d'échantillons pour évaluer la précision de chaque méthode. Les intercalibrations des standards sont présentées dans la table 1-III-1.

L'ensemble de ces études a permis de tirer les conclusions suivantes :

- les mesures faites en Australie sur la partie supérieure du forage de DSS ont une précision insuffisante et ne sont pas adaptées pour l'étude de l'excès en deutérium. L'ensemble des mesures a été refait en France avec une reproductibilité supérieure à 0.05 ‰. La comparaison des deux séries de mesure (France et Australie) montre un écart moyen de 0.25 ‰ avec un écart-type de 0.1 ‰ pour un ensemble de 560 échantillons. Les teneurs mesurées en France sont en général plus faibles que celles des Australiens. Ces différences pourraient s'expliquer par un problème de conservation des échantillons en Australie (fractionnement isotopique) et/ou une mauvaise évaluation de la pente du spectromètre Australien lors de la mesure de ces échantillons. Plus récemment, le déménagement du spectromètre Australien a permis de constater une meilleure stabilité et un meilleur fonctionnement de l'appareil, liés à une meilleure

maîtrise de la température de la salle de mesure (V. Morgan, communication personnelle). Ce paramètre mal contrôlé auparavant peut également être la cause d'une partie des incertitudes constatées précédemment (le facteur de fractionnement est fonction de la température, et une variabilité de la température peut donc engendrer un fractionnement différent).

STANDARDS	ANCIENNE VALEUR (‰)	NOUVELLES VALEURS (‰)			
		LMCE	CRC	Autre (BRGM)	
ST1 (Au)	-20.99	-21.06 ± 0.05	-21.07 ± 0.06	-21.1 ± 0.1	
ST2 (Au)	-	-21.56 ± 0.05	-	-21.6 ± 0.1	
J. ROSS (Fr)	-18.53	-18.73 ± 0.05	-18.79 ± 0.05	-18.8 ± 0.1	
D57 (Fr)	-32.73	-32.73 ± 0.05	-32.70 ± 0.02	-32.7 ± 0.1	
EPB (Fr)	-6.20	-6.30 ± 0.05	-6.33 ± 0.07	-6.4 ± 0.1	
DC (Fr)	-52.26	-52.26 ± 0.05	-52.19 ± 0.09	- -	
GLACIAL (Fr)	-	-54.79 ± 0.05	-	-54.7 ± 0.1	
SLAP (IAEA,)	-55.50	-55.43 ± 0.03	-55.51 ± 0.03	-55.3 ± 0.1	
SMOW (IAEA,)	0.00	0.03 ± 0.04	-0.05 ± 0.04	-0.1 ± 0.1	
GISP (IAEA,)	-24.85	-	-24.78 ± 0.04	- -	

Table 1-III-1: Calibration des standards utilisés pour la mesure des teneurs en  $^{18}\text{O}$  de nos échantillons.

- la procédure de calibration et l'évaluation de la pente du spectromètre Australien ont été modifiées grâce au travail d'intercalibration effectué sur les standards.

- La valeur du standard utilisé en Australie a été corrigée de l'ordre de 0.08 ‰. Les valeurs obtenues dans les deux laboratoires sont maintenant en parfait accord.

L'ensemble de ce travail a permis d'améliorer de façon conséquente la précision des mesures et les dernières comparaisons effectuées montrent un bon accord entre les valeurs obtenues en Australie et en France (Figure 1-III-1 partie basse). L'écart moyen entre les deux laboratoires est maintenant de l'ordre de 0.09 ‰ avec un écart-type de 0.08 ‰, ce qui constitue un progrès important et



permet d'envisager l'étude de l'excès en deutérium à partir des mesures Australiennes.

#### 1-IV CONCLUSIONS :

Nous avons adapté et mis au point une nouvelle technique pour la mesure des isotopes de l'hydrogène par spectrométrie de masse. L'originalité de cette technique tient au fait que nous avons été capables d'adapter un injecteur conçu pour travailler sous haute pression à la technique du vide. L'apport de cette nouvelle technique a permis d'accroître la capacité analytique de notre appareil de 25 % par un gain de temps de maintenance et une fiabilité accrue du spectromètre. La technique mise au point a d'ailleurs été adaptée également sur le second spectromètre du laboratoire. Au niveau des résultats, la comparaison avec l'ancienne méthode a permis de valider notre méthode et a montré que la précision de la mesure n'avait pas été affectée par le nouveau système.

La mise en place de ce nouveau système ouvre également de nouveaux horizons pour l'amélioration du traitement des données et du protocole expérimental, grâce aux nouvelles possibilités offertes par le pilotage informatique de l'ensemble du spectromètre.

Au cours de ces trois années de thèse, nous avons effectué un grand nombre d'analyses isotopiques. Nous avons porté un grand soin à l'évaluation de la qualité et de la fiabilité de la mesure. Cela nous a amené à établir de nouveaux protocoles de mesures pour les standards et à procéder à des intercalibrations dans le cadre de notre coopération avec nos partenaires australiens de l'Antarctic CRC. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence et de résoudre les problèmes de dispersion de mesures entre les deux laboratoires.



## CHAPITRE 2 :

# *ETUDE DE LA NEIGE DE SURFACE EN ANTARCTIQUE DE L'EST : THERMOMÈTRE ISOTOPIQUE, EXCÈS EN DEUTÉRIUM ET VARIATIONS SAISONNIÈRES*

L'étude des profils isotopiques obtenus à partir des forages polaires présente un intérêt majeur : nous pouvons directement interpréter les variations de compositions isotopiques en termes de variations de température. Il nous suffit pour cela de disposer de la relation qui relie la température (T) et la teneur isotopique ( $\delta$ ).

C'est dans le choix de cette relation que réside l'essentiel du problème de l'interprétation de ces profils. Faut-il continuer à utiliser la méthode classique et le gradient spatial  $\delta$ -T, faut-il mieux suivre l'interprétation donnée par les méthodes d'inversion basées sur les mesures de température dans les trous de forage, ou bien devons-nous faire appel à des gradients  $\delta$ -T temporels (voire prendre en compte les variations saisonnières) ?

De fait, toutes les approches doivent être considérées avec attention. En outre, des éléments de réponse peuvent être recherchés dans l'étude de



paramètres du second ordre tels que l'excès en deutérium, ou dans l'utilisation de modèles isotopiques (qu'ils soient simples ou directement implantés dans les modèles de circulation générale de l'atmosphère).

Dans ce chapitre, nous essayerons d'apporter quelques éléments de réponse à travers l'étude de nouveaux échantillons de neige de surface et de petits forages de névé.

En premier, nous résumerons l'état de l'art actuel de l'interprétation des teneurs isotopiques, puis nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude de l'excès en deutérium des échantillons de neige de surface et aux variations saisonnières révélées par les forages de névé (séries récentes). Nous focaliserons notre étude sur la partie Est de l'Antarctique pour laquelle nous disposons de nouvelles données pour trois sites : le bassin du glacier Lambert, le Law Dome, et l'axe Dumont d'Urville - Dôme C.

Nous utiliserons ces données comme base pour contraindre les simulations d'un modèle isotopique simple (Mixed Cloud Isotopic Model, *Ciais et Jouzel, 1994*). Cette approche couplée a pour objectif d'apporter des informations sur l'origine des précipitations de la zone étudiée. L'originalité de notre approche réside dans l'utilisation de nouvelles conditions d'initialisation pour le modèle. Nous n'utilisons pas ici l'équation de fermeture classique pour le calcul de la première vapeur dans le modèle, mais nous forçons le modèle avec la vapeur issue du premier niveau d'un modèle de circulation générale atmosphérique. En effet, *Jouzel et Koster, (1996)* ont montré que l'utilisation de l'équation de fermeture conduit à un biais systématique dans les résultats, ce que confirme notre étude. Nous conduirons cette étude pour expliquer la distribution géographique des données de surface (glacier Lambert et Terre Adélie), mais aussi pour comprendre le cycle saisonnier observé au Law-Dome.

## 2-I LA FONCTION DE TRANSFERT $\delta/T$ :

L'étude des variations géographiques des teneurs isotopiques de la neige de surface est à la base de l'interprétation des profils continus obtenus dans les forages profonds. En effet, il existe une corrélation forte entre la température du

site et la composition isotopique des précipitations (*Dansgaard, 1964 ; Epstein et Mayeda, 1953*).

Cette corrélation est particulièrement bien vérifiée dans les régions de haute latitude, où *Lorius et Merlivat, (1977)* pour l'axe Dumont d'Urville - Dôme C, en Antarctique et *Johnsen, et al., (1989)* pour le Groenland ont montré la linéarité de la relation entre la teneur isotopique  $\delta$  de la neige de surface et la température moyenne du site de dépôt (cf. figure 2-I-1).

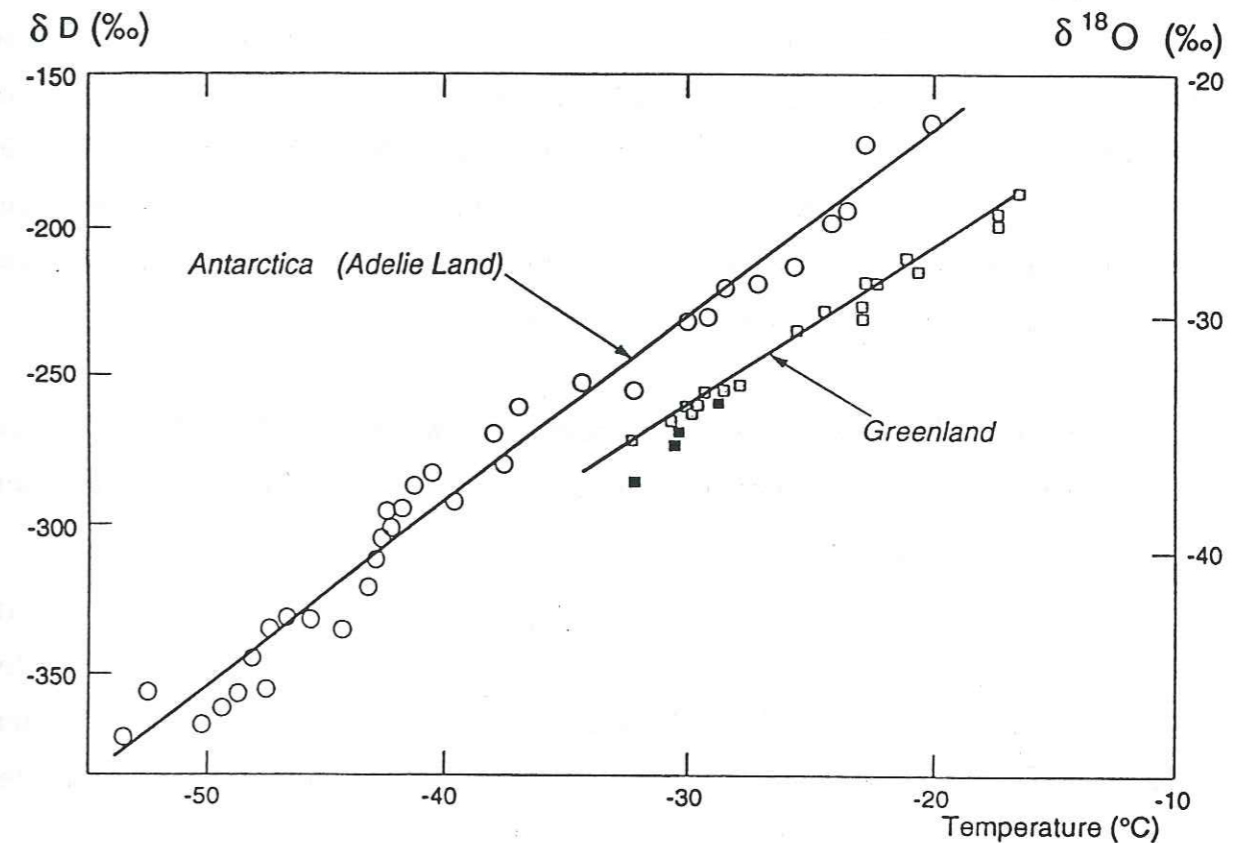


Figure 2-I-1 : Teneur isotopique de la neige en fonction de la température moyenne annuelle du site. Les données antarctiques ( $\delta D$ ) proviennent de *Lorius et Merlivat, (1977)*, et celles pour le Groenland ( $\delta^{18}O$ ) de *Johnsen, et al., (1989)*. Les gradients spatiaux isotopes / températures correspondant valent respectivement  $6.04 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$  et  $0.67 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ .

Cette relation simple que nous appelons « thermomètre isotopique » est une calibration spatiale établie pour les périodes récentes. Comme le montre la figure 2-I-1, ce thermomètre varie selon la zone géographique considérée ; la valeur du gradient classiquement utilisé en Antarctique vaut  $6.04 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$  (deutérium), tandis que celle du Groenland vaut  $0.67 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$  ( $^{18}O$ ). Les relations



précédentes sont largement utilisées pour reconstruire les paléotempératures à partir de la composition isotopique de la glace. Cette méthode classique d'interprétation des profils isotopiques, dite « méthode d'analogie actuel », est couramment utilisée en paléoclimatologie. Ainsi, l'interprétation des spectres polliniques (Guiot, et al., 1989) ou bien encore la reconstruction des paléotempératures des océans à partir de l'étude des foraminifères dans les carottes de sédiments marins s'appuient sur une telle approche. La vie et le développement des plantes ou des micro-organismes dépendent en effet étroitement de l'environnement dans lequel ils vivent, typiquement caractérisé par la température, les précipitations et la présence d'éléments nutritifs... Par exemple, l'étude des assemblages de pollens actuels permet de déterminer des facteurs limitants à la vie et au développement de ces plantes. L'application de ces facteurs pour les pollens fossiles permet ensuite de déduire quelques informations sur les conditions climatiques passées.

Pour les études isotopiques des glaces polaires, les deux hypothèses de base sont les suivantes :

- nous assimilons la fonction spatiale de notre relation  $\delta/T_s$  à une pente temporelle,
- nous supposons que le thermomètre isotopique est un invariant temporel, c'est-à-dire que la relation empirique observée pour les périodes récentes reste valable quel que soit le temps  $t$  considéré. En particulier, nous supposons cette relation applicable pour des conditions climatiques différentes telles que celles de la dernière période glaciaire.

Plusieurs éléments viennent étayer ces hypothèses. Ainsi, les modèles isotopiques simples, modèle de Rayleigh (Dansgaard, 1964), ou modèle prenant en compte une microphysique du nuage plus complexe (Ciais et Jouzel, 1994 ; Jouzel et Merlivat, 1984) reproduisent de façon très satisfaisante à la fois les teneurs isotopiques mesurées dans la neige et la relation linéaire obtenue empiriquement entre la température et la composition isotopique des échantillons. Ces modèles s'appliquent à une masse d'air isolée pour laquelle les conditions initiales (zone d'évaporation) et finales (température et pression du site) sont prescrites. Pour chaque espèce isotopique, un fractionnement isotopique a lieu lors des différents phénomènes de condensation et d'évaporation que subit la masse d'air

(fractionnement thermodynamique seul dans le cas du modèle de Rayleigh ; effet cinétique supplémentaire et possibilité de garder une partie du condensat au sein du nuage dans le second cas). L'excellente adéquation entre les résultats de ces modèles et les données apporte donc un fondement théorique à la relation empirique observée.

Cependant, les résultats produits par ces modèles simples dépendent essentiellement des conditions initiales (température, humidité relative, vitesse du vent) de la zone source d'évaporation qui servent pour le calcul des fractions isotopiques (au moyen de l'équation de fermeture) et de celles du site de précipitation (*via* sa température et sa pression). Ces modèles ne prennent donc pas en compte la complexité des processus dynamiques (origines multiples des précipitations) et microphysiques (réévaporations et condensations successives par exemple) que peut subir une masse d'air lors de son déplacement des basses latitudes vers les hautes latitudes.

Pour évaluer l'effet de ces phénomènes, il est nécessaire d'intégrer le cycle des isotopes stables dans les modèles de circulation générale de l'atmosphère (GCM pour General Circulation Model). A ce jour, des simulations ont été réalisées uniquement par trois GCMs : celui du LMD (Joussaume, et al., 1984), du GISS (Jouzel, et al., 1987) et ECHAM (Hoffmann et Heimann, 1997). L'intégration des isotopes est en cours dans le modèle GENESIS du NCAR à Boulder (R. Mathieu communication personnelle, 1996).

Les résultats de simulations incluant les isotopes de l'eau pour le climat actuel montrent un bon accord entre modèles et données, tant du point de vue de la distribution globale des teneurs isotopiques que de la relation  $\delta/T$  (Joussaume, et al., 1984 ; Jouzel, et al., 1987 ; Jouzel, et al., 1993 ; Hoffmann, et al., 1997). Ces modèles ont également montré leur capacité à simuler correctement des phénomènes « court terme » tels que les variations saisonnières des compositions isotopiques (Jouzel, et al., 1987 ; Hoffmann, et al., 1997 ; Jouzel, et al., 1996), apportant ainsi une validation supplémentaire. Ces résultats encourageants ont permis d'aborder avec une certaine confiance la simulation du cycle des isotopes pour des conditions climatiques très différentes de l'actuel et en particulier celles du DMG (Dernier Maximum Glaciaire), période climatique extrême et relativement bien documentée. Les résultats obtenus avec les



différents modèles montrent que les teneurs isotopiques simulées pour le DMG conduisent à une estimation du thermomètre isotopique glaciaire assez peu différente de celle obtenue pour l'actuel (données et/ou simulation), comme illustré dans la table 2-I-1. A partir des simulations pour l'actuel et de celles du DMG, le gradient isotopique temporel (i.e. variation en un point donné de la relation  $\delta/T$  en fonction du temps) peut être estimé en calculant le rapport entre les teneurs isotopiques et la température pour les différences (DMG - Actuel). Le gradient ainsi obtenu est en général plus faible que l'estimation spatiale actuelle, mais les différences rencontrées dans l'évaluation des températures reconstruites à partir de l'une ou l'autre de relation  $\delta/T$  (spatiale ou temporelle) ne dépassent pas 30 % pour le modèle du GISS (Jouzel, et al., 1996 ; Jouzel, et al., 1994) et se situent entre 20 et 30% pour les régions polaires dans le modèle du LMD (Joussaume et Jouzel, 1993).

	Climat Actuel (‰/°C)	Climat Glaciaire (‰/°C)
Observations	pente 0.67 ; r = 0.96	
LMD	pente 0.57 ; r = 0.88	pente 0.65 ; r = 0.92
GISS	pente 0.59 ; r = 0.96	pente 0.63 ; r = 0.97
ECHAM	pente 0.54 ; r = 0.94	
ECHAM3	pente 0.55 ; r = 0.98	pente 0.57 ; r = 0.96

Table 2-I-1 : Gradients spatiaux  $\delta/T_s$  observés et simulés par trois modèles de circulation générale de l'atmosphère, pour le climat actuel et pour la dernière période glaciaire. Ces résultats concernent uniquement les zones de moyennes et hautes latitudes (définies par  $T_s < 15$  °C pour les modèles du LMD et du GISS et par  $T_s < 0$  °C pour ECHAM). Adapté de (Jouzel, et al., 1996).

Les simulations effectuées avec les GCMs semblent donc indiquer que nos hypothèses de base sont acceptables. Ces résultats nous permettent donc d'aborder l'interprétation des profils isotopiques avec une certaine confiance. Ils mettent néanmoins en lumière une possible incertitude de l'ordre de  $\pm 20$  à 30 %, pour les reconstructions effectuées à partir de la fonction de transfert classique (spatiale).

Récemment, Cuffey, et al., (1994) et Johnsen, et al., (1995) ont proposé de nouvelles méthodes de reconstruction des paléotempératures. Ces méthodes se basent sur l'estimation des variations passées de température à partir des profils de température mesurés dans les trous de forage. Un modèle thermomécanique du glacier effectue la reconstruction par déconvolution du signal mesuré, à l'aide d'une méthode inverse. Ces mesures de températures suggèrent que des variations importantes du gradient isotope/température avaient lieu lors des changements climatiques marqués (Johnsen, et al., 1995 ; Cuffey, et al., 1995). Un des enseignements apportés par ces études est que l'amplitude de variation des températures entre le DMG et le début de l'Holocène semble beaucoup plus importante que ne l'indique l'interprétation classique isotopique. Ainsi la différence de température estimée entre le DMG et l'Holocène passe-t-elle de 10°C (méthode classique) à ~20°C (méthode inverse), pour les forages GRIP et GISP2 au Groenland.

En Antarctique, peu d'interprétations de profils de températures de trous de forage sont disponibles, mais elles semblent confirmer la différence d'amplitude entre les deux méthodes d'interprétation, bien que cette différence soit moins marquée qu'au Groenland. A Vostok, Salamatin, et al., (soumis) ont suggéré que l'interprétation du profil de température conduisait à la réduction d'environ 30% de la valeur du gradient utilisé dans la fonction de transfert  $\delta/T_s$ . Il en résulte, par exemple, que la différence de températures entre le DMG et le début de l'holocène à Vostok serait de 15 °C au lieu des 10 °C estimés par le gradient spatial. Si nous suivons ces auteurs, l'interprétation isotopique classique apparaît donc qualitativement correcte, mais sous-estime l'amplitude des variations de température.

Le développement des bases permanentes et l'utilisation des stations météorologiques automatiques (Automatic Weather Stations, AWS) depuis le début des années 1950 permet maintenant la comparaison entre le signal isotopique de la neige et les températures de l'air. L'évaluation du gradient temporel isotope/température et sa comparaison au gradient spatial est alors possible. La difficulté en ce qui concerne les profils issus de la neige est de pouvoir disposer d'une résolution temporelle suffisante (saisons) et d'une datation très précise. Ceci a pu être réalisé en certains sites.



Par exemple, de telles études ont été menées dans la péninsule Antarctique (Peel et Clausen, 1982 ; Aristarain, et al., 1986 ; Aristarain, et al., 1990), ou sur le site de pôle Sud (Jouzel, et al., 1983). Elles ont toutes confirmé une corrélation marquée entre température atmosphérique et enregistrement isotopique. Les événements climatiques majeurs sont décelés clairement dans les deux cas. Peel, et al., (1988) ont pu ainsi mettre en évidence une différence notable entre les deux gradients, le gradient temporel, ici calculé à partir des moyennes annuelles ( $\delta$  et T) en un site donné, étant environ 40% plus faible que le gradient spatial pour la région étudiée. De même, au Groenland, une étude a été menée à partir d'un puits moyen dont l'enregistrement isotopique est établi en faisant la moyenne de plusieurs profils issus de petits forages autour de GRIP (Greenland Ice Core Project) et de GISP2 (Greenland Ice Sheet Project 2), pour tenir compte de la variabilité spatiale et pour réduire le bruit (White, et al., sous presse). Ce puits couvre une période d'environ 2000 ans, et a permis d'établir que le gradient temporel était environ deux fois plus faible ( $\sim 0.29 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$ ) que le gradient spatial ( $0.67 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$ ) pour la période couvrant les 100 dernières années, ce qui converge dans le sens des interprétations données par les méthodes inverses (températures de trous).

Il faut cependant noter que, pour les sites de la Péninsule Antarctique comme pour les sites du Groenland, les températures atmosphériques utilisées correspondent aux enregistrements des stations (en général côtières) les plus proches. Compte-tenu des conditions climatiques et du relief qui peuvent différer sensiblement sur de très courtes échelles géographiques, l'utilisation de ces températures peut biaiser en partie les résultats.

Plus récemment, Van Ommen et Morgan, (1997) ont proposé de calibrer le paléothermomètre à l'aide des variations saisonnières particulièrement bien marquées sur le site de Dome Summit South (DSS) au Law Dome. Ces auteurs en ont déduit un gradient isotope-température saisonnier, dont la valeur de  $0.44 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$  (valable pour  $\delta^{18}\text{O}$ ) est de nouveau plus faible que celle du gradient spatial classiquement admis pour cette zone ( $0.65 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$ ). L'interprétation du profil isotopique en termes de température donne ainsi une différence de  $\sim 13^\circ\text{C}$  entre le DMG et la période actuelle, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur obtenu à Vostok par Salamatin avec une méthode inverse.

Les exemples ci-dessus montrent qu'il existe des différences notables entre les différentes méthodes ou paramétrisations qui peuvent être utilisées pour reconstruire les paléotempératures. Les hypothèses classiques d'invariant temporel et d'égalité temporel-spatial sont notamment sujettes à débat. Cependant, il convient de rester prudent et de n'exclure aucune de ces différentes méthodes. Nous avons vu que les modèles apportent un fondement théorique solide à l'interprétation classique et que, pour l'Antarctique au moins, les interprétations alternatives montrent une déviation dans la reconstruction de paléotempératures qui s'accorde bien avec l'incertitude de la méthode ( $\pm 30 \%$ ). De plus, l'interprétation des mesures de température des trous de forage passe par une méthode numérique de reconstruction inverse qui nécessite d'avoir recours à certaines hypothèses simplificatrices et ne constitue pas non plus une mesure directe. Boyle, (1997) a montré que l'apparente contradiction entre les résultats obtenus à partir des mesures dans les trous de forage et le gradient spatial pouvait s'expliquer par un simple décalage de la relation  $\delta$ -T (pente constante mais changement de l'ordonnée à l'origine).

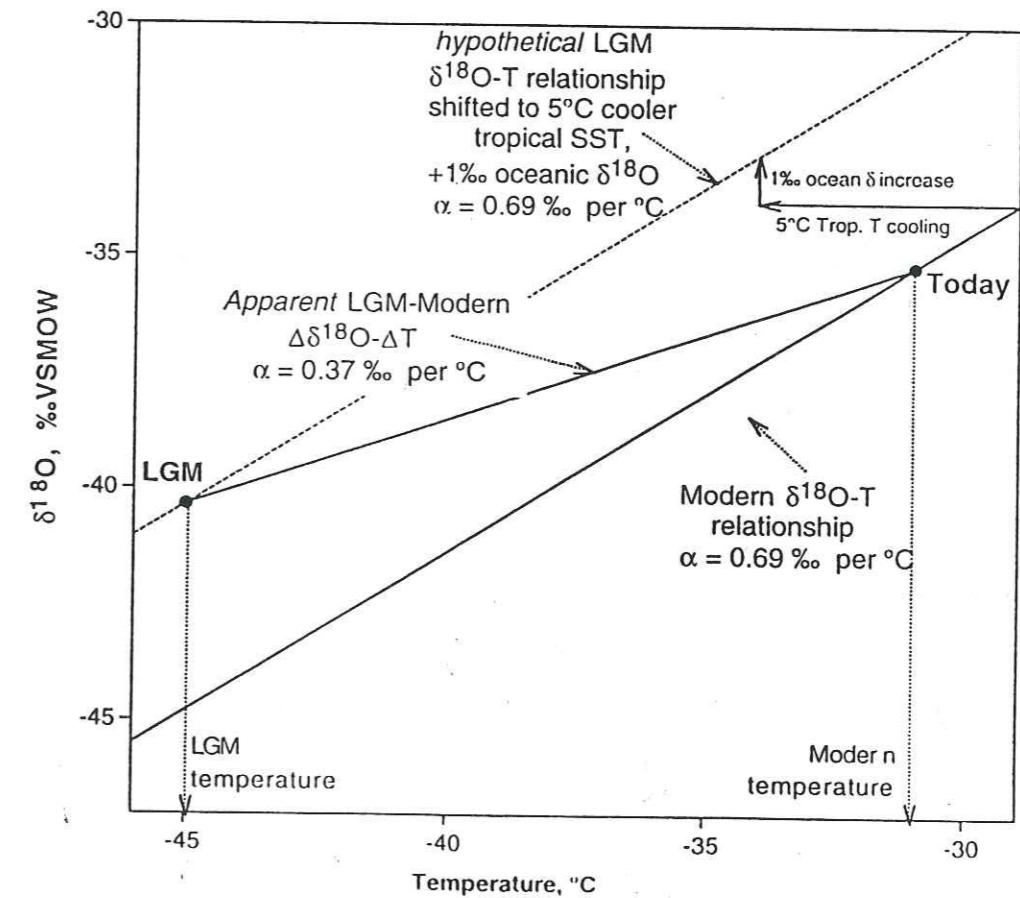


Figure 2-I-2 : Décalage de la relation  $\delta^{18}\text{O}$  - température entre le DMG et l'actuel.

D'après (Boyle, 1997).



Ce décalage serait dû à une baisse des températures dans les régions tropicales d'environ 5°C, donnant un décalage d'environ 3.5 ‰ sur l'ordonnée à l'origine (figure 2-I-2). Il résulte de cette explication une « pente apparente » entre le DMG et l'actuel de 0.37 ‰/°C, en accord avec les résultats de Cuffey, et al., (1995).

Enfin, nous n'avons pas mentionné d'autres facteurs influençant directement la teneur isotopique : les changements éventuels d'origine des précipitations (entre l'actuel et le DMG par exemple), ou l'occurrence saisonnière des précipitations (il est rare qu'elles soient régulièrement réparties au cours de l'année, et il peut en résulter un biais dans l'enregistrement isotopique). Un autre problème est constitué par le choix de la température de référence utilisée : faut-il mieux utiliser la température de l'air (AWS), la température d'inversion, ou encore la température mesurée à 10 m dans la neige? Tous ces éléments sont autant de facteurs d'imprécision pour l'interprétation des forages polaires. Il faut en effet bien garder à l'esprit que les isotopes reflètent uniquement les températures des événements précipitants, et ne constituent pas un enregistrement monotone et continu de la température moyenne du site considéré.

D'autres éléments de réflexion concernant l'interprétation des teneurs isotopiques de la glace sont présentées par Jouzel, et al., (sous presse). La conclusion majeure de cette étude est qu'au premier ordre les isotopes sont essentiellement influencés par la température, et que l'utilisation des enregistrements isotopiques en tant qu'indicateur des variations passées de température reste valide.

Dans ce contexte, l'étude des teneurs isotopiques d'échantillons de neige de surface peut nous aider à mieux définir les variations spatiales du thermomètre isotopique et à mieux comprendre les mécanismes qui les gouvernent, conjointement avec l'étude de l'excès en deutérium comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre (cf. 2-II-3 et 2-III).

## 2-II ETUDE DE NOUVEAUX SITES EN ANTARCTIQUE DE L'EST :

### 2-II-1) Description des données :

Pour notre étude, nous disposons d'échantillons provenant de trois sites : le glacier Lambert, la traverse Dumont d'Urville-Dôme C et le Law-Dôme. Ces zones sont localisées sur la carte présentée figure 2-II-1.

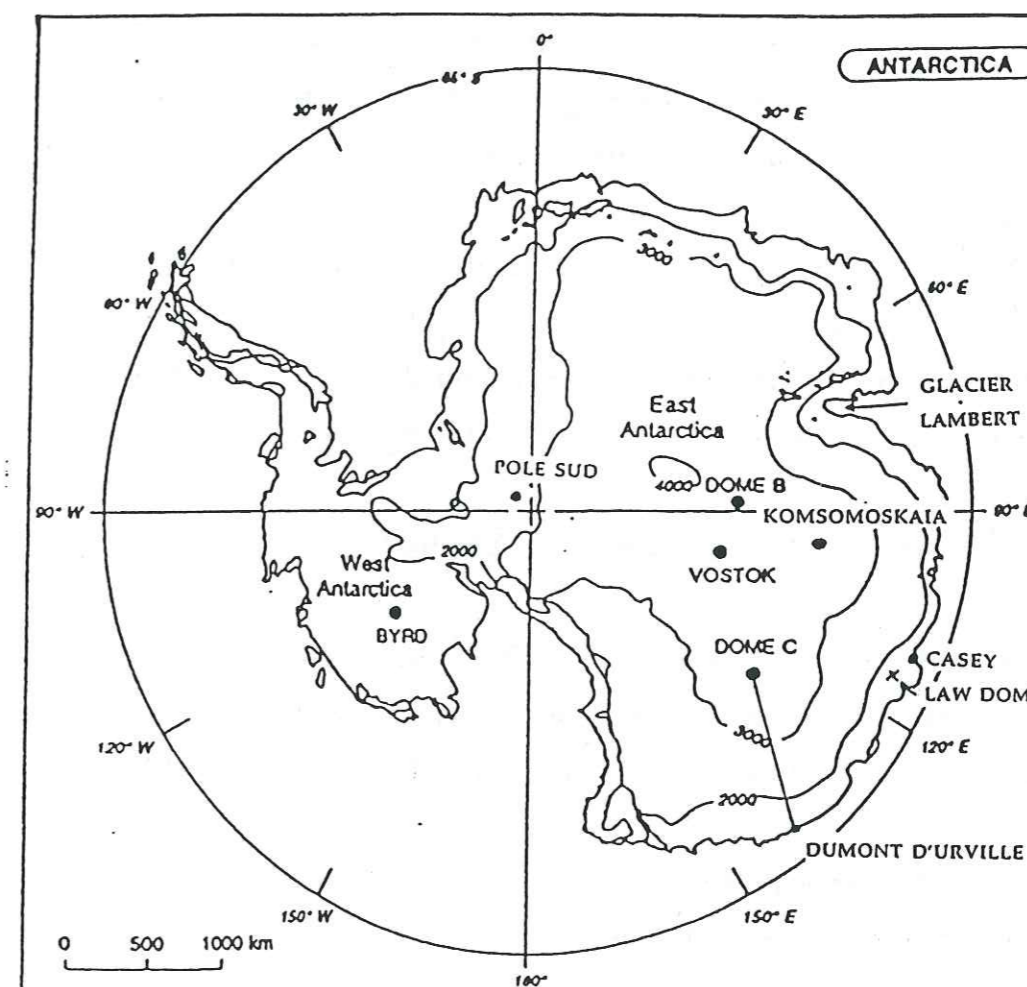


Figure 2-II-1 : Carte de l'Antarctique avec la situation géographique des sites étudiés.

Le bassin du glacier Lambert se situe en Antarctique de l'Est (54°-78° E ; 67-76° S) et constitue une zone jusqu'alors peu explorée et particulièrement intéressante. En effet, le glacier Lambert compte parmi les plus importants en Antarctique de par sa superficie, et joue à ce titre un rôle majeur au niveau de



l'écoulement de la calotte, en drainant près d'un cinquième de la glace de l'Antarctique de l'Est (Hambrey et Dowdeswell, 1994). Cette région constitue également une importante zone de convergence des vents catabatiques (vents froids de gravité qui s'écoulent le long de la pente en surface, et qui peuvent être très violents - supérieurs à 200 km/h près des côtes). A notre connaissance, la neige déposée dans cette zone n'a encore jamais fait l'objet d'une étude isotopique.

L'axe de traversée entre la base française de Dumont d'Urville et le Dôme C a été étudié pour les teneurs isotopiques dans les années 1970 (Lorius et Merlivat, 1977 ; Lorius, et al., 1969). La perspective du nouveau forage profond à Dôme C qui a débuté en 1996 dans le cadre du projet européen EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica, Lorius et Jouzel, 1993), soulève un regain d'intérêt pour ce site.

Enfin, pour le site de Law Dome, nous disposons de nouvelles données issues du forage de DSS et de petits forages de névé complémentaires. La forte accumulation sur ce site permet en particulier de préserver de façon univoque les variations saisonnières et d'obtenir une datation précise.

### 2-II-1-a) Le bassin du glacier Lambert :

L'étude du bassin du glacier Lambert s'inscrit dans le cadre du programme LARGE (Lambert Amery Regional Glaciology Experiment) dont l'un des objectifs est de mieux contraindre la dynamique et le bilan de masse de l'ensemble de cette région (glacier Lambert et plate forme d'Amery) qui couvre près d'un million de km<sup>2</sup>. Entre 1989-90 et 1994-95, plusieurs raids ont été effectués par les « Australian National Antarctic Research Expeditions » (ANARE) dans la région du glacier Lambert (Highman et Craven, 1997). Au cours de trois de ces raids, des échantillons de neige de surface ont été prélevés régulièrement tous les trente kilomètres, entre les stations australiennes de Mawson et de Davis. Les différents sites de prélèvement sont désignés sur la figure 2-II-2. Ces trois raids ont permis de collecter un total de 383 échantillons, représentatifs de 96 sites distincts. Pour chacun des échantillons, nous avons procédé à la mesure de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$ , soit plus de 1000 analyses au total. La route principale suivie par les différentes traverses se situe entre 1000 et 3000 m d'altitude (cf. figure 2-II-2).

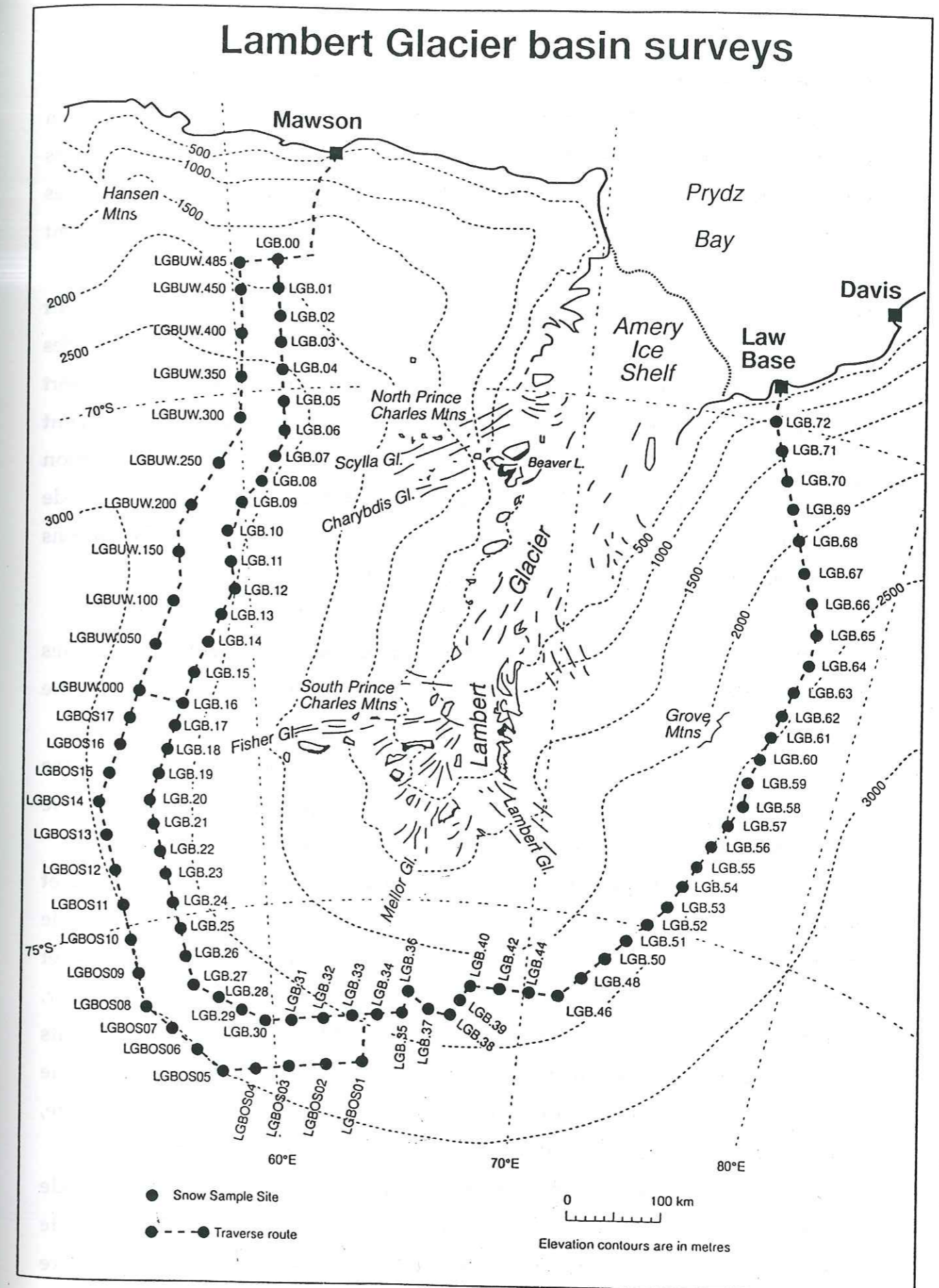


Figure 2-II-2 : Traverses glaciologiques et topographie du bassin du Glacier Lambert. Les sites d'échantillonnage sont représentés par les points. Les lignes de niveaux sont également figurées.



• *Echantillonnage :*

Pour les échantillons de neige de surface, il est important d'intégrer un grand nombre d'années (au moins 5 ans) pour pouvoir dégager les tendances générales du signal isotopique. En effet, il existe une variabilité interannuelle des teneurs isotopiques. Cette variabilité est liée à plusieurs facteurs. Le premier tient au taux de précipitation, qui peut varier significativement d'une année sur l'autre. A cette première source de variation, vient s'ajouter l'influence du vent qui modifie la stratigraphie de la neige en surface et mélange les différentes couches. La composition isotopique de la neige se voit donc modifiée par rapport à sa composition initiale. Des phénomènes ponctuels de fusion estivale peuvent également se produire et contribuer à la modification de la composition isotopique de la neige. Les deux derniers phénomènes que nous venons de mentionner ont essentiellement une influence localisée et nous désignerons leurs effets sous le terme de « variabilité spatiale ».

Pour tenir compte de la variabilité du signal, et pouvoir dégager les tendances générales du signal isotopique, nous avons suivi un protocole d'échantillonnage précis.

L'échantillonnage a été effectué par Ren Jiawen au cours de la première traverse et par Martin Highman et Rob Kiernan pour les suivantes. La procédure suivie est un peu différente pour chacun des raids et s'établit de la façon suivante :

- la première traverse a été effectuée entre novembre 1992 et janvier 1993. Elle est partie de Mawson et est revenue à Mawson. Les sites de prélèvement durant cette période sont ceux qui s'intercalent entre LGB 00 et LGB 16 sur la route aller, et entre LGBUW 00 et LGBUW 450 sur la route retour. Pour tous ces sites, nous disposons de 4 échantillons issus de deux puits d'environ 2 m de profondeur, et séparés d'une dizaine de mètres. Chaque échantillon est obtenu à partir du mélange de la neige d'une tranche de la carotte, découpée dans sa longueur pour intégrer plusieurs années d'accumulation;

- la seconde traverse a été effectuée pendant la période novembre 1993 - janvier 1994, entre les stations de Mawson et Davis (route principale). Les sites de prélèvement concernés sont ceux qui s'intercalent entre LGB 17 et LGB 72. Pour tous ces sites, nous disposons de 2 échantillons issus d'un puits unique d'environ 2 m de profondeur. Chacun des échantillons est obtenu à

partir du mélange de la neige d'une tranche différente de la carotte, découpée dans sa longueur pour intégrer plusieurs années d'accumulation ;

- la troisième et dernière traverse a été effectuée pendant la période novembre 1994 - janvier 1994, dans le sens inverse de la seconde (Davis-Mawson). Les sites de prélèvement concernés sont LGB 70, 34, 13, 10, 07, 04, 02, et 00 sur la route principale et l'ensemble des sites LGBOS (cf figure 2-II1). La procédure d'échantillonnage est ici un peu différente de celle des deux raids précédents car nous disposons ici de cinq échantillons. Ils proviennent d'un puits unique d'environ 2 m de profondeur qui a été découpé en cinq morceaux de longueur équivalente, chaque échantillon correspondant à l'un de ces morceaux.

En faisant la moyenne de l'ensemble des échantillons dont nous disposons pour chaque site, nous prenons en compte les phénomènes de variabilité et, dans la plupart des cas, nous intégrons un nombre d'années suffisant (cf paragraphe suivant) pour que notre signal soit représentatif d'une tendance générale.

• *Données complémentaires :*

Outre le prélèvement des échantillons destinés à l'analyse isotopique, les traverses ont permis de recueillir un certain nombre d'autres informations (*Highman et Craven, 1997*) utiles dans le cadre de notre étude. En particulier, nous disposons de données de température mesurée dans la neige (en général à 10 m de profondeur), de l'altitude (mesure GPS, Global Positioning System), de mesures de densité (sur les 2 premiers mètres) et d'accumulation pour chaque site de la route principale. Les données d'accumulation que nous avons utilisées représentent une moyenne glissante sur 30 points, établie à partir des mesures effectuées sur des bambous régulièrement répartis tous les deux kilomètres le long de la route principale. Pour chaque site, nous disposons également de ces coordonnées géographiques (latitude, longitude et altitude). Ces données nous ont été fournies par N. Young et ont été compilées par M. Highman et M. Craven (*Highman et Craven, 1997*). L'ensemble de tous ces résultats ainsi que les résultats des analyses isotopiques figurent en annexe B.

Pour les routes Ouest (LGBUW et LGBOS) du bassin, nous ne disposons pas de l'ensemble de toutes ces données et nous avons procédé par interpolation pour obtenir une estimation des températures. Cette interpolation a été faite à partir



du gradient température-altitude déduit des sites de la route principale ; ce gradient est de l'ordre de  $0.9^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$  et relativement constant dans toute la zone.

• *Représentativité des échantillons du glacier Lambert :*

Les études menées sur le bilan de masse en surface du bassin du glacier Lambert révèlent plusieurs informations importantes (Highman et Craven, 1997):

- l'accumulation moyenne sur l'ensemble de la région est faible (environ 190 mm de neige équivalent par an), mais il existe de fortes disparités locales ;

- la variabilité interannuelle est très marquée et l'accumulation peut varier de plus de 50% d'une année sur l'autre ;

- localement, les vents catabatiques et la topographie jouent un rôle important au niveau de la variabilité spatiale.

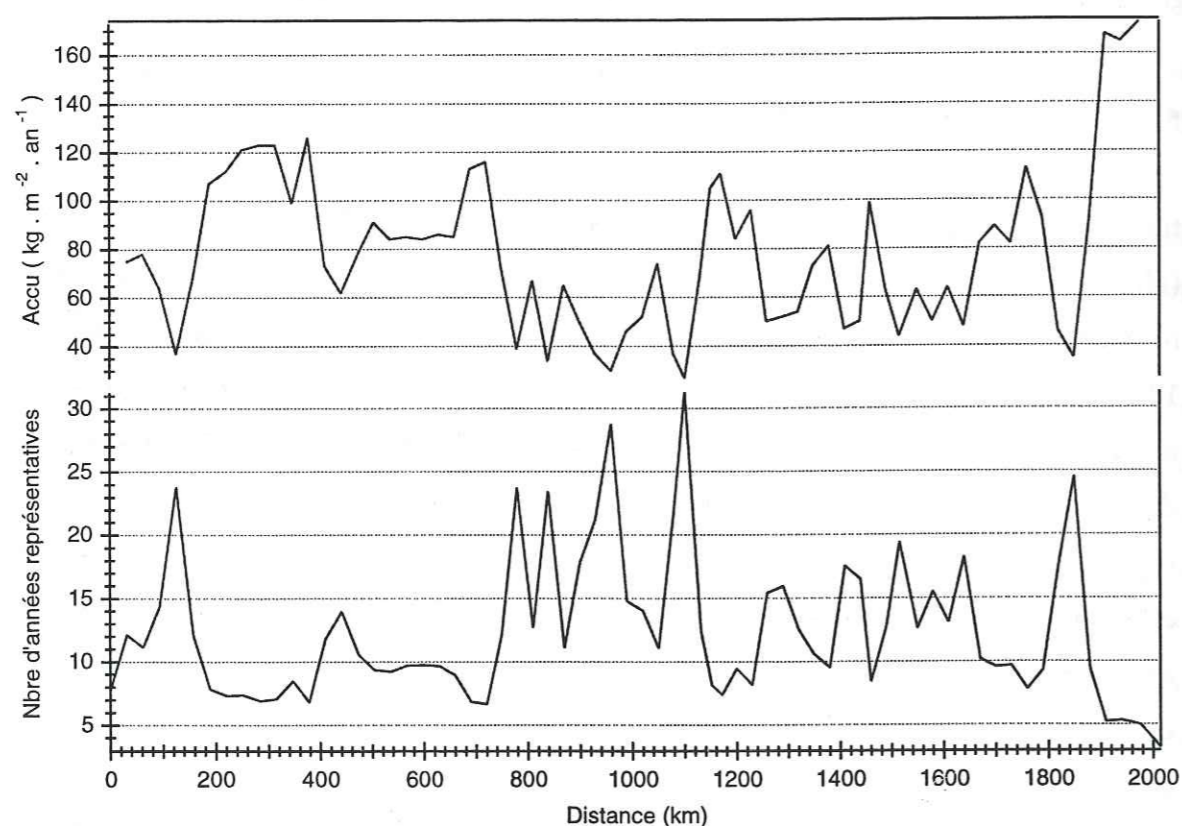


Figure 2-II-3 : Représentativité des échantillons isotopiques du bassin du glacier Lambert ; accumulation et nombre d'années représentatives pour chaque site. L'abscisse désigne la distance de chaque site par rapport au point LGB 00, situé près de Mawson.

Pour toutes ces raisons, nous avons dans un premier temps cherché à évaluer la validité de nos résultats dans le cadre d'une étude des tendances générales. La figure 2-II-3 résume le nombre d'années représentatives pour chaque site de prélèvement, et l'accumulation, en fonction de la distance par rapport à LGB 00, le long de la route principale. Cette figure confirme la bonne représentativité de nos échantillons puisqu'ils reflètent au moins cinq ans d'accumulation dans les cas les plus défavorables, et en général de huit à quinze ans. L'anti-corrélation avec l'accumulation est bien marquée ( $R=-0.85$ ), et les échantillons issus des zones de faible accumulation sont représentatifs d'un plus grand nombre d'années. Nous disposons donc d'une base de données valide et pour laquelle l'effet de la variabilité est atténué, compte-tenu du grand nombre d'années prises en compte par chaque échantillon.

• *Variabilité temporelle :*

L'utilisation des résultats obtenus pour les prélèvements effectués en 1993-94 et en 1994-95 à un an d'intervalle pour les mêmes site permet une estimation au premier ordre de la variabilité locale (table 2-II-1).

La comparaison présentée montre que la variabilité temporelle (exprimée comme la différence entre la mesure de l'échantillon 93-94 et celle de l'échantillon 94-95) est significative : 6 % en moyenne avec des écarts beaucoup plus importants pour certains échantillons. Néanmoins, pris dans son ensemble, le bassin Est ne montre pas de variabilité interannuelle (les moyennes des colonnes 2 et 3 étant quasi identiques), ce qui confirme le caractère local du rôle joué par le vent ou la topographie (sastruggis). Plus globalement, cette absence de variabilité sur le long terme peut être attribuée à une stabilité des conditions météorologiques pendant cette période. En effet, la variabilité temporelle intègre non seulement la variabilité spatiale (liée au vent), le signal d'origine des précipitations (i.e. les zones d'évaporation et de formation du nuage), mais aussi l'intensité et la fréquence des événements précipitants (contraste été/hiver par exemple). Toutefois une étude sur une période plus longue est nécessaire pour pouvoir avoir confirmation de la stabilité météorologique de cette région.



Site	Echantillon 1 δD (‰)	Echantillon 2 δD (‰)	Différence 1-2 (‰)	Moyenne δD (‰)
LGB34	-333.28	-316.89	16.39	-325.09
LGB35	-300.32	-297.67	2.65	-298.99
LGB36	-310.3	-315.41	5.11	-312.86
LGB37	-334.12	-321.66	12.46	-327.89
LGB38	-338.91	-338.2	0.71	-338.55
LGB39	-312.1	-327.09	14.99	-319.59
LGB40	-307.48	-313.77	6.29	-310.63
LGB42	-315.44	-322.48	7.04	-318.96
LGB44	-299.62	-305.53	5.91	-302.57
LGB46	-325.8	-323.88	1.92	-324.84
LGB48	-315.86	-309.6	6.26	-312.73
LGB50	-310.28	-302.97	7.31	-306.63
LGB51	-319.2	-314.79	4.41	-316.99
LGB52	-329.97	-328.4	1.57	-329.19
LGB53	-329.64	-324.98	4.66	-327.31
LGB54	-331.66	-327.98	3.68	-329.82
LGB55	-329.26	-326.83	2.43	-328.04
LGB56	-303.86	-307.19	3.33	-305.52
LGB57	-322.41	-317.17	5.24	-319.79
LGB58	-298.11	-297.24	0.87	-297.67
LGB59	-326.39	-329.47	3.08	-327.93
LGB60	-306.04	-300.53	5.51	-303.29
LGB61	-326.22	-332.81	6.59	-329.51
LGB62	-312.89	-311.1	1.79	-312
LGB63	-303.41	-296.9	6.51	-300.16
LGB64	-304.38	-304.8	0.42	-304.59
LGB65	-306.51	-315.48	8.97	-311
LGB66	-289.52	-289.11	0.41	-289.32
LGB67	-288.11	-284.64	3.47	-286.38
LGB68	-274.93	-290.91	15.98	-282.92
LGB69	-255.16	-261.28	6.12	-258.22
LGB70	-249.23	-239.78	9.45	-244.5
<b>Moyenne</b>	<b>-309.7</b>	<b>-309.3</b>	<b>5.7</b>	<b>-309.5</b>
<b>Ecart type (1σ)</b>	<b>21.3</b>	<b>20.7</b>	<b>4.3</b>	<b>20.7</b>

Table 2-II-1 : Estimation de la variabilité interannuelle pour le bassin Est du glacier Lambert.

#### 2-II-1-b) L'axe Dumont d'Urville - Dôme C :

Dans le cadre du projet EPICA et de la préparation du nouveau forage au Dôme C, des raids entre la base française permanente de Dumont d'Urville et Dôme Concordia ont lieu chaque année depuis trois ans. L'objectif de ces raids est

l'acheminement de la logistique et du matériel pour le futur forage profond et la mise en place de la nouvelle base, mais ils sont aussi mis à profit pour quelques études scientifiques. A ce titre, les raids 1994-1995 et 1995-1996 ont permis la collecte de 285 échantillons de neige pour analyse isotopique, sur une douzaine de stations différentes le long du parcours. Les prélèvements ont été effectués par F. Candaudap du LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement de Grenoble). L'axe Dumont d'Urville-Dôme C qui a été emprunté est noté sur la figure 2-II-1.

#### • Echantillonnage :

Nous disposons de deux types d'échantillons (voir carte) :

- des échantillons qui représentent la composition moyenne du premier mètre de neige. Pour ce faire, un puits d'un mètre de profondeur est creusé à la pelle, puis une tranche de la paroi du trou est échantillonnée, mélangée de façon homogène et deux aliquotes sont prélevés (Candaudap, 1995 ; Candaudap, 1996).

- des échantillons prélevés régulièrement tous les 3 ou 4 cm dans des puits de 1 à 3 mètres de profondeur selon les sites.

Cette méthode de prélèvement nous assure des échantillons représentatifs de plusieurs années d'accumulation et, le cas échéant, la possibilité de distinguer des variations à court terme pour les puits échantillonnés finement. Les prélèvements n'ont pas été effectués dans la zone proche de la côte, où la pente, l'accumulation et les vents sont plus importants que sur le plateau et sont susceptibles de perturber l'enregistrement isotopique (Allison, et al., 1993).

#### • Variabilité spatiale :

Le choix de la méthode d'échantillonnage privilégie ici de nouveau l'intégration d'un grand nombre d'années d'accumulation (que nous pouvons estimer dans le cas de Dôme C à quelques dizaines d'années, compte-tenu du faible taux d'accumulation - de l'ordre de 10 cm de neige par an, Petit, et al., 1982-) plutôt que la prise en compte d'une variabilité spatiale. Pour estimer la validité de cette méthode, nous avons comparé deux puits échantillonnés finement à Dôme C. Ces deux puits sont distants de quelques dizaines de kilomètres au plus, et les prélèvements ont été effectués à un an d'intervalle. Les deux puits n'ont pas



rigoureusement la même résolution ni la même longueur : un échantillon tous les 2.5 cm jusqu'à une profondeur de 1.40 m puis tous 3 cm pour le puits 94/95 (3 mètre au total), tandis que le puits 95/96 est échantillonné régulièrement à raison d'un échantillon tous les 2.5 cm, sur une profondeur de 2 m. Sur la figure 2-II-4, qui présente les deux profils isotopiques, nous avons procédé à un rééchantillonnage régulier sur la partie basse du forage 94/95, et nous avons également tenu compte de la différence d'âge (1 an) en décalant les profondeurs de forage 95/96 de 10 cm (accumulation moyenne sur un an).

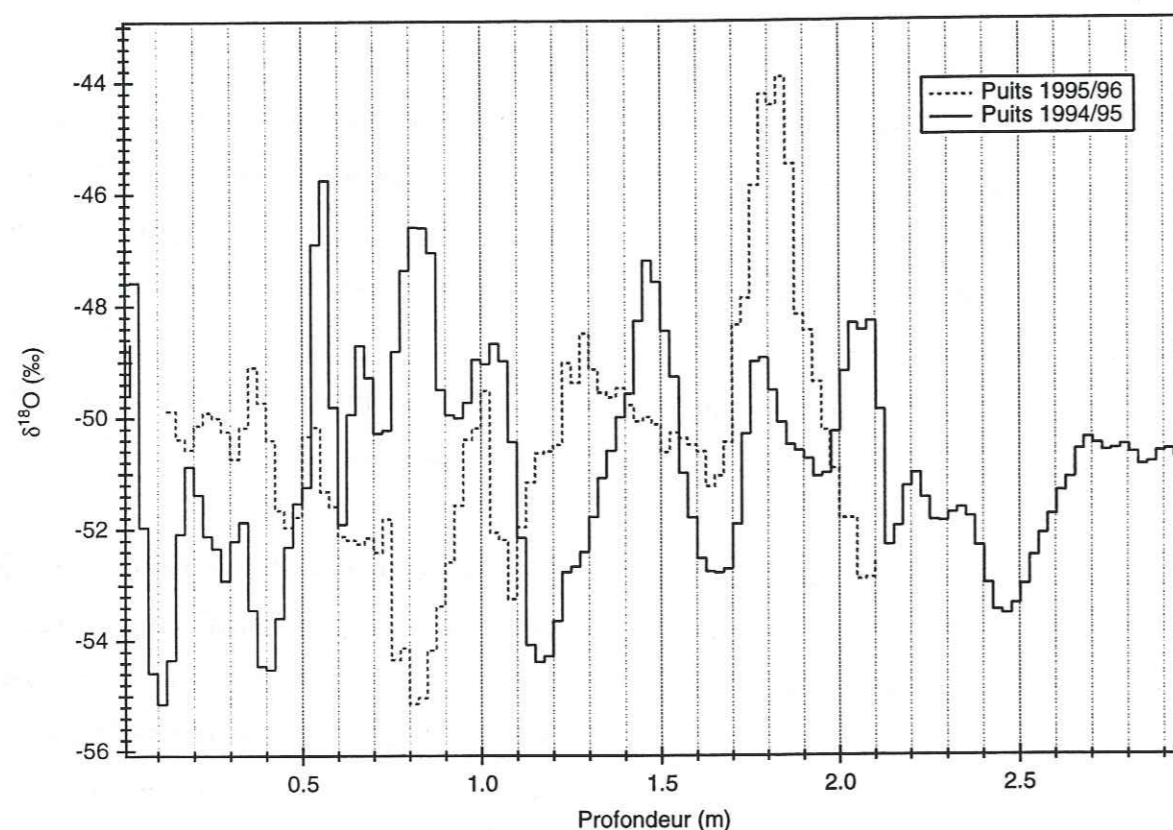


Figure 2-II-4 : Comparaison des deux forages fins de Dôme C. Illustration de la variabilité spatiale.

Malgré ces précautions, les deux profils apparaissent très différents, et ils ne sont en rien superposables. Ceci atteste donc de l'importance du phénomène de variabilité, même sur une échelle très locale. Néanmoins, si nous nous intéressons aux valeurs moyennes de chacun de ces deux petits puits, un bon accord existe puisque nous obtenons des rapports isotopiques de -398.1 ‰ et -393.9 ‰ respectivement, soit une différence de 4 ‰. Des études de la représentativité

des échantillons pour cette zone ont déjà été conduites il y a quelques années (Lorius et Merlivat, 1977 ; Petit, et al., 1982). Elles ont montré que la dispersion des résultats obtenus en un site donné, pour des échantillons prélevés en divers points de la zone ne dépassait pas 5-6 ‰, avec des écarts maximaux à la moyenne de l'ordre de 10 ‰ pour le site de Dôme C. De plus, la prise en compte d'une dizaine d'années d'accumulation assurait une bonne représentativité des échantillons. Nos résultats s'accordent bien avec ces études, qui confirment la bonne représentativité de nos échantillons. Ils valident également la méthode de prélèvement utilisée.

• *Données complémentaires :*

Nous ne disposons pas d'autres données pour ces échantillons, et nous utiliserons donc la base de données publiée par Lorius et Merlivat, (1977). Nous procéderons par interpolation linéaire pour les sites nouveaux (interpolation entre les sites les plus proches).

**2-II-1-c) Le site du Law-Dome :**

Le Law-Dome constitue une petite calotte côtière, située dans la terre de Wilkes, à l'Est de la station Australienne de Casey. Ce site fait l'objet d'études glaciologiques de la part des Australiens depuis une vingtaine d'années. En 1988, un forage profond a été initié sur le site de Dome South Summit (DSS) à 4.6 kilomètres au Sud Sud-Ouest du point culminant du Dôme (voir carte sur la figure 2-II-5). Il a permis d'obtenir d'une carotte couvrant les 1200 m d'épaisseur de la calotte (socle rocheux atteint en 1993). La caractéristique majeure et l'intérêt du Law-Dome tiennent au fort taux de précipitation et aux températures froides (-22°C en moyenne annuelle) qui règnent sur cette région. Il en résulte un fort taux d'accumulation (0.7 m de glace équivalent par an) et l'absence de phénomènes de fusion estivale (Morgan, et al., 1997). Ces deux caractéristiques confèrent à l'enregistrement isotopique une très bonne résolution temporelle (avec une datation précise et fiable, voir chapitre 3) et en font un site privilégié pour l'étude des variations saisonnières dont les cycles apparaissent très clairement (Van Ommen et Morgan, 1996).



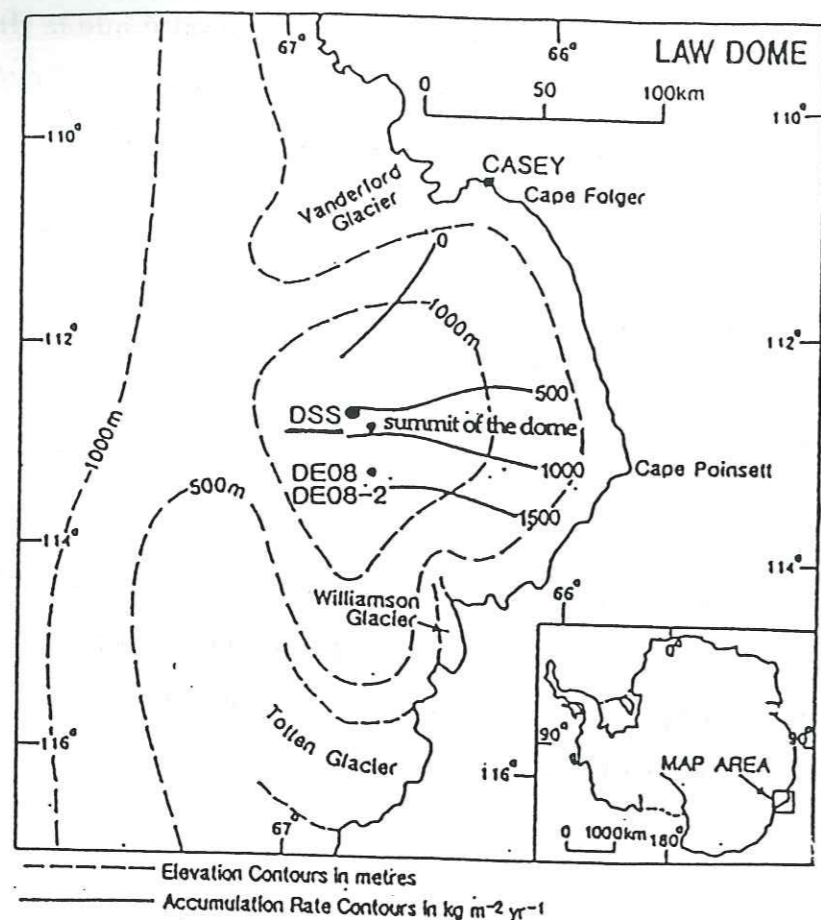


Figure 2-II-5 : Carte du Law-Dome, montrant la localisation du forage DSS, et les iso-contours pour l'altitude (traits tiretés) et l'accumulation (en gras). Le sommet du dôme est également représenté. Adapté de Etheridge et al. 1996.

En complément du forage profond, deux autres petits forages d'une dizaine de mètres ont été effectués en 1987 (DSS 87P) et 1992 (DSS 92P) pour compléter et prolonger le forage de DSS pour les périodes très récentes.

Dans ce chapitre nous porterons une attention plus particulière à ces petits forages et aux effets saisonniers qu'ils mettent en évidence.

• *Echantillonnage :*

Nous disposons de deux types d'échantillons saisonniers qui proviennent de prélèvements discontinus sur la carotte profonde de DSS, et des forages DSS 87P et DSS 92P.

Pour DSS, nous avons effectué des mesures isotopiques sur l'ensemble des échantillons sélectionnés pour l'étude de la teneur en air (voir chapitre 4). Dans ce chapitre nous n'avons retenu que les mesures effectuées pour les profondeurs

de 200, 394 et 591 mètres. Chaque intervalle de profondeur comprend deux cycles saisonniers, et chaque échantillon est représentatif de 3 centimètres de glace.

Le puits DSS 87P a été foré à environ 2 m de DSS et atteint 12.4 m de profondeur. Il a été échantillonné régulièrement à raison d'un échantillon tous les cinq centimètres de neige.

Le puits DSS 92P a été foré à environ 200 m au Sud Ouest de DSS et atteint 9.6 m de profondeur. Il a été échantillonné tous les sept centimètres en surface, puis tous les cinq centimètres.

• *Données complémentaires :*

Pour le site de DSS, nous disposons d'informations météorologiques : température, pression, vitesse et direction du vent au sommet du Law Dome (données AWS) pour la période 1986-1991. Pour la station côtière de Casey, les relevés météorologiques existent depuis 1957. Des données d'extension de la glace de mer sont également disponibles pour cette zone (Jacka, 1987 ; Allison et Worby, 1994).

2-II-2) Thermomètre isotopique :

2-II-2-a) Le bassin du glacier Lambert :

• *Discussion :*

Sur la figure 2-II-6, nous avons représenté la relation  $\delta/T_s$  pour l'ensemble des points du glacier Lambert. Nous retrouvons la relation linéaire qui relie la composition isotopique à la température de surface du site avec un coefficient de corrélation satisfaisant ( $R = 0.84$ ). Le gradient spatial pour la zone considérée vaut environ 5‰/°C ( $\delta D$ ), et l'erreur associée à cette détermination est de l'ordre de 7%. Néanmoins, il apparaît une dispersion importante, notamment pour les sites où la température est inférieure à -40°C (certains sites s'écartent de près de 40 ‰ de la droite moyenne).



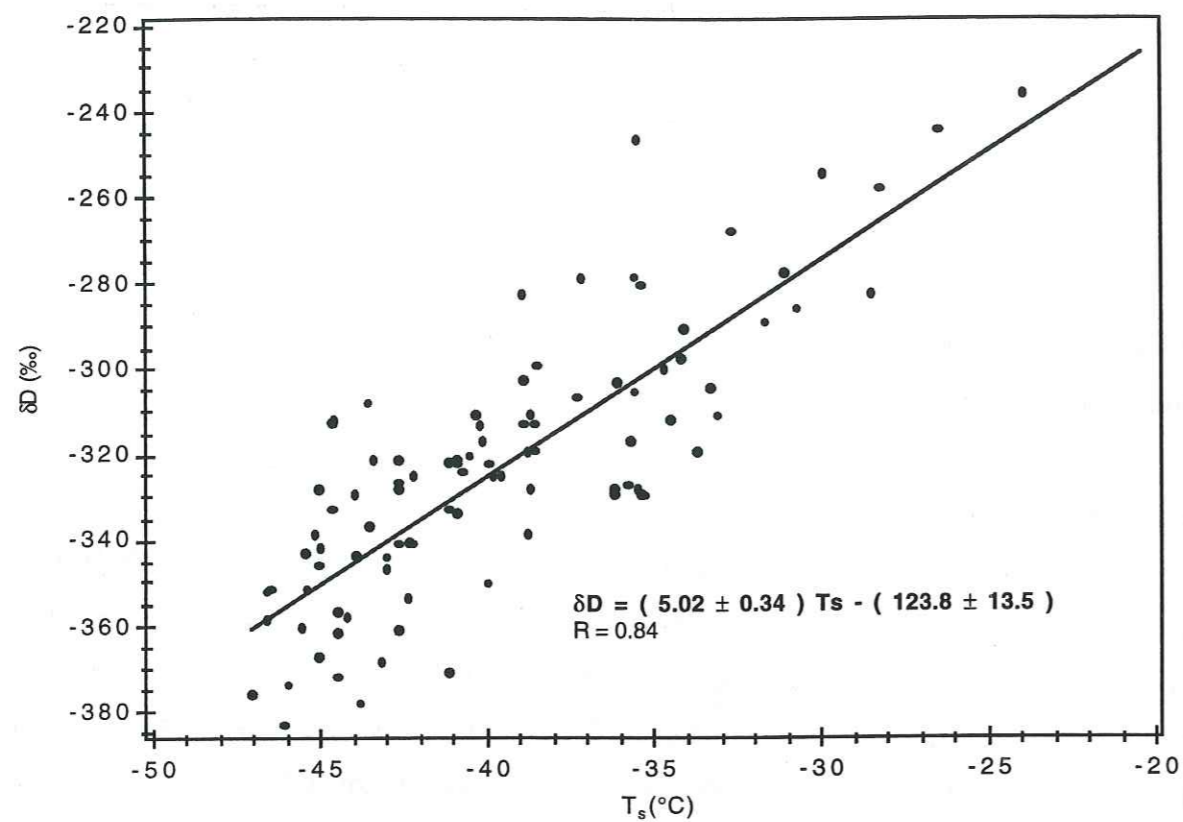


Figure 2-II-6 : Relation  $\delta/T$  pour l'ensemble du bassin du glacier Lambert.

Afin de déterminer si cette dispersion pouvait être expliquée par des effets locaux, nous avons représenté la répartition des teneurs isotopiques, conjointement avec la température et l'altitude, pour chaque site de la route principale (fig. 2-II-7). Plusieurs informations émergent de cette figure. Tout d'abord, la très bonne corrélation entre teneur isotopique et température est confirmée, et les zones de faibles teneurs correspondent aux zones les plus froides. Les fluctuations de température semblent régies par les changements d'altitude des sites, les sites les plus élevés présentant les températures les plus froides, et les sites côtiers les températures les plus chaudes. Mais surtout, ce diagramme fait apparaître deux zones homogènes bien distinctes, l'une correspondant au bassin Ouest (teneurs isotopiques et températures les plus faibles) et l'autre au bassin Est (teneurs isotopiques et températures plus élevées). La transition se fait brutalement autour du site LGB32, et correspond à un changement d'altitude de l'ordre de 400 m. Cette variation d'altitude s'accompagne d'une variation moyenne de température d'environ 4 à 5°C. Une telle variation de température devrait se refléter au niveau des compositions

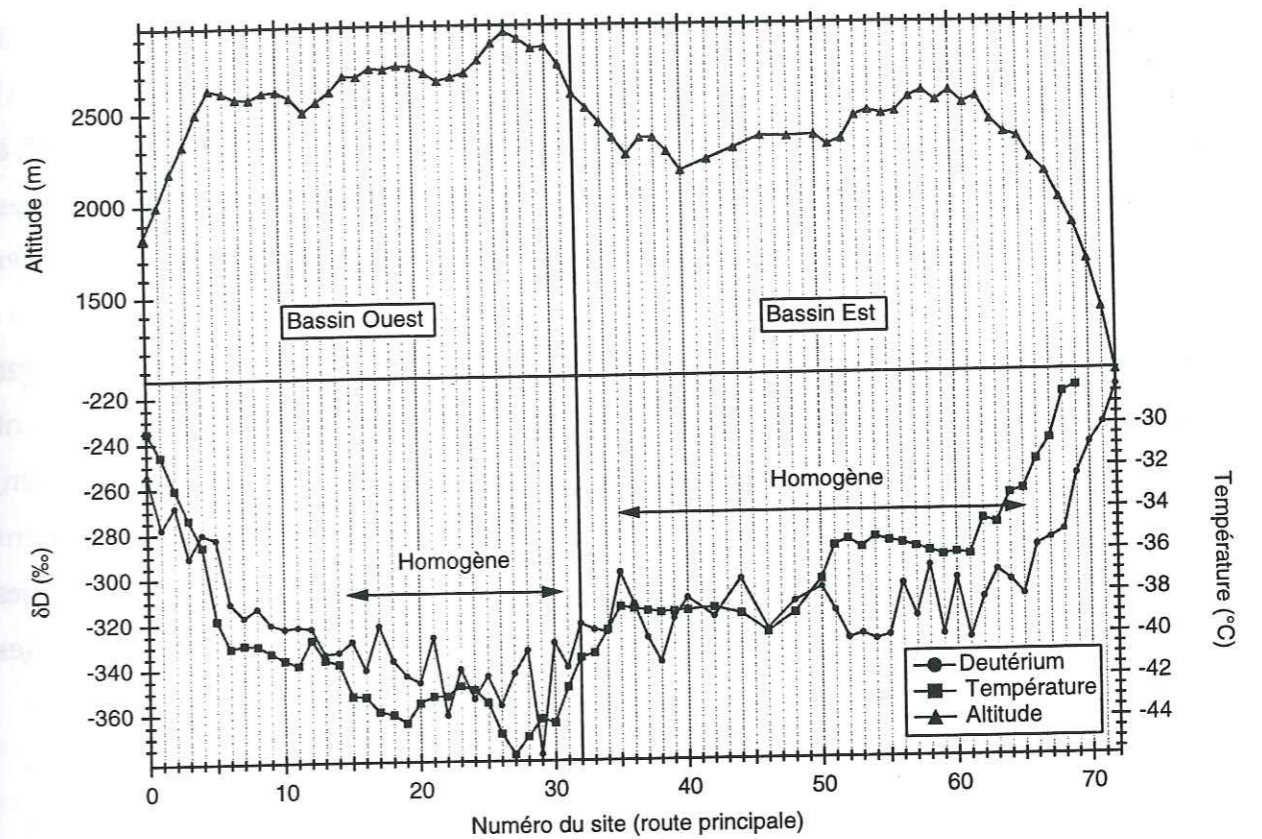


Figure 2-II-7 : Répartition des teneurs isotopiques, de la température et de l'altitude pour chacun des sites de la route principale. L'abscisse désigne le numéro de chaque site, respectivement 0 pour LGB00, 1 pour LGB01, etc...

isotopiques par une différence de l'ordre de 20 à 25 ‰ d'après le gradient  $\delta/T$  obtenu sur la figure 2-II-7. Or, les résultats que nous obtenons montrent une différence beaucoup plus importante, proche de 40 ‰ dans les compositions isotopiques moyennes caractérisant chacun des deux bords du bassin.

Outre l'altitude (i.e. la température), qui ne suffit pas ici à expliquer la totalité de la différence de composition isotopique observée, d'autres facteurs peuvent contribuer à modifier la composition isotopique des précipitations : i) un effet de continentalité, ii) une forte hétérogénéité dans la répartition des précipitations au cours de l'année (effet saisonnier), iii) une origine différente des précipitations. Dans le cas présent, l'effet de continentalité n'est pas un bon candidat à l'explication de l'écart rencontré entre les deux bords du bassin, parce que tous les sites concernés (Ouest ou Est) sont à peu près équidistants de la côte (en particulier les sites de transition, LGB30 à LGB38 qui se situent à environ 1000 km la côte la plus proche). L'effet saisonnier est quant à lui beaucoup plus difficile



à quantifier, puisque nous ne disposons pas d'indications permettant de savoir à quel moment de l'année les événements précipitants ont lieu. Toutefois, il apparaît peu probable qu'un tel effet puisse à lui seul expliquer des écarts de 15 à 20 ‰. Il ne nous reste donc plus qu'une seule alternative pour expliquer les différences de teneurs isotopiques observées entre les deux bords du glacier Lambert : une origine différente des précipitations. Nous savons que la teneur isotopique des précipitations dépend non seulement des conditions particulières qui règnent sur le site d'étude, mais aussi des conditions initiales qui prévalent dans la zone d'origine de formation des nuages (température de surface de l'océan, humidité relative, vitesse du vent ...). Deux zones sources différentes peuvent donc conduire à des différences substantielles dans la composition isotopique des précipitations. C'est pourquoi nous suggérons deux origines distinctes pour les précipitations qui se produisent sur chacun des bassins Ouest et Est du glacier.

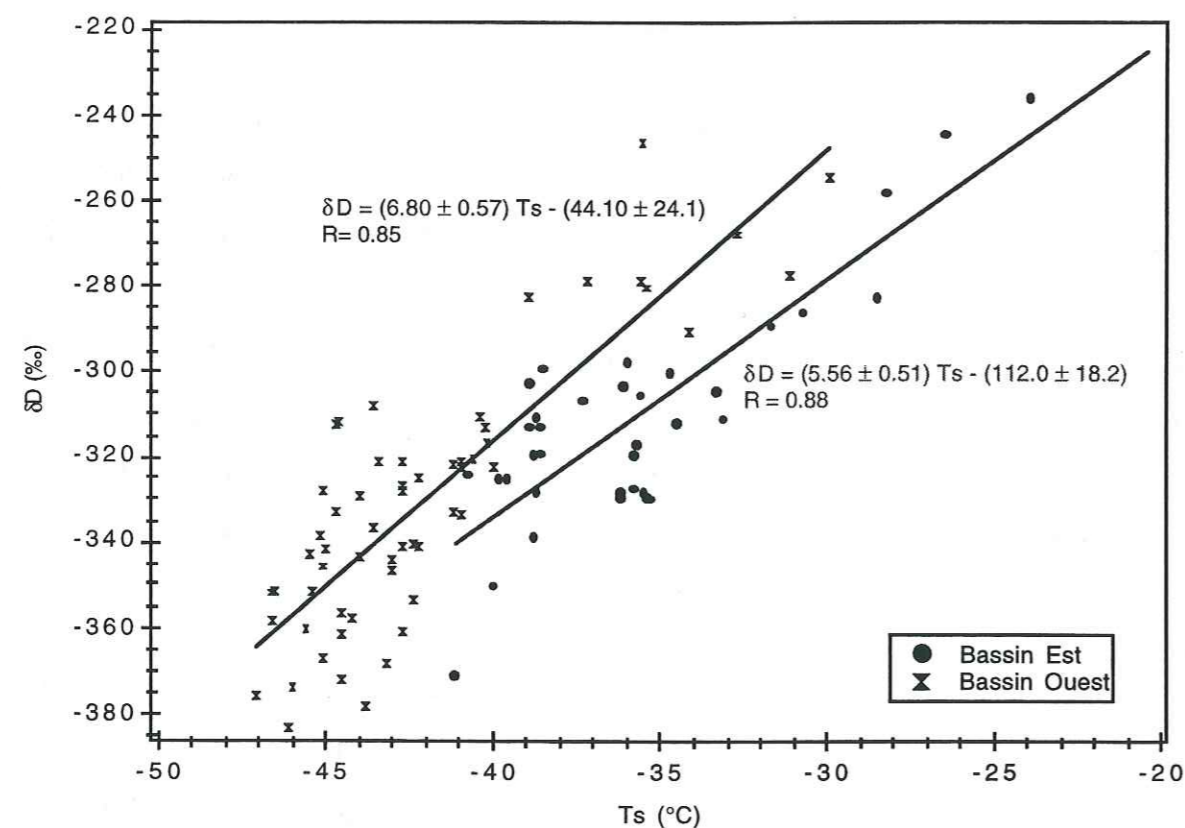


Figure 2-II-8 : Relation  $\delta/T$  pour les deux bassins du glacier Lambert.

Suivant cette hypothèse, nous avons établi de nouvelles corrélations entre teneur isotopique et température, en distinguant chacun des deux bords du bassin. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2-II-8, qui confirme

l'homogénéité de chaque zone, pour l'Ouest et l'Est du bassin. Dans les deux cas, nous pouvons définir une fonction  $\delta/T$  différente avec un coefficient de corrélation significatif (0.85 et 0.88) et meilleur que celui obtenu lorsque tous les points sont considérés globalement (figure 2-II-6). Nous obtenons ainsi un gradient qui vaut 6.8 ‰/°C pour le bord Ouest du bassin et 5.6 ‰/°C pour le bord Est, ce qui modifie significativement le résultat obtenu en considérant globalement tous les sites du bassin (5.0 ‰/°C).

• *Conclusion* :

Nous avons montré que pour la zone du glacier Lambert, la relation température-isotope est vérifiée. Le gradient spatial pour cette région varie entre 5.5 et 7 ‰/°C selon la zone considérée. Toutefois, l'utilisation d'un gradient moyen conduit à une sous-estimation de 11 à 35 % par rapport à l'estimation faite en utilisant indépendamment les sites des deux bords du bassin. Le thermomètre isotopique est donc soumis à des fluctuations importantes même sur une échelle géographique réduite. Dans le cas présent, nous suggérons qu'une origine différente des précipitations soit à l'origine de ces fluctuations. Plus généralement, notre étude met l'accent sur l'intérêt et l'importance de la calibration du thermomètre isotopique lorsque nous souhaitons utiliser celui-ci dans le cadre de l'interprétation de paléoenregistrements, mais aussi dans une certaine mesure, les limites de cette méthode. En particulier, chaque site de forage requiert une étude spécifique et approfondie si nous souhaitons aboutir à une estimation précise des paléotempératures.

**2-II-2-b) L'axe Dumont d'Urville - Dôme C :**

L'objectif est ici de comparer les nouvelles données issues des échantillons collectés lors des deux dernières années avec celles des raids effectués entre 1969 et 1973 par les Expéditions Polaires Françaises. Ces dernières ont fait l'objet d'une étude approfondie de la part de *Lorius, et al.*, (1969), et *Lorius et Merlivat*, (1977). La route suivie par tous les raids étant sensiblement la même chaque année depuis le début des raids au dôme C, nous avons ici une occasion unique de tester la validité de l'hypothèse d'invariant temporel communément admise pour le thermomètre isotopique. Bien entendu, il ne s'agit ici que d'un « test » sur une



très courte période (environ 20 ans), et pendant laquelle les conditions climatiques n'ont a priori pas varié.

Pour la période récente, nous ne disposons pas de nouvelles mesures de température effectuées à dix mètres dans la neige. Dans une première approche, nous avons donc utilisé celles données par *Lorius et Merlivat, (1977)*, en procédant par interpolation linéaire pour les nouveaux sites. Puis, dans un second temps, nous avons utilisé les relevés météorologiques des stations AWS situées le long de la route Dumont d'Urville-Dôme C. La moyenne des valeurs sur les cinq à dix dernières années est assimilée à la température moyenne annuelle du site AWS.

• *Discussion :*

- *Utilisation des données de température dans la neige à 10 m :*

La table 2-II-2 présente une comparaison des deux séries de résultats pour les sites communs ou proches. Même si les valeurs des nouveaux échantillons (raids 1995-96) apparaissent systématiquement plus faibles que les anciennes, il est remarquable de noter que la dispersion entre les deux séries de mesures ne dépasse pas la variabilité naturelle maximale (estimée à 10 ‰, cf. § 2-II-2-b). Nous pouvons donc estimer que la zone étudiée n'a pas subi de changement de régime climatique significatif au cours des vingt-cinq dernières années, et que le thermomètre isotopique n'a pas varié au cours de cette période.

Nous avons représenté les résultats obtenus par *Lorius et Merlivat, (1977)* conjointement avec nos résultats, en fonction de la température du site (température mesurée à 10 m dans la neige). Nous avons volontairement ignoré les sites côtiers dont la température est supérieure ou égale à -20°C, puisque nous n'avons pas de nouvelles données dans cette zone, et qu'elle possède en outre des caractéristiques qui lui sont propres (*Lorius et Merlivat, 1977*). Par contre, nous avons ajouté les points obtenus pour les stations Vostok, Komsomolskaya, Pôle Sud et Dôme B (*J. Jouzel, communication personnelle*) qui sont caractéristiques du plateau continental Est antarctique. Nous avons également fait figurer le site de DSS.

Site	Altitude (m)	Raid 1995-1996 δD (‰)	Raid 1971-1973 δD (‰)	Ecart (‰)
D61	2280	-257.5	-261.3	3.8
D68	2425	-301.9	-291.8	-10.1
D79	2500	-317.9		
D80	2500	-305.3	-300.8	-4.5
D95	2735	-327.5		
D97	2770		-331.5	
D101	2843	-338.8	-330.3	-8.5
D104	2870		-353.5	
D105	2883	-350.9		
D106	2895		-342.5	
D115	3000	-358.3	-359.7	1.4
D116	3005	-378.6		
D123	3143	-375		
DC 1995	3280	-398.1	-390.3 (*)	-7.8
DC 1996	3280	-393.9	-390.3 (*)	-3.6
D137	3300	-395.3		

Table 2-II-2 : Table comparative des résultats des mesures isotopiques obtenus pour chacun des raids (1971-73 et 1995-96). (\*) J. Jouzel, communication personnelle.

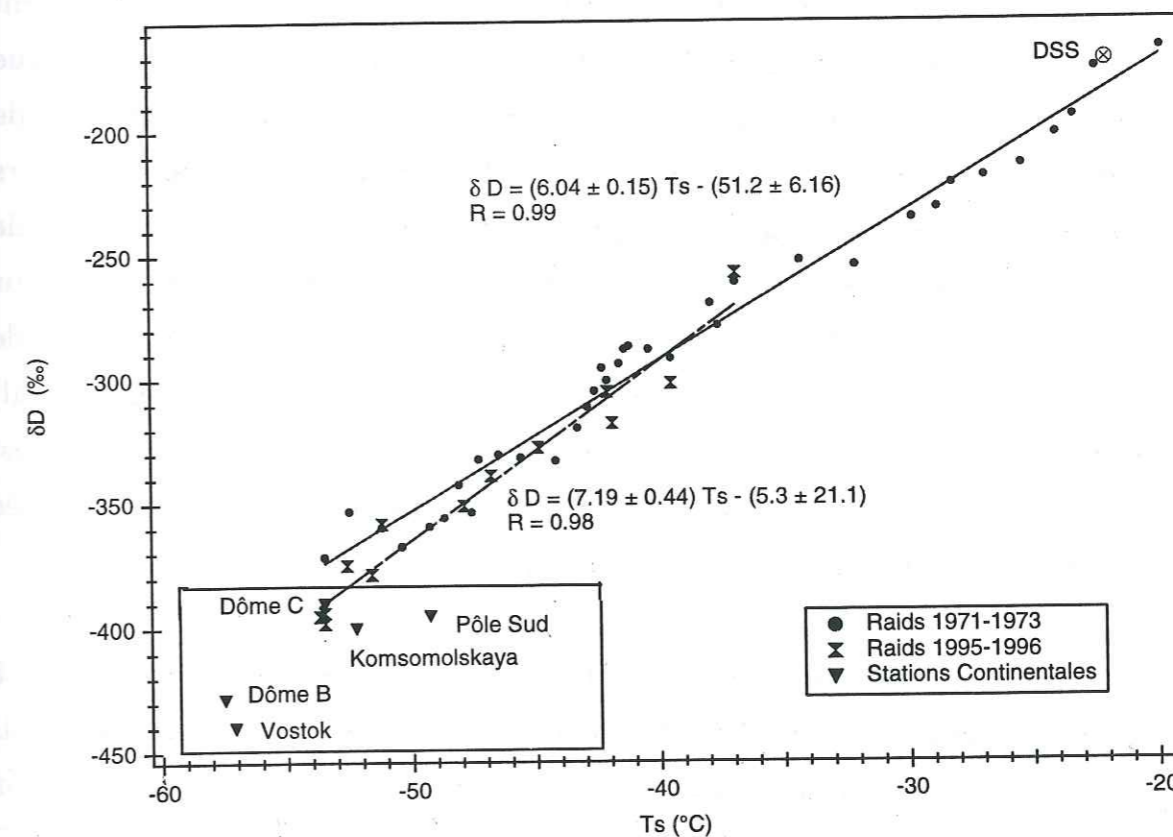


Figure 2-II-9 : Thermomètre isotopique pour l'axe Dumont d'Urville - Dôme C. Comparaison des données pour les raids 1971-1973 et 1995-1996.



Sur cette figure, nous noterons que le site de DSS s'insère bien dans les données de cette zone, ce qui confirme le bon accord entre les régions de la terre Adélie et de la terre de Wilkes montré par *Lorius*, (1983). D'autre part, les nouveaux sites se situent de façon très satisfaisante par rapport à la droite classiquement utilisée, avec des coefficients de corrélation excellent ( $R=0.98$  et  $R=0.99$ ), et meilleurs que pour l'étude du glacier Lambert. Ceci s'explique par la plus grande distance qui sépare chaque site et par les plus grands écarts de température associés. Seuls trois points (Dôme C) s'écartent plus notablement de la droite de corrélation et présentent des rapports isotopiques plus faibles. Cette remarque vaut également pour les stations continentales. Or, *Stearns et Wendler*, (1988) ont montré que Dôme C présentait toutes les caractéristiques d'un site du plateau continental. De tels sites se situent sur le plateau Antarctique de l'Est, à une altitude supérieure à 3000 m (sauf pôle Sud -2880 m-), mais surtout sont éloignés de plus de 1000 km au moins de la côte la plus proche ; ils présentent tous des températures très basses, inférieures à  $-50$  °C en moyenne annuelle ( $-84.6$  °C relevé à Dôme C en août 1986, *Allison, et al.*, 1993). A l'effet de température, lié à l'augmentation de l'altitude lorsque nous nous éloignons de la côte, vient s'ajouter un effet de continentalité qui détermine en partie la teneur isotopique des précipitations ; la composition de la vapeur d'eau dans le nuage se trouve de plus en plus appauvrie en isotope lourd au fur et à mesure de sa progression vers le centre du plateau et des événements précipitants qui l'accompagne. Cet effet de continentalité a déjà été observé. Ainsi, *Dahe, et al.*, (1994) ont montré que pour une altitude constante (3500-3560 m), les teneurs isotopiques des échantillons de neige prélevés entre Komsomolskaya et Vostok (site le plus continental) décroissaient. Dans cette zone, un effet orographique en amont (dôme Fudji) est également susceptible d'être responsable de la décroissance isotopique constatée (*J.-R. Petit*, communication personnelle, 1997).

Si nous faisons une nouvelle estimation du thermomètre isotopique à l'aide uniquement de notre série de points et en prenant en compte les trois points de Dôme C, nous obtenons une valeur supérieure de 20 % à l'évaluation proposée par *Lorius et Merlivat*, (1977), respectivement  $7.19$  ‰/°C et  $6.04$  ‰/°C. Le gradient que nous obtenons est en bon accord avec le résultat obtenu par *Dahe, et al.*, (1994) pour la partie Est de la Trans-Antarctica, entre Komsomolskaya et Mirny ( $7.00$  ‰/°C). Toutefois, notre estimation est biaisée par le fait que nous

n'avons pas de sites représentatifs de températures supérieures à  $-35$  °C, et par la prise en compte des trois points continentaux de Dôme C.

Nous avons donc effectué une comparaison plus fine en nous limitant aux points qui présentent des températures inférieures à  $-35$ °C et en ne prenant pas en compte les points de Dôme C. Dans ce cadre, les gradients spatiaux obtenus sont identiques pour chacune des deux séries de données et suggèrent la validité du thermomètre isotopique sur cette période (figure 2-II-10). Par contre l'estimation obtenue ici est supérieure d'environ 10 % à l'estimation faite avec l'ensemble des sites 1971-1973 de la figure 2-II-9, alors que dans les deux cas nous obtenons des coefficients de corrélation excellents.

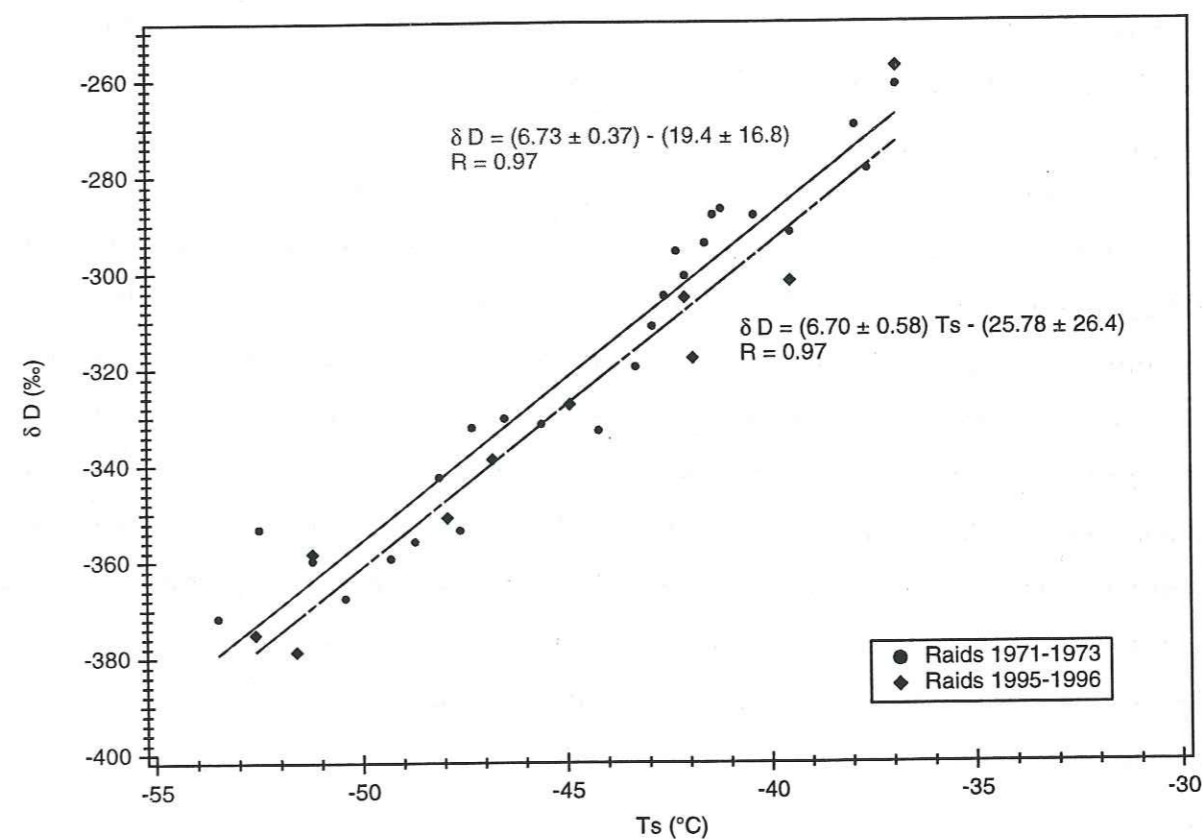


Figure 2-II-10 : Fonction de transfert  $\delta/T$  pour les deux raids, limitée aux sites de température inférieure à  $-35$ °C.

Cette différence est sans doute représentative de variations météorologiques locales liées en particulier à une topographie différente. *Budd, et al.*, (1971), puis *Allison, et al.*, (1993) ont ainsi montré que l'axe Dumont d'Urville-Dôme C pouvait être séparé en trois régions distinctes : la région côtière, une zone



intermédiaire semi-continentale, et enfin le plateau central (Dôme C). Les critères utilisés pour définir ces zones sont l'altitude, la topographie (pente) et les conditions climatiques qui en résultent (en particulier les vents). D'après cette classification, les sites que nous avons isolés forment un ensemble cohérent appartenant à la zone semi-continentale. Il est donc difficile de donner une estimation précise du gradient spatial pour l'ensemble de la traverse qui associe trois types de sites se comportant différemment : des sites côtiers, des sites semi-continentaux, et des sites très continentaux.

Malgré tout, notre étude confirme celle menée par *Lorius et Merlivat*, (1977) et permet de fixer un intervalle de confiance de l'ordre de 20 % pour le gradient spatial dans la zone qui s'étend entre Dumont d'Urville et Dôme C. Ces résultats suggèrent également que cette région n'a pas subi de changement de régime climatique au cours des 25 dernières années.

- *Utilisation des températures atmosphériques AWS :*

Nous disposons d'enregistrements météorologiques pour cinq stations AWS, couvrant de façon plus ou moins continue la période 1980 - 1995. Ces stations sont réparties assez régulièrement le long de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C, à D10, D47, D57, D80 et Dôme C et enregistrent la température toutes les dix minutes, toute l'année (*Stearns et Wendler*, 1988). Pour notre étude, nous avons calculé des moyennes mensuelles (à partir de données toutes les trois heures) pour chaque année de relevé, puis des moyennes annuelles. La température que nous avons finalement retenue est une moyenne de n années de mesures, qui représente donc une bonne estimation de la température moyenne du site.

L'objectif de notre analyse est double : -i) évaluer le thermomètre isotopique à partir de données de température représentatives des dix dernières années (permettant ainsi la prise en compte d'une éventuelle modification de ces températures);

-ii) évaluer l'impact de l'utilisation d'une température AWS, ou d'une température mesurée à 10 m dans la neige, sur le thermomètre isotopique.

Dans la table 2-II-3, nous avons reporté les deux températures pour différentes stations, à titre de comparaison.

Site AWS	Altitude (m)	T AWS (°C)	année AWS	T (°C) 10 m neige	Ecart (AWS-10m)
D10	243	-12.7	14	-14.3	1.6
D47	1560	-24.6	9	-25.4	0.8
D57	2105	-29.6	6	-32.1	2.5
D80	2500	-40.9	7	-42.1	1.2
Dôme C	3280	-50.7	14	-53.5	2.8
Vostok	3500	-55.5 (*)	?	-57.4 (*)	1.9

Table 2-II-3 : Comparaison des températures mesurées à 10 m dans la neige (*Lorius et Merlivat*, 1977) avec les températures AWS. La température AWS pour Vostok est issue d'observations météorologiques réalisées depuis 1959, tandis que la température à 10 m est extrapolée du profil de température du trou de forage.

Cette table montre que les deux températures considérées ici ne sont pas équivalentes : la température mesurée dans la neige est toujours plus froide que la température atmosphérique. En général, la différence de température est inférieure à 3°C (incertitude généralement admise pour l'estimation de la température atmosphérique par la température dans la neige). L'amplitude semble plus marquée pour les sites froids que pour les autres, ce qui pourrait s'expliquer par la plus forte inversion de température qui existe pour les sites continentaux (même si l'inversion seule ne peut expliquer la totalité de l'écart), et justifierait une part importante de la dispersion des gradients spatiaux obtenus par les deux méthodes (figure 2-II-11). La différence observée pour le site de D57 peut être liée au faible nombre d'années (1981-1988) utilisées pour le calcul de la moyenne annuelle, qui est donc plus sensible aux variations interannuelles. Nos résultats AWS, qui couvrent la période 1980-1995 sont en très bon accord (écart maximum de 0.6 °C pour D57) avec ceux de *Allison, et al.*, (1993) qui s'arrêtent en 1990, ce qui indique que les températures n'ont pas subi de fluctuations notoires dans cette région depuis les cinq dernières années.

Sur la figure 2-II-11, nous avons tracé l'ensemble des données des raids 1995-1996 en fonction des températures AWS d'une part, et en fonction des températures mesurées à 10 m dans la neige d'autre part. Nous constatons que la différence entre les deux types de température se répercute sur l'estimation de la relation  $\delta/T$ . Ainsi, l'utilisation des températures AWS conduit à une valeur du gradient isotopique de 8.31,‰/°C, soit une augmentation de 15 % par rapport à



l'estimation moyenne de la figure 2-II-9, établie en utilisant les températures de la neige.

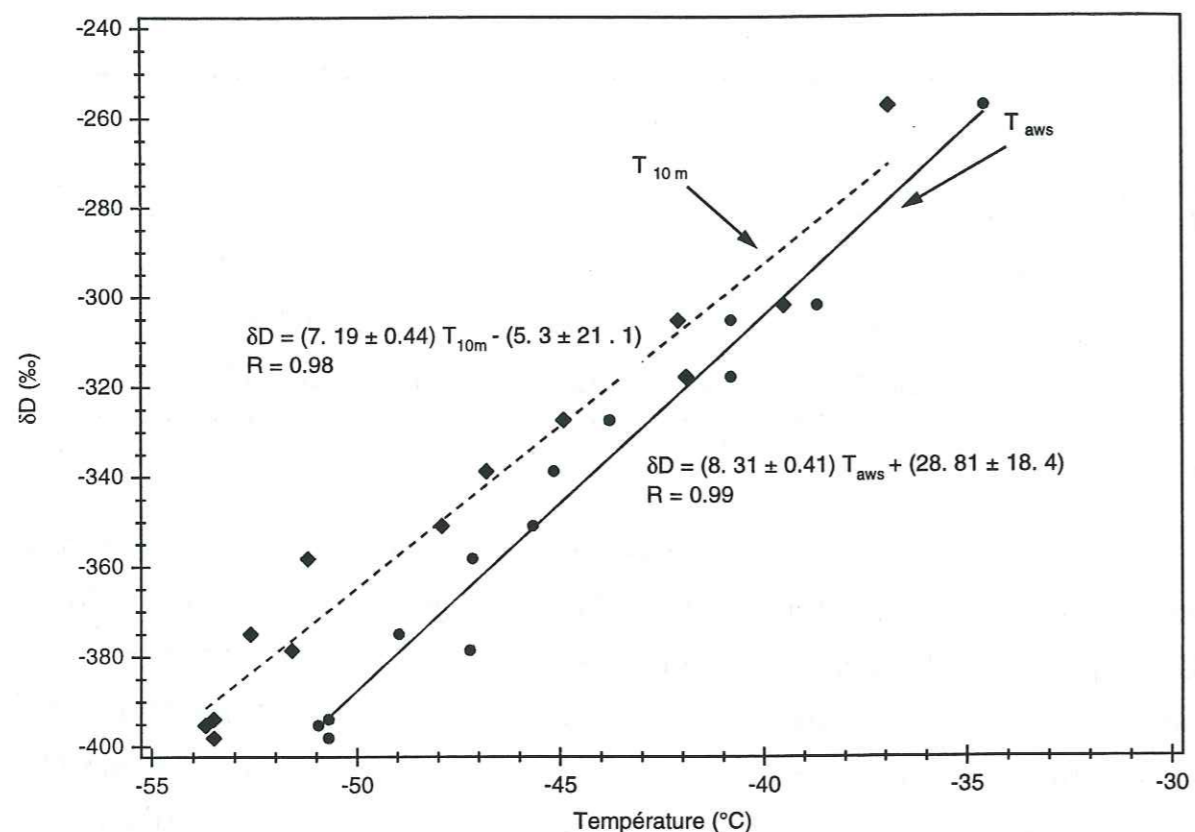


Figure 2-II-11: Sensibilité du thermomètre isotopique à l'approximation utilisée comme température moyenne annuelle.

Mis à part la non équivalence des deux températures, une éventuelle variation à long terme de la température au cours des 25 dernières années peut être invoquée pour expliquer cette différence. Nous avons vu que les enregistrements AWS ne marquaient pas une telle tendance sur les 15 dernières années. D'autre part, les teneurs isotopiques des deux séries d'échantillons sont en bon accord. Or *Aristarain, et al.*, (1986) ; *Aristarain, et al.*, (1990) ; *Peel, et al.*, (1988) ont montré que les isotopes étaient suffisamment sensibles pour permettre de détecter des variations de température ponctuelles (une année plus chaude ou plus froide), ou des tendances à plus long terme. Cet écart est donc uniquement lié au biais qui existe entre les deux estimations de la température. Il conviendrait donc dans l'avenir de mieux définir et de valider le type de température à utiliser pour essayer de mieux contraindre la fonction de transfert  $\delta/T$  et réduire les

incertitudes. Par exemple, quelle est l'importance de l'erreur instrumentale associée à chaque mesure de température, quel est l'impact du rayonnement solaire reçu par les sondes des stations AWS, le névé enregistre-t-il les périodes chaudes et les périodes froides de façon équivalente (l'air froid est plus dense)... De nouveaux profils de températures réalisés par ballon sonde, mais aussi des comparaisons avec les données isotopiques qui reflètent la température de formation des précipitations (proche de la zone d'inversion), permettraient également de mieux clarifier le rôle de l'inversion de température

• *Conclusion :*

Nous avons étudié la variabilité de la fonction de transfert  $\delta/T$  pour la zone de la Terre Adélie. Les principaux enseignements que nous en retirons sont les suivants :

- le thermomètre isotopique peut varier sensiblement selon la zone géographique considérée (~20%), et nous pouvons rassembler l'ensemble des sites en trois groupes distincts : les sites côtiers que nous n'avons pas étudié ici mais qui présentent une distribution isotopique uniforme (*Lorius et Merlivat, 1977*), les sites intermédiaires pour lesquels le gradient spatial vaut environ 6.7 ‰ /°C, et enfin les sites du plateau antarctique qui subissent une forte influence continentale et auxquels le site de Dôme C se rattache;
- les deux séries de prélèvements dont nous disposons conduisent à une estimation du gradient spatial identique pour deux périodes séparées de 20 ans (si nous considérons la zone géographique intermédiaire qui rassemble la majorité des sites d'études) ;
- le choix de la température (AWS ou mesurée dans la glace) utilisée comme indicateur de la température moyenne annuelle d'un site influe sensiblement sur l'estimation de la fonction de transfert ainsi obtenue : nous avons mis en évidence une incertitude de l'ordre de 15%.

En conclusion, la validité de la relation établie par *Lorius et Merlivat, (1977)* n'est pas remise en cause, mais il convient de garder à l'esprit qu'elle ne constitue qu'une estimation du gradient spatial à laquelle notre étude associe une incertitude de l'ordre de 20 à 30%.



### 2-II-2-c) Le Law Dome :

Pour le site de Law-Dome, nous allons utiliser les forages DSS 87P et DSS 92P pour évaluer le gradient temporel et le comparer au gradient saisonnier d'une part (Van Ommen et Morgan, 1997) et spatial d'autre part (Budd et Morgan, 1975).

Le forage DSS 87P couvre la période 1980-1988, tandis que DSS 92P couvre la période 1985-1992. Dans les deux cas, la résolution est d'au moins deux échantillons par mois (figure 2-II-12).

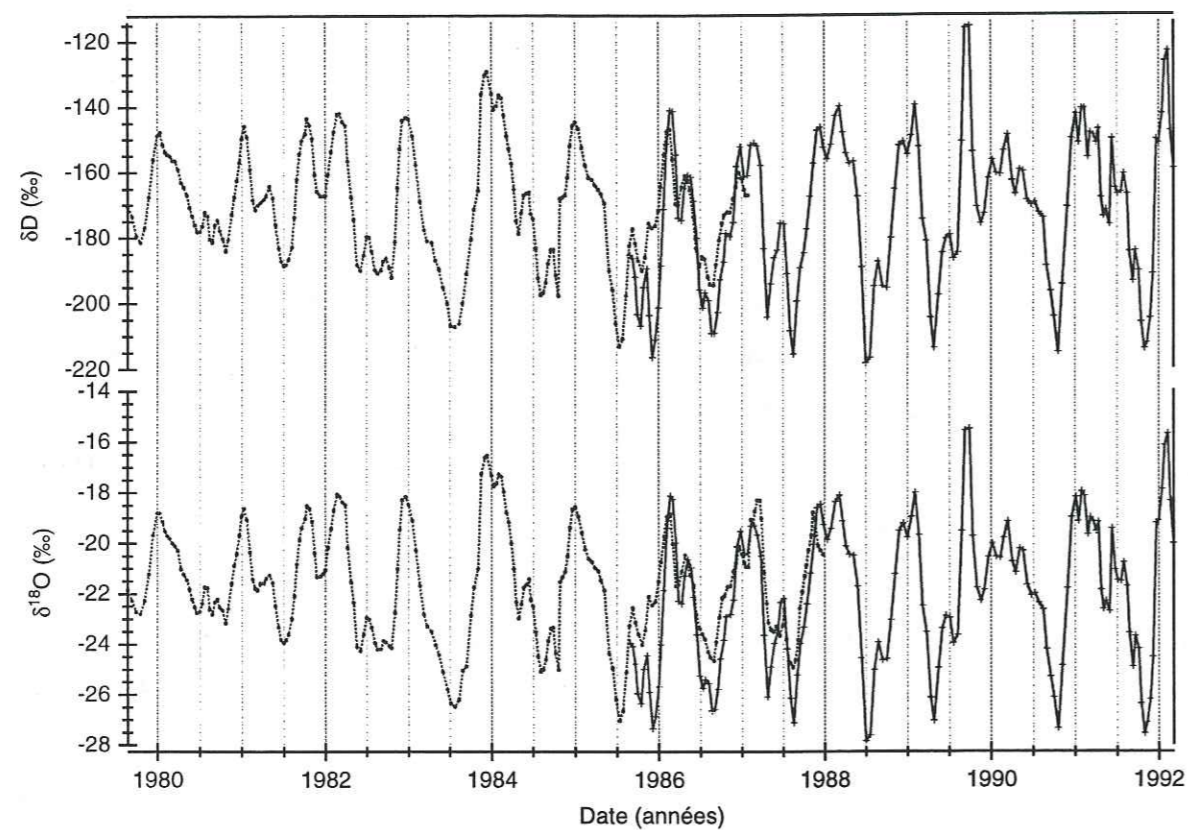


Figure 2-II-12 : Enregistrements isotopiques des forages de névé DSS 87P et DSS 92P.

Une datation précise a été effectuée à partir du comptage des cycles saisonniers présents dans l'enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}$  et dans l'enregistrement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (V. Morgan, communication personnelle, 1996). Pour cette période, nous

disposons aussi des données de température pour la station côtière de Casey, et de quelques données AWS pour le Law-Dome (Allison, et al., 1993).

#### • Discussion:

A partir de ces données, nous avons calculé une valeur isotopique moyenne annuelle. De même, nous avons utilisé les données mensuelles de températures de la station de Casey pour établir des moyennes annuelles sur la même période de temps (1980-1992). Pour chaque année nous disposons donc d'un couple ( $\delta, T$ ) pour le même site, ce qui permet une évaluation du gradient isotopique temporel. Le gradient temporel que nous obtenons,  $0.26 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$  pour  $\delta^{18}\text{O}$  (figure 2-II-13) est inférieur de moitié au gradient spatial correspondant pour cette région,  $0.65 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$  (Van Ommen et Morgan, 1997). Ce résultat est en accord avec les seules études du même type conduites pour la péninsule Antarctique (Aristarain, et al., 1986 ; Aristarain, et al., 1990 ; Peel, et al., 1988), qui montrent également un gradient temporel plus faible. Nous noterons tout de même que la corrélation (0.44) est plus faible que pour le gradient spatial, qu'il s'agisse du site de Law-Dome ou plus généralement des autres sites de notre étude. En effet, nous n'avons considéré ici qu'une période très courte (12 ans), et les variations interannuelles de température n'ont connu qu'une faible amplitude ( $< 4^\circ\text{C}$ ) au cours de cette période. Il en résulte une incertitude plus importante pour la valeur du gradient temporel ( $\sim 35 \%$ ).

Le gradient saisonnier obtenu par Van Ommen et Morgan, (1997), qui vaut  $0.44 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$ , constitue une autre estimation du gradient temporel. La démarche suivie ici consiste à établir une corrélation entre des données isotopiques mensuelles (issues de moyennes sur deux périodes de dix ans bien résolues) et les températures AWS mensuelles moyennes correspondantes (issues de 5 années de mesures). La corrélation obtenue dans ce cas est excellente ( $R^2=0.99$ ). Cette estimation est plus élevée que la nôtre mais s'accorde avec notre intervalle d'incertitude. De plus, ces deux estimations sont par essence difficilement comparables à cause de l'incertitude pesant sur la répartition des événements précipitants au cours de l'année, incertitude qui est supposée homogène pour l'estimation saisonnière. Nous ne disposons également que d'un nombre de points réduits (12) pour l'estimation du gradient temporel moyen.



Il peut aussi exister des différences dans l'amplitude des variations de température entre Casey qui est une station côtière et DSS qui se situe à une altitude de 1400 m environ.

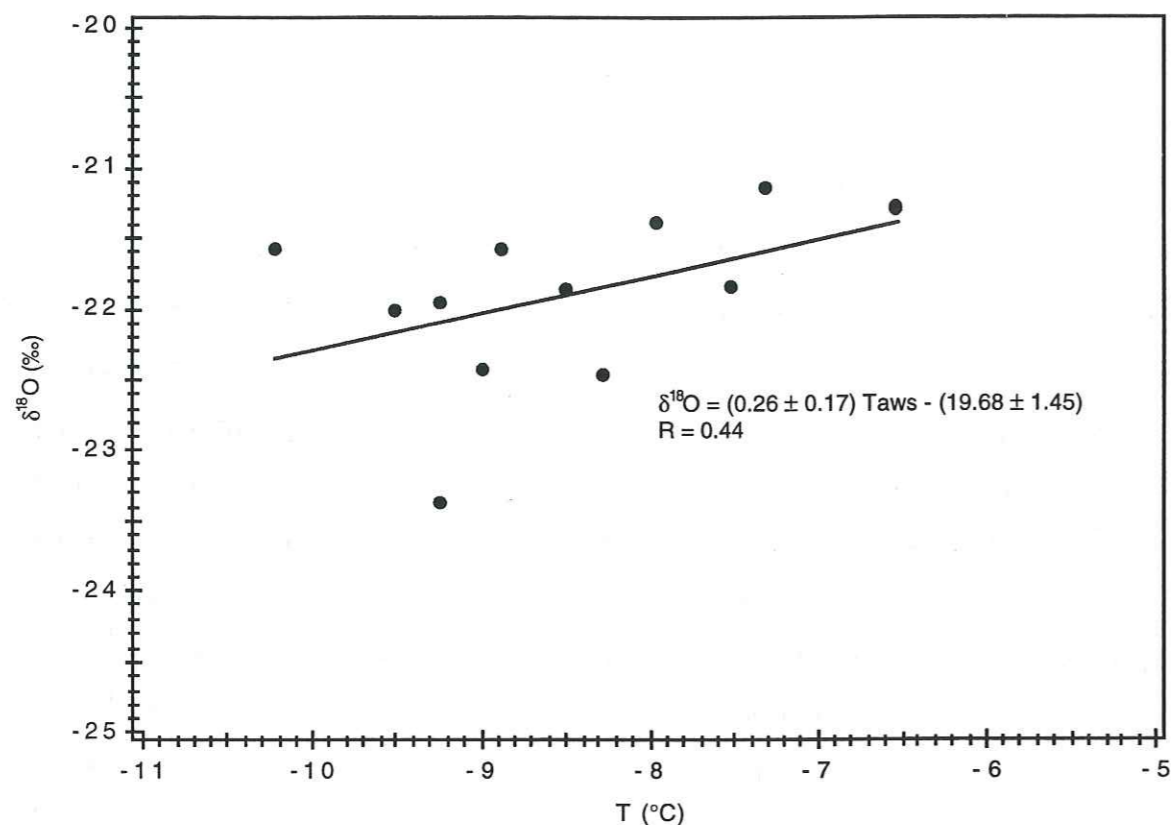


Figure 2-II-13 : Gradient isotopique temporel pour le site de DSS, établi à partir des températures atmosphériques de la station côtière de Casey. Chaque point de ce diagramme représente une année distincte caractérisée par son couple  $(\delta, T)$ .

Ces différences d'amplitude sont susceptibles de modifier la pente du thermomètre temporel. Pour évaluer cet impact, nous avons comparé les relevés de température de Casey et de DSS pour la période 1987-1990 (période pour laquelle nous disposons de mesures à DSS, figure 2-II-14). Les deux enregistrements sont parfaitement en phase et les amplitudes de variation de température tant d'un point de vue saisonnier qu'annuel sont sensiblement identiques à 0.3 °C près. Les températures de la station de Casey reflètent donc avec une très bonne précision l'amplitude des fluctuations subies à DSS. En conséquence, la différence d'amplitude entre les deux températures utilisées ne

joue pas un rôle majeur dans l'explication de la différence entre le gradient temporel saisonnier et le gradient temporel annuel. Le lissage de l'enregistrement isotopique par effet de diffusion dans le névé (que nous n'avons pas considéré ici) peut aussi être un facteur explicatif. Jouzel, et al., (1983) ont néanmoins montré pour le site de Pôle Sud que les phénomènes de diffusion étaient généralement négligeables pour des puits de profondeur réduite comme ceux que nous étudions ici.

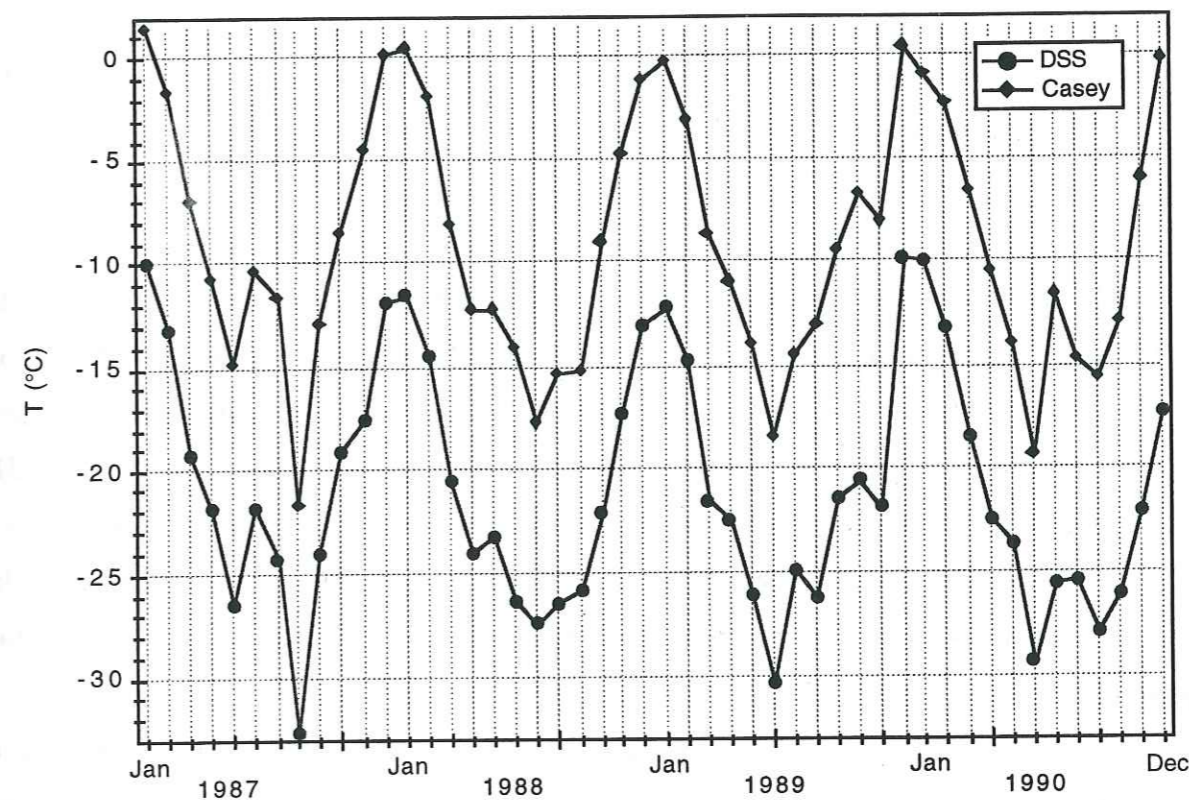


Figure 2-II-14 : Comparaison des enregistrements de température à Casey et DSS pour la période 1987-1990.

• Conclusion:

Nous avons mis en évidence une différence entre le gradient spatial et le gradient temporel pour le site de DSS, au Law-Dome. Le gradient temporel apparaît ici plus faible que le gradient spatial, en accord avec les études menées dans la péninsule Antarctique ou au Grönland (White, et al., 1997). La comparaison avec le gradient saisonnier est satisfaisante, compte-tenu de l'incertitude importante de notre estimation qui ne couvre qu'une période restreinte (12 ans) et qui ne tient pas compte d'éventuels problèmes liés au



phénomène de diffusion du signal isotopique dans la neige. En outre, nous avons mentionné l'incertitude liée à un éventuel biais saisonnier des événements précipitants.

Par ailleurs, nous avons montré que les températures de la station côtière de Casey représentent une bonne approximation des fluctuations subies à DSS (les températures des deux sites sont linéairement dépendantes, avec un coefficient de corrélation  $R=0.97$ ).

### 2-II-3) Excès en deutérium

#### 2-II-3-a) Introduction :

Nous avons vu que les profils isotopiques constituent d'excellents indicateurs paléoclimatiques (en particulier pour les températures), et qu'ils sont suffisamment sensibles pour pouvoir indiquer des événements mêmes ponctuels, si la résolution de l'enregistrement le permet. Ainsi le forage de GRIP a-t-il permis de mettre en évidence des oscillations rapides du climat (Johnsen et al., 1992 ; Jouzel, 1994). Pour autant, ces profils ne permettent pas la compréhension directe des mécanismes mis en jeu, ils n'en sont que le résultat concret.

Pour comprendre les événements qui donnent naissance à une glaciation, à des événements climatiques rapides, ou qui expliquent la distribution des teneurs isotopiques de la neige polaire de surface, nous devons donc faire appel à d'autres méthodes (telles les simulations à l'aide de modèles numériques), ou bien encore nous intéresser à des paramètres glaciologiques du second ordre, qui contiennent des informations complémentaires.

Craig, (1961), a le premier mis en évidence la forte corrélation entre les teneurs isotopiques en hydrogène et en oxygène de l'eau atmosphérique. Ces deux paramètres sont en effet proportionnels et se répartissent de façon univoque autour de la droite météorique :  $\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$ . C'est à partir de ce concept qu'a été défini l'excès en deutérium, comme une combinaison des deux formes isotopiques stables de l'eau :  $d = \delta D - 8 * \delta^{18}O$  (Dansgaard, 1964). L'excès en

deutérium (d) constitue donc un paramètre du second ordre, et reflète à la fois la différence de diffusivité entre les molécules HDO et  $H_2^{18}O$  d'une part et la molécule  $H_2^{16}O$  d'autre part, mais aussi la différence de comportement de ces deux molécules lors des processus classiques d'équilibre isotopique (i.e. le fractionnement isotopique est 8 à 10 fois plus important pour HDO que pour  $H_2^{18}O$ ). Le coefficient de diffusion des formes isotopiques HDO et  $H_2^{18}O$  étant plus élevé que celui de la forme  $H_2^{16}O$ , il en résulte un fractionnement supplémentaire (effet cinétique) qui s'ajoute au processus de Rayleigh classique et qui se traduit par une augmentation de l'excès en deutérium. Ce phénomène est particulièrement important lors de la formation des précipitations, et Jouzel et Merlivat, (1984) ont montré que seule la prise en compte de cet effet cinétique permettait d'expliquer et de reproduire les teneurs isotopiques et les excès en deutérium rencontrés dans les échantillons de neige polaire.

Les simulations par les modèles isotopiques simples ont montré que d est particulièrement sensible aux caractéristiques de la zone de formation des nuages, en particulier la température de surface de l'océan (Sea Surface Temperature, SST), l'humidité relative et la vitesse du vent (Merlivat et Jouzel, 1979 ; Jouzel, et al., 1982). Il est donc classiquement admis que d constitue un traceur de l'origine des précipitations. L'utilisation des mesures d'excès en deutérium dans la neige de surface du Groenland (Johnsen, et al., 1989), ou de l'Antarctique (Petit, et al., 1991 ; Ciais, et al., 1995) a ainsi permis de montrer que les zones subtropicales contribuent majoritairement aux précipitations polaires. Ces derniers auteurs ont également mis en évidence une contribution plus ou moins importante de l'océan austral pour les régions côtières.

De plus, l'amélioration des techniques de mesure et la meilleure précision qui en résulte (cf. § 1-III) nous permet maintenant d'identifier sans ambiguïté des phénomènes de plus faible amplitude. Ainsi Barlow, et al., (1993) ont pu identifier la présence des oscillations Nord Atlantique dans les enregistrements isotopiques (d,  $\delta D$ ) du forage GISP 2, et ont proposé une méthode basée sur des diagrammes croisés ( $\delta D$ , d) pour identifier ces oscillations. Même si la méthode proposée ne permet pas de séparer d'une façon univoque les oscillations froides et chaudes, elle suggère néanmoins une distinction des deux modes, en particulier lorsque les oscillations sont prononcées. Cette étude illustre l'intérêt de d et son potentiel pour la compréhension des mécanismes du climat.



Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons l'excès en deutérium pour nos trois sites. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus, nous les comparerons aux données déjà existantes, puis, dans une troisième partie, nous interpréterons ces données à l'aide des simulations d'un modèle isotopique simple (Ciais et Jouzel, 1994). Le site de DSS fera l'objet d'une étude particulière, axée sur les variations saisonnières et la relation de phase entre les profils de  $\delta D$  et  $d$ .

### 2-II-3-b) Excès en deutérium de la neige de surface :

Pour l'ensemble des échantillons dont nous disposons sur nos trois sites, nous avons procédé à la mesure conjointe du deutérium et de l' $^{18}O$ , ce qui nous donne accès à  $d$ . L'erreur expérimentale associée à chaque mesure (0.05‰ pour  $\delta^{18}O$  et 0.5‰ pour  $\delta D$ ) conduit à une incertitude sur la valeur de  $d$  qui ne dépasse pas 1‰.

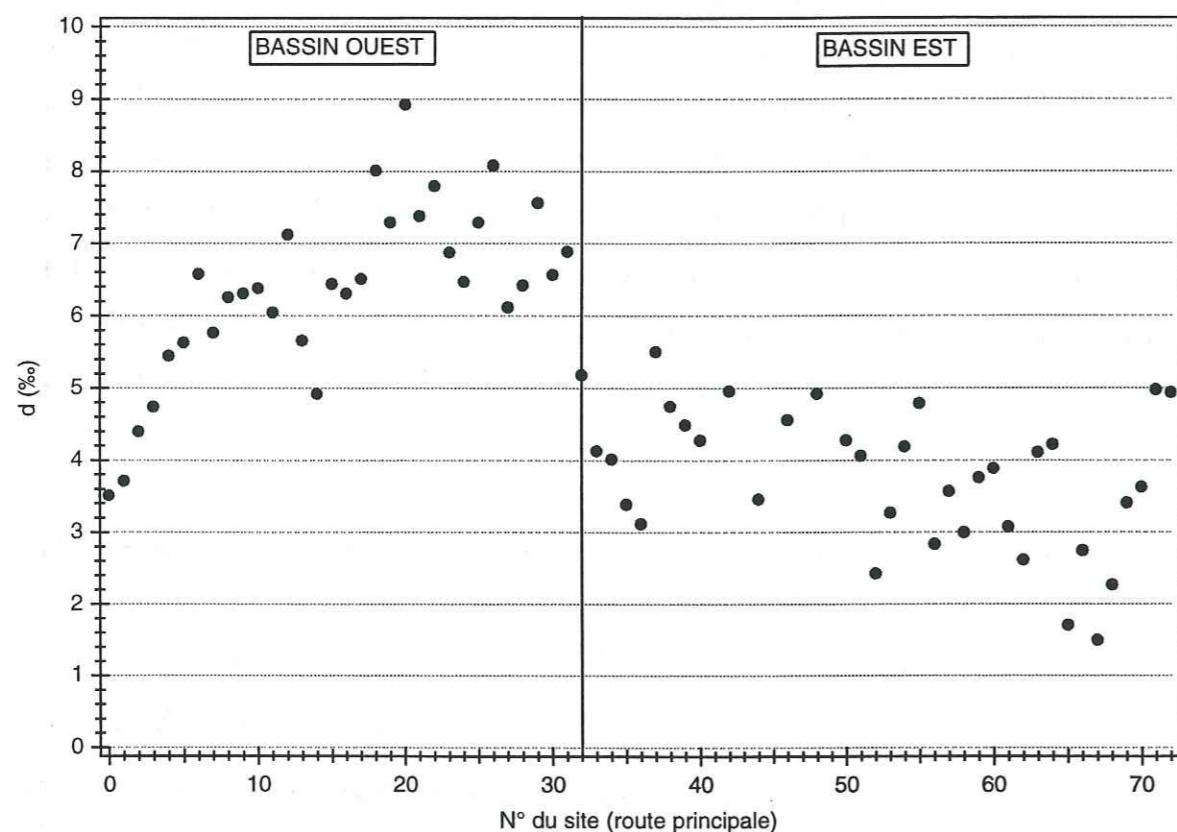


Figure 2-II-15 : Excès en deutérium pour la route principale du bassin du glacier Lambert.

### • Le bassin du glacier Lambert :

Pour le glacier Lambert, la figure 2-II-15 montre la répartition de l'excès en deutérium pour les sites de la route principale (LGB00 à LGB72).

Les sites les plus côtiers présentent des valeurs de l'ordre de 2 à 4 ‰, tandis que  $d$  va croissant lorsque nous nous éloignons de la côte. Cette répartition s'accorde bien avec les études menées par Petit, et al., (1991) et Dahe, et al., (1994), qui montraient un gradient de  $d$  similaire au nôtre, entre les zones côtières et continentales.

Cette figure met clairement en évidence la nette distinction qui s'opère entre les sites est et Ouest du bassin, ce qui confirme notre étude du thermomètre isotopique. L'ensemble des sites du glacier Lambert, en représentation classique ( $d$  versus  $\delta D$ ), fait apparaître cette distinction encore plus nettement (figure 2-II-16) : les sites du bord Ouest présentent une valeur de  $d$  presque deux fois plus élevée que celle des sites Est avec des valeurs moyennes respectivement de l'ordre de 6.5 ‰ et 3.8 ‰.

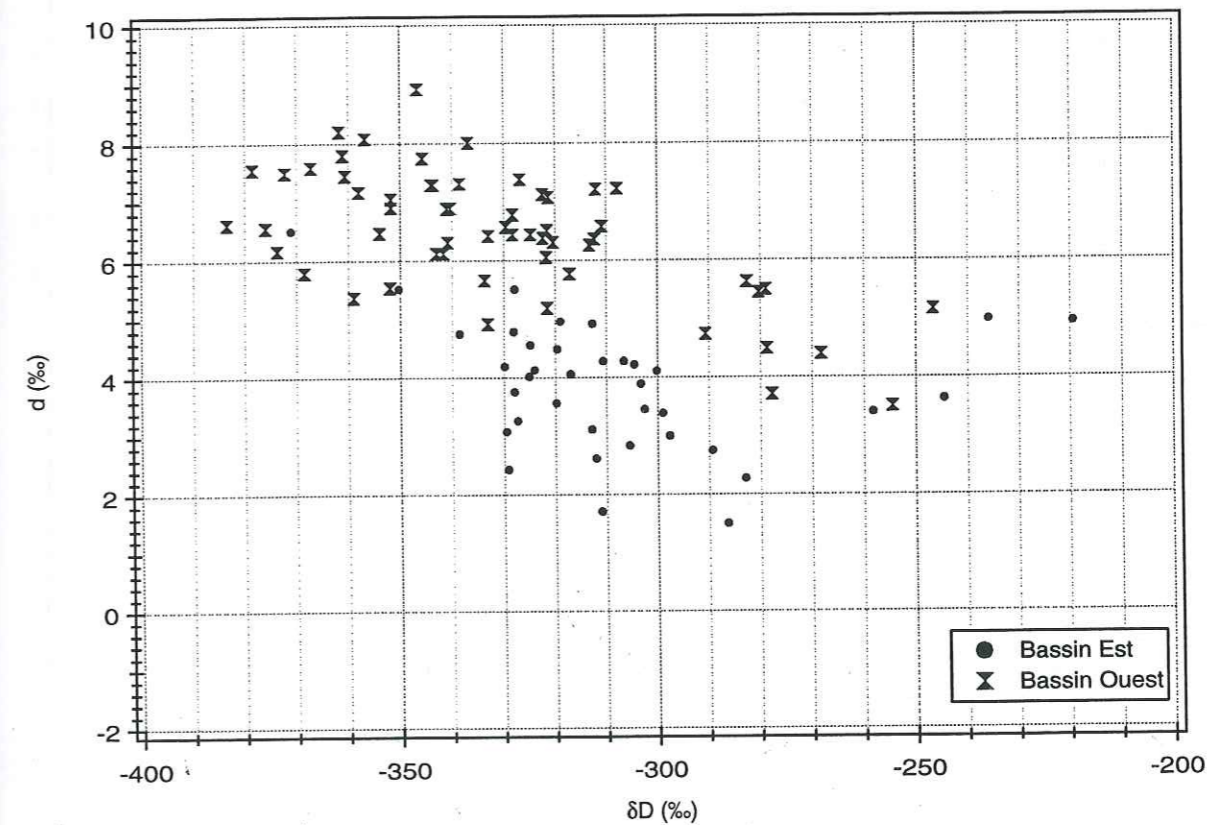


Figure 2-II-16 : Excès en deutérium en fonction de la teneur en hydrogène pour l'ensemble des sites du bassin du glacier Lambert.



L'excès en deutérium est un traceur de l'origine des précipitations (cf. § précédent), nous avons donc ici un indice supplémentaire pour confirmer ou infirmer notre hypothèse selon laquelle les précipitations sur les deux zones du bassin ne sont pas issues d'une même source d'évaporation. Les tendances sont concordantes, à savoir que les zones les plus froides (bord Ouest) sont caractérisées par les excès en deutérium les plus élevés et inversement pour l'autre bord (cf. figure 2-II-7 et 2-II-15). Pour trancher de façon définitive quant à une origine différente des précipitations des deux bords du bassin, nous ferons appel à un modèle isotopique simple (cf. 2-III-2), pour voir en particulier si le modèle est capable de reproduire la distribution de  $d$  pour le glacier Lambert à partir d'une unique source de vapeur ou bien si il faut prendre en considération plusieurs sources.

• L'axe Dumont d'Urville-Dôme C :

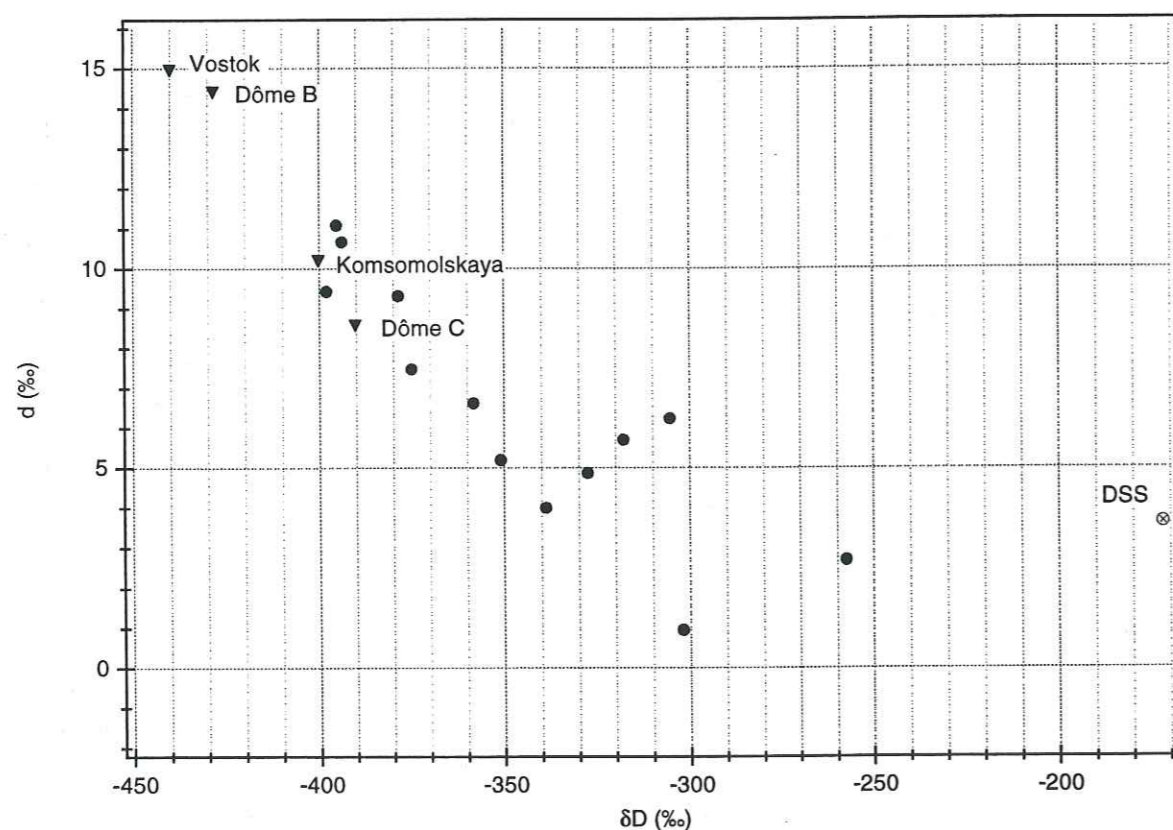


Figure 2-II-17 : Excès en deutérium pour l'axe Dumont d'Urville-Dôme C, les stations continentales de Dôme B, Vostok, Komsomolskaya et le site de DSS.

Pour cette région, nous retrouvons les mêmes caractéristiques de répartition de  $d$  entre les zones côtières et les zones continentales, avec des valeurs plus basses pour les zones plus proches des côtes et des valeurs particulièrement élevées pour les sites très continentaux (Figure 2-II-17).

Entre ces deux zones distinctes, les sites intermédiaires montrent des valeurs de  $d$  comprises entre 3 et 7‰, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs du bassin Est du Glacier Lambert. Cette similarité dans les valeurs de  $d$ , de même que l'entité géographique que forme cette large zone, suggèrent l'influence d'un même régime climatique. Toutefois, ces deux seules indications sont encore insuffisantes pour permettre d'être complètement affirmatif.

• Comparaison avec les données existantes :

Il n'existe à notre connaissance que deux séries de données d'échantillons de neige de surface en Antarctique, pour lesquelles nous disposons de données d'excès en deutérium. La compilation effectuée par *Petit, et al.*, (1991) pour l'Antarctique de l'Est, et les données issues de la Trans-Antarctica (*Dahe, et al.*, 1994) représentent l'essentiel des données disponibles. Nous avons donc procédé à une comparaison de ces données avec les nôtres. Sur la figure 2-II-18 est représenté l'ensemble de nos sites, ainsi que les stations continentales, le site de DSS et les données issues de *Petit, et al.*, (1991). Les résultats de la Trans-Antarctica sont représentés par le polynôme du troisième ordre qui correspond à la meilleure approximation de cette base de données (*Dahe, et al.*, 1994).

L'ensemble des nouvelles données complète et s'accorde de façon cohérente avec les données de *Petit, et al.*, (1991) pour l'Antarctique de l'Est. Les amplitudes des variations de  $d$  rencontrées pour nos sites sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme la bonne représentativité de nos échantillons. La fonction polynomiale de *Dahe, et al.*, (1994) est satisfaisante pour les sites continentaux, mais surestime ( $\sim 2\%$ ) sensiblement l'excès en deutérium pour les sites qui présentent une teneur en deutérium supérieure à  $-300$  ‰. Cette différence importante est sans aucun doute imputable à la faible représentativité des échantillons prélevés au cours de la Trans-Antarctica, puisque ces derniers n'intègrent généralement pas plus de deux ans en dehors du plateau central (*Dahe, et al.*, 1994).





A l'aide de l'ensemble des données de l'Antarctique de l'Est, nous pouvons donc proposer une nouvelle fonction décrivant au mieux la répartition de l'excès en deutérium en fonction du deutérium dans l'intervalle [-500 ; -100 ‰].

La meilleure approximation est obtenue avec un polynôme du second degré dont l'équation est la suivante :

$$d = 19.9 + 0.14 \delta D + 2.88 \cdot 10^{-4} \delta D^2 \quad (1)$$

Une approximation avec un polynôme du troisième degré a également été tentée, mais elle ne permet pas un meilleur ajustement des données. L'expression (1) modifie surtout l'approximation des données pour les valeurs de  $\delta D$  élevés, et apparaît plus satisfaisante que la précédente proposition. De plus, la forme parabolique de cette fonction s'accorde mieux avec les résultats des simulations fournies par le modèle isotopique simple (cf. la suite de ce chapitre).

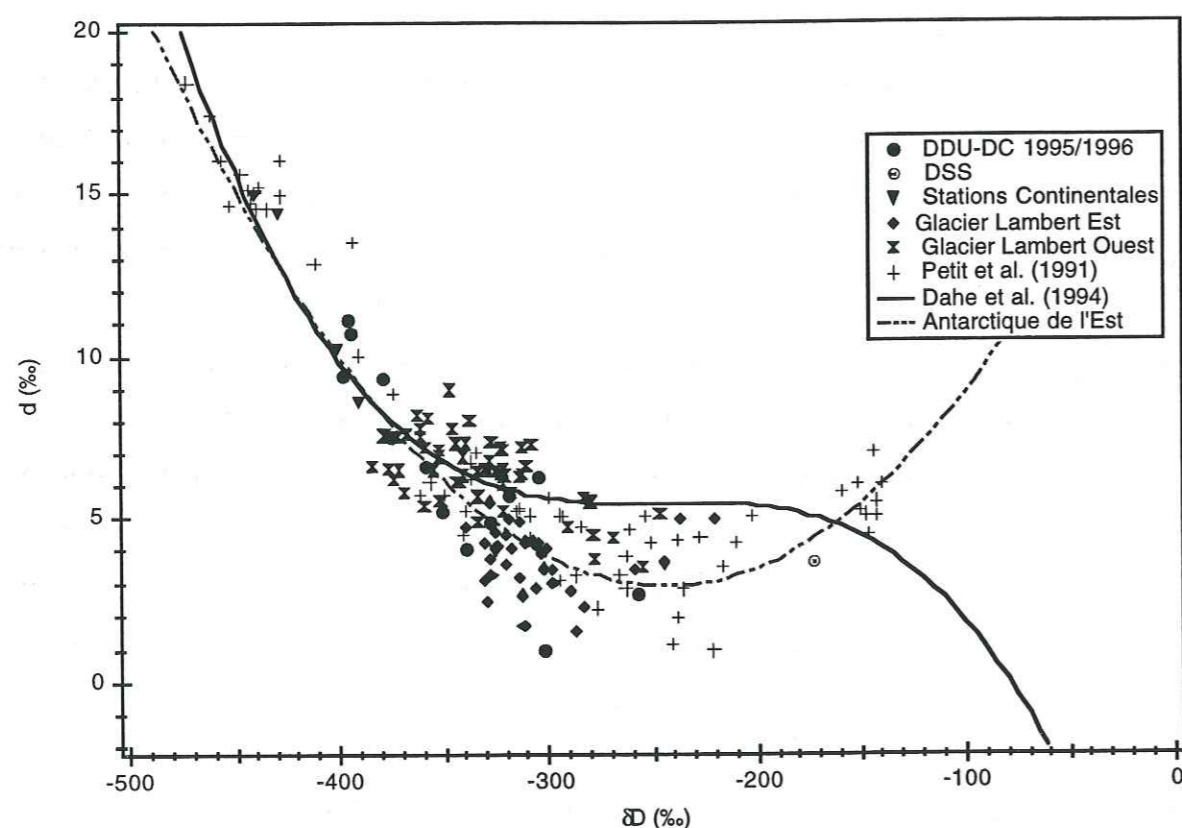


Figure 2-II-18 : Intercomparaison des données d'excès en deutérium pour l'Antarctique de l'Est et la Trans-Antarctica.



052 118173 9

• Conclusion:

Nous avons vu que sur une échelle globale, nos résultats confirment les études précédentes, en particulier l'augmentation de l'excès en deutérium au fur et à mesure que nous pénétrons vers l'intérieur du continent. Ils complètent également les données existantes, en particulier dans la zone de transition entre les sites du haut plateau continental et les sites intermédiaires, plus proches de la côte. Nous avons proposé une nouvelle approximation du second ordre pour décrire la répartition globale de l'excès en deutérium qui est plus satisfaisante que celle préalablement proposée par *Dahe, et al.*, (1994), en particulier pour les sites dont  $\delta D$  appartient à l'intervalle [-300 ; -100 ‰].

Concernant la répartition de  $d$  pour le glacier Lambert, il apparaît de nouveau une nette scission entre les sites du bord Est et les sites du bord Ouest. Ce résultat s'accorde avec l'étude sur la fonction de transfert dans cette zone. En particulier, nous retrouvons des valeurs de  $d$  élevées pour la région Est qui est la plus froide, et des valeurs plus faibles pour la zone Ouest, ce qui est conforme à notre attente. A ce stade, nous pouvons donc suggérer que les deux bords du glacier Lambert sont sous l'influence de deux régimes climatiques différents, caractérisés par des précipitations d'origine distincte. Nous verrons au paragraphe suivant que le modèle isotopique simple supporte également fortement cette hypothèse.

Il serait intéressant lors d'un travail futur d'analyser les champs météorologiques (en particulier les trajectoires des masses d'air et la direction des vents en altitude) produits par les modèles de prévisions météorologiques (par exemple le modèle européens ECMWF qui couvre cette zone). Une telle analyse permettrait de confirmer ou d'infirmer l'existence de deux régimes climatiques sur cette zone, d'une manière indépendante et complémentaire de l'approche que nous allons proposer avec le modèle isotopique simple (cf. § 2-III).

**2-II-3-c) Excès en deutérium et cycle saisonnier :**

La capacité des modèles à reproduire correctement des phénomènes à court terme, telles les variations saisonnières, constitue un critère de poids dans l'estimation de la validité des résultats. *Ciais, et al.*, (1995) ont suggéré que l'étude des phénomènes de phasage et déphasage entre  $d$  et  $\delta D$  à l'échelle saisonnière



constitue un critère supplémentaire et indépendant pour la validation du modèle et l'étude des zones sources d'évaporation. Nous allons donc présenter ici les données saisonnières de DSS, qui nous serviront par la suite pour la validation des simulations du modèle simple.

Sur la figure 2-II-19, nous présentons les cycles saisonniers issus des forages DSS 87P et 92P que nous avons tracés dans la continuité. Les deux forages se chevauchent sur la période 1986-1988 pour l'enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}$ , et montrent des oscillations en phase et des amplitudes du même ordre de grandeur, ce qui confirme l'étude menée sur  $\text{H}_2\text{O}_2$  par Van Ommen et Morgan, (1996). Les cycles saisonniers apparaissent très clairement et permettent d'établir une chronologie sans ambiguïté. Le signal de l'excès en deutérium est plus bruité et nous avons donc procédé à un lissage des données pour réduire la variabilité de haute fréquence. Après lissage par une fonction spline, les cycles saisonniers apparaissent également, en général bien marqués. L'amplitude moyenne de ces variations est de l'ordre de 5 ‰ avec des fluctuations maximales pouvant atteindre 8 ‰.

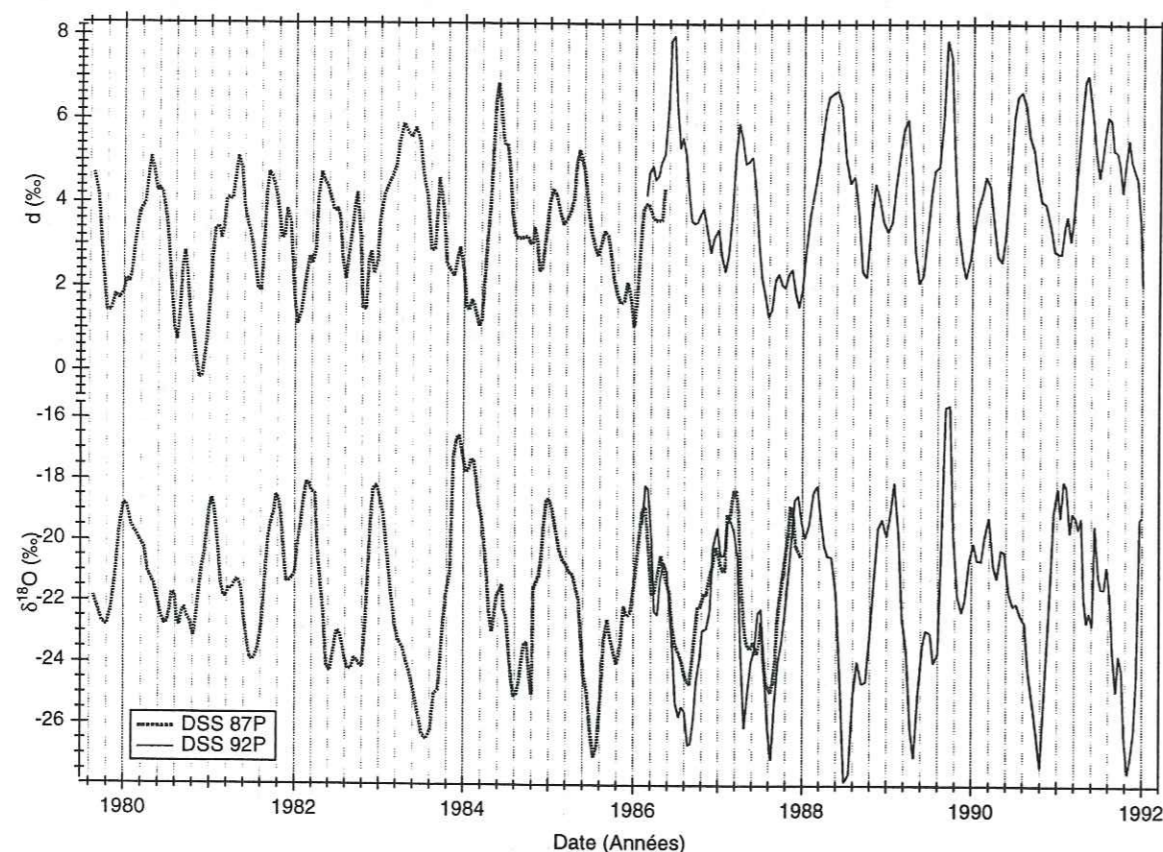


Figure 2-II-19 : Cycles saisonniers de l'excès en deutérium et de l' $^{18}\text{O}$  à DSS.

Si nous nous intéressons maintenant aux déphasages des deux signaux, il est difficile de tirer une conclusion directe de cette figure, certains événements apparaissant en phase pour  $d$  et  $\delta\text{D}$  (maximum en 1990), d'autres en antiphase (1984).

Pour permettre une étude plus systématique et une meilleure représentativité, nous avons repris le formalisme utilisé par Ciais, et al., (1995) qui consiste à normaliser les deux signaux, en abscisse et en ordonnée. Nous avons effectué ce travail pour les deux enregistrements DSS 87P et DSS 92P. Sur la figure 2-II-20, nous avons représenté l'excès en deutérium (en haut) et le deutérium (en bas) pour les forages DSS 92P et DSS 87P, en fonction du jour de l'année. Pour plus de lisibilité, nous avons reproduit deux fois consécutivement les résultats. L'ensemble des points est représentatif des douze cycles annuels de la figure 2-II-19.

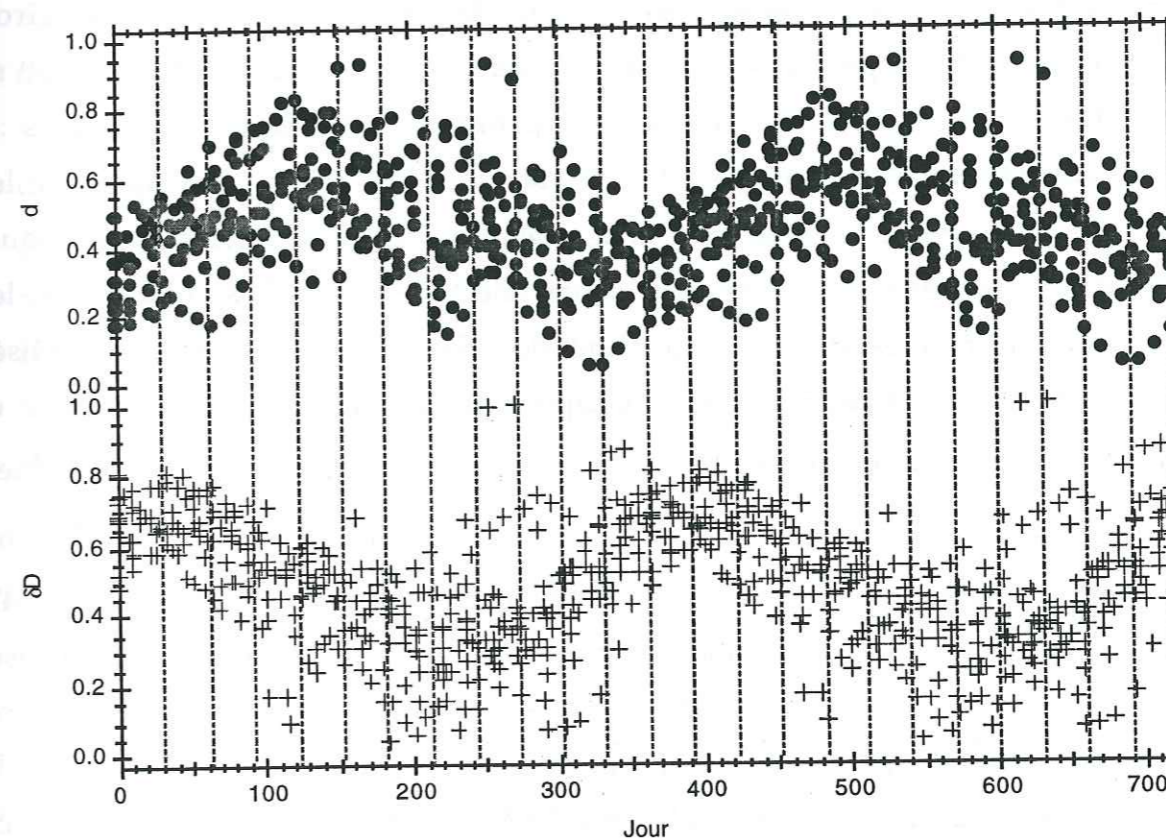


Figure 2-II-20 : Déphasage entre l'excès en deutérium et le deutérium pour le site de DSS à Law-Dome.

L'allure générale des deux courbes confirme le caractère saisonnier des deux paramètres étudiés, et le minimum et le maximum de chacun des



enregistrements sont clairement identifiables. Pour  $d$ , le minimum se produit vers la fin novembre (printemps) et est bien marqué, tandis que le maximum est plus plat et se produit vers la fin mai (automne). Pour  $\delta D$ , les deux extrêmes sont bien marqués et se situent fin juillet-début août pour le minimum (hiver) et fin janvier-début février pour le maximum, pendant la période estivale (*Van Ommen et Morgan*, 1996). Le signal isotopique se révèle donc sensible au premier ordre à la température du site, tandis que  $d$  intègre des informations supplémentaires telles que l'origine des précipitations ou l'avancée de la glace de mer (cf. 2-III-3).

Il existe un déphasage de l'ordre de 4 mois environ entre les deux signaux,  $d$  étant en retard par rapport à  $\delta D$ . Nous arrivons donc à une conclusion différente de celle obtenue pour le site de D47 par *Ciais, et al.*, (1995). En effet, cette étude concluait à l'absence de déphasage entre  $d$  et  $\delta D$  pour les sites côtiers. Or les sites de DSS et D47 sont sensiblement comparables, situés tous les deux à environ 100 km de la côte la plus proche, à une altitude de 1400 m pour DSS et 1550 m pour D47. Ils présentent de même des températures sensiblement identiques : -22°C pour DSS et -25°C pour D47 (températures AWS). Nous pouvons donc les qualifier de côtiers tous les deux et nous attendre à un comportement identique. Afin de confirmer nos résultats, nous avons effectué une étude similaire avec les données saisonnières du forage profond de DSS (niveaux saisonniers utilisés pour l'étude de la teneur en air, cf. Chapitre 4). La conclusion est identique et confirme un déphasage de l'ordre de 4-5 mois entre  $\delta D$  et  $d$ . Il existe donc bien une relation de phase  $\delta D$ - $d$  différente pour ces deux stations, mais nous ne pouvons cependant pas exclure un problème de résolution du profil de D47, puisque d'une part aucune datation précise n'a été proposée pour le forage utilisé, et d'autre part cette région est sujette à des vents très forts (~ 11 m/s en moyenne annuelle, *Allison, et al.*, 1993) qui peuvent donc modifier sensiblement la stratigraphie de la neige. L'accumulation à D47 est également plus faible qu'à DSS, ce qui amplifie encore le phénomène d'incertitude sur la datation. Pour le site de DSS, la datation établie par *Van Ommen et Morgan*, (1996) est univoque, claire et précise.

Nous allons donc utiliser les données du site de DSS, pour une étude spécifique de l'aspect saisonnier avec le modèle simple.

## 2-III SIMULATION ET INTERPRETATION DES DONNÉES AVEC UN MODELE ISOTOPIQUE SIMPLE :

### 2-III-1) Le modèle isotopique à nuage mixte :

#### 2-III-1-a) Présentation du modèle :

Le modèle isotopique simple que nous avons utilisé s'inscrit dans la continuité des modèles de Rayleigh (*Dansgaard*, 1964), développés et affinés au laboratoire depuis une quinzaine d'années (*Ciais et Jouzel*, 1994 ; *Jouzel et Merlivat*, 1984 ; *Merlivat et Jouzel*, 1979). L'intérêt majeur de ces modèles est qu'ils permettent de reproduire et d'expliquer convenablement la distribution des teneur isotopiques rencontrées couramment dans les eaux naturelles (y compris dans la neige présente sur les calottes des hautes latitudes), à partir de la modélisation des processus de fractionnement isotopique.

Dans ces modèles, nous considérons une masse d'air isolée et les processus dynamiques y sont décrits de façon relativement simple, ce qui leur confère une mise en oeuvre rapide et facile, tout en permettant la prise en compte d'une microphysique complexe au niveau du nuage et des différents processus de fractionnement associés.

Pour notre étude, nous avons utilisé le modèle isotopique à nuage mixte (Mixed Cloud Isotopic Model, MCIM), développé par P. Ciais (*Ciais et Jouzel*, 1994), dont la description des processus microphysiques dans le nuage est la plus complète. Le but de notre étude n'est pas de contribuer à l'amélioration du modèle, mais de nous en servir comme d'un outil diagnostique pour l'interprétation des données que nous avons présentées précédemment. C'est pourquoi nous ne nous livrons pas à une description détaillée du modèle MCIM, pour laquelle nous pourrions nous référer à l'article de *Ciais et Jouzel*, (1994), mais nous rappellerons simplement ses spécificités. Sur les schémas de la figure 2-III-1 sont résumées les trois générations de modèle isotopique simple : a) le modèle de Rayleigh classique, b) le modèle RMK de *Jouzel et Merlivat*, (1984), et c) le MCIM. Ce dernier permet la coexistence des trois phases, vapeur, eau liquide, et glace au sein du nuage lorsque la température se situe entre  $T_s$  et  $T_w$ , et



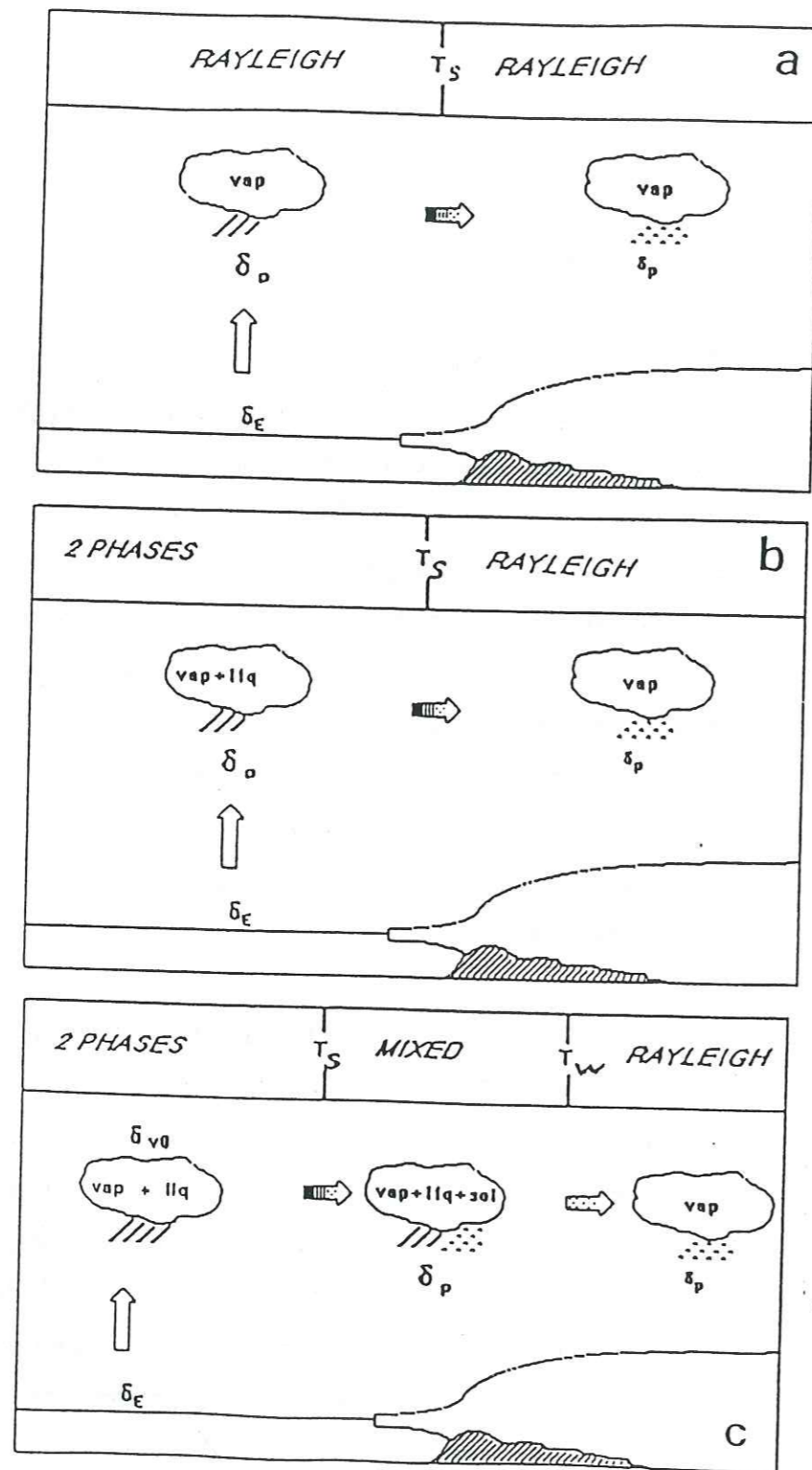


Figure 2-III-1 : Trois générations de modèle isotopique unidimensionnel ; a) modèle classique de distillation de Rayleigh, b) le modèle RMK de Jouzel et Merlivat, (1984) qui permet la coexistence d'une portion du liquide avec la vapeur dans le nuage pour  $T > T_s$ , c) le modèle MCIM qui permet la coexistence des trois phases vapeur, liquide, glace pour  $T_w < T < T_s$ . D'après Ciais et Jouzel, (1994).

permet d'éliminer la discontinuité de la fonction de supersaturation existant pour les autres modèles.

Le MCIM, de même que le RMK, prend en compte les fractionnements isotopiques associés aux effets cinétiques.

L'introduction des nuages mixtes dans le modèle isotopique permet une description complète et plus réaliste des processus microphysiques qui se produisent au sein du nuage (Ciais et Jouzel, 1994) ; elle n'a néanmoins pas modifié la sensibilité du modèle. Le point faible de ces modèles est leur grande sensibilité à la fonction de sursaturation (cf. 2-III-1-c). En outre, les données qui permettraient une meilleure contrainte de cette fonction sont cruellement défaut.

### 2-III-1-a) Initialisation du modèle :

Un des problèmes inhérents à toute tentative de modélisation tient d'abord à la définition des conditions initiales ou des conditions aux limites. Dans notre cas particulier, le calcul des teneurs isotopiques des précipitations nécessite la connaissance de la composition isotopique de la vapeur initiale ( $\delta_0$ ), au dessus de la zone océanique source. Comme il existe très peu de mesures de cette quantité (Craig et Gordon, 1965), deux alternatives sont alors possibles : soit décrire et traiter les processus d'échange qui prennent place à l'interface océan-atmosphère, soit supposer un équilibre du cycle hydrologique global. Dans ce dernier cas, nous appliquons l'équation dite de fermeture et  $\delta_0$  est supposée égale à la teneur de la moyenne globale des précipitations (Merlivat et Jouzel, 1979). Le traitement des processus complexes à l'interface océan-atmosphère n'étant pas envisageable dans le cadre d'un modèle simple, c'est la seconde méthode qui a été retenue pour ces modèles, et en particulier pour le MCIM. Ce problème d'initialisation résolu, les modèles ont été utilisés pour interpréter les données en termes de zones sources locales des précipitations (Johnsen, et al., 1989 ; Petit, et al., 1991).

Récemment, Jouzel et Koster, (1996) ont reconsidéré le problème de l'initialisation du modèle, et ont en particulier montré que l'utilisation de l'équation de fermeture menait à un biais systématique dans l'estimation de  $\delta_0$ . Ce biais a été mis en évidence par comparaison avec le modèle de circulation générale du GISS, qui calcule  $\delta_0$  comme conséquence de l'ensemble des processus



physiques et dynamiques i) dans l'atmosphère et ii) entre l'atmosphère et la surface de l'océan. L'écart entre les  $\delta_0$  vapeurs calculées par les deux méthodes est plus particulièrement marqué pour les zones de moyennes et hautes latitudes, là où le transport méridien est le plus faible et où il y a donc peu de brassage et de mélange (l'équation de fermeture suppose un brassage complet et homogène sur toute la planète). Les auteurs recommandent donc l'utilisation du  $\delta_0$  des GCMs pour initialiser les modèles simples.

Pour notre étude, nous avons donc décidé d'utiliser les deux types d'initialisation et de comparer les résultats ainsi obtenus. Pour ce faire, nous disposons des sorties de trois modèles de circulation générale (GISS, LMD et ECHAM 3), ce qui va nous permettre une comparaison entre ces trois modèles, et nous donner un intervalle de confiance pour les résultats.

Le modèle du GISS (Goddard Institute for Space Studies, NASA) est un modèle en point de grille à basse résolution (32 points en longitude et 24 points en latitude). Les  $\delta_0$  que nous avons utilisées pour initialiser le MCIM proviennent d'une simulation effectuée avec la version 2 du modèle pour la période 1979-1981 (R. Koster communication personnelle, 1996 ; Jouzel, et al., 1991).

La version 5 du modèle du LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique) est un modèle en points de grille de moyenne résolution (64 points en longitude et 50 points en latitude). Les  $\delta_0$  utilisées ici proviennent d'une simulation AMIP (1979-1988) et nous ont été communiquées par Uffe Andersen (communication personnelle, 1996).

Le modèle ECHAM 3 est le modèle du Max Planck Institut de Hambourg, dont la dynamique est dérivée du modèle de prévision du Centre Européen (ECMWF). Il s'agit d'un modèle spectral de résolution T42 (128 par 64). Les  $\delta_0$  que nous avons utilisées pour initialiser le MCIM proviennent d'une simulation avec des SST fixes qui correspondent à une moyenne sur la période 1979-1988 (G. Hoffmann, communication personnelle, Hoffmann, et al., 1997).

Les SST, l'humidité relative et la vitesse du vent issues de chaque modèle sont moyennées au dessus des zones d'océan libre (pas de banquise), pour chaque bande de latitude Sud (12 pour le GISS, 25 pour LMD5 et 32 pour ECHAM 3). Compte-tenu de la faible contribution de l'hémisphère Nord aux précipitations sur l'Antarctique (Koster, et al., 1992), nous nous sommes limités aux zones

océaniques de l'hémisphère Sud. Ces champs vont nous servir de conditions aux limites lorsque nous utiliserons l'équation de fermeture du MCIM.

Dans un premier temps, nous avons comparé les  $\delta_0$  issues des trois GCMs et ceux provenant de l'utilisation de l'équation de fermeture avec chacune des conditions aux limites (GISS, LMD5 et ECHAM 3). Les résultats sont présentés sur la figure 2-III-2.

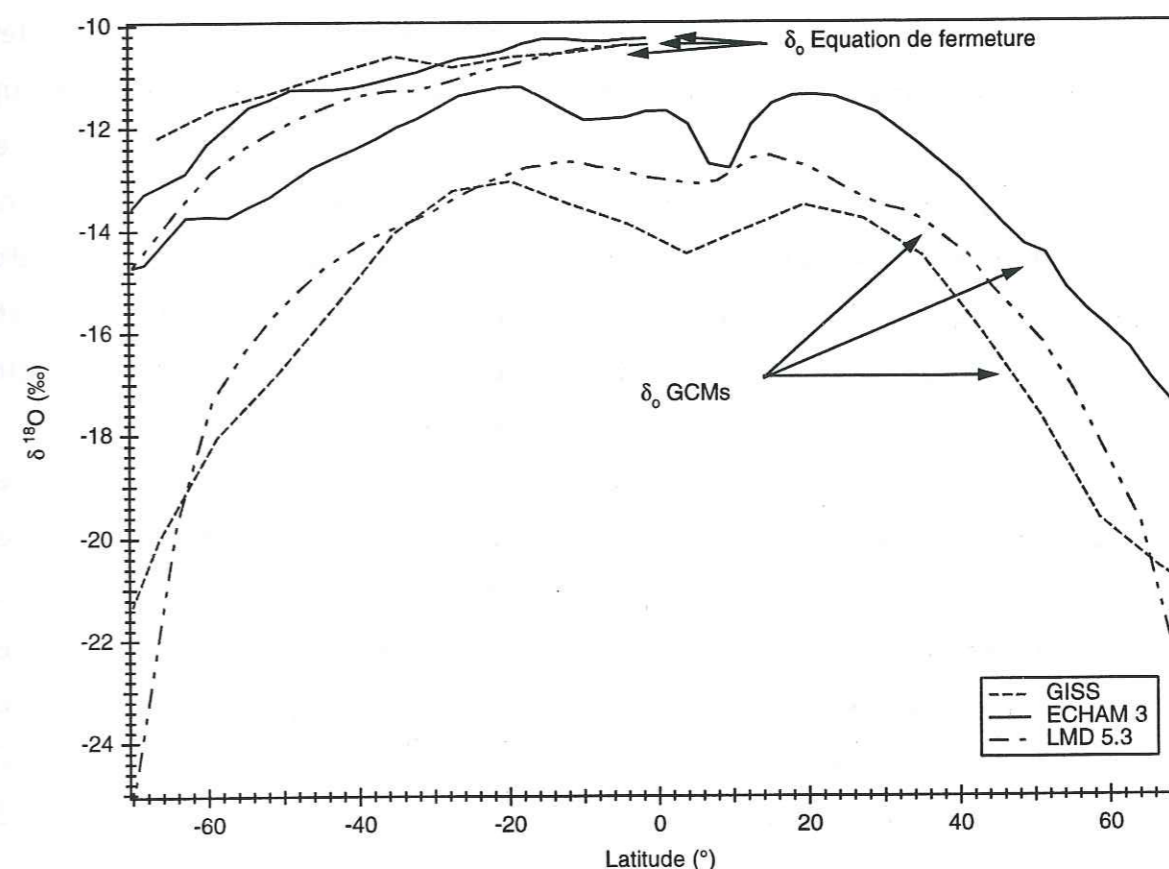


Figure 2-III-2 : Comparaison de la composition isotopique de la première vapeur (moyenne annuelle) issue des trois GCMs avec celles issues du MCIM par l'équation de fermeture. Dans chaque cas, le MCIM est forcé par les conditions aux limites des modèles.

Nous constatons que le forçage du modèle simple a peu d'impact sur les résultats obtenus avec l'équation de fermeture puisque les trois courbes sont pratiquement superposables. L'explication de cette bonne cohérence vient du fait que les conditions aux limites prescrites par les trois modèles diffèrent assez peu tant du



point de vue des SST (écart maximum de 2.5°C à l'équateur et négligeable ailleurs, consécutif à la résolution différente des trois modèles) que de l'humidité relative et des vents (écarts faibles en moyennes zonales et annuelles).

Si nous nous intéressons maintenant à l'écart entre le  $\delta_0$  du modèle simple et celui du GCM correspondant, il apparaît de grosses différences selon le modèle considéré. Alors que pour le GISS nous parvenons aux mêmes conclusions que *Jouzel et Koster*, (1996), à savoir un biais systématique et conséquent entre les deux valeurs, qui s'accroît vers les moyennes et les hautes latitudes, ces conclusions ne sont pas directement applicables au modèle ECHAM 3. En effet, bien qu'il existe également un biais pour ce modèle, son amplitude est beaucoup plus modérée (de l'ordre de 1.3‰ en moyenne et souvent inférieure à 1‰) et varie très peu en fonction de la latitude. Le modèle du LMD, bien que plus proche du modèle du GISS, se situe à peu près entre les deux précédents. Pour cette raison, nous ne conserverons que les deux autres modèles dans la suite de cette étude, comme deux cas extrêmes. Il est néanmoins remarquable de constater que LMD5 présente également un biais très prononcé pour les hautes latitudes.

La figure 2-III-2 met en évidence un biais important entre le GISS et ECHAM3, dont l'amplitude quasi constante de l'ordre de 4‰ est presque aussi grande que dans le cas de la comparaison GISS-MCIM. Cette différence importante peut s'expliquer par la méthode et les schémas utilisés pour décrire les échanges entre la surface de l'océan et la couche limite de l'atmosphère au-dessus des océans, échanges qui contrôlent la composition isotopique de la vapeur (*G. Hoffmann* communication personnelle, 1997). Elle peut aussi s'expliquer par la façon dont sont pris en compte les transferts méridiens entre les grilles adjacentes de chaque modèle.

Nous concluons que l'utilisation des GCMs pour initialiser les modèles simples apparaît comme une alternative intéressante pour s'affranchir du problème de biais consécutif à l'utilisation de l'équation de fermeture. Néanmoins, la comparaison du modèle ECHAM 3 et du GISS a permis de montrer l'existence d'un biais non négligeable entre ces deux modèles. L'amplitude significative de ce biais est également susceptible de fausser l'interprétation des simulations du modèle simple. Ce biais existe aussi entre LMD5 et ECHAM3, mais dans une moindre mesure. Nous pourrions donc considérer l'écart entre le GISS et ECHAM3 comme un intervalle de confiance

pour nos résultats, aucun des deux modèles ne devant être privilégié, faute de données permettant la validation de l'un ou de l'autre.

Nos résultats mettent également en exergue le cruel manque de mesures de la composition isotopique dans la vapeur au-dessus des océans. Ceci est d'autant plus critique que les deux GCMs que nous avons utilisés présentent un bon accord dans les  $\delta$  des précipitations ( $\delta D$  ou  $\delta^{18}O$ ), tant entre eux qu'en comparaison des données IAEA (*IAEA*, 1992). La validation des résultats des  $\delta_0$  des modèles ne pourra donc se faire que par rapport à des données.

### 2-III-1-c) Sensibilité du modèle :

Les différentes études qui ont été menées avec les modèles isotopiques simples ont toutes une caractéristique commune, qui est la forte sensibilité de ce type de modèle à la fonction de supersaturation ( $S_i$ ) (*Jouzel et Merlivat*, 1984 ; *Petit, et al.*, 1991 ; *Fisher*, 1991). Cette fonction est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau dans le nuage, et la pression de vapeur saturante au-dessus de la glace. Ici encore l'absence de mesures ne permet pas de contraindre convenablement la fonction de saturation en fonction de la température. *Petit, et al.*, (1991) ont testé plusieurs types de fonctions et rapportent qu'une fonction linéaire constitue une approximation raisonnable.

Le MCIM ne déroge pas à la règle et les résultats obtenus avec ce modèle peuvent varier significativement avec la fonction de supersaturation (*Ciais et Jouzel*, 1994 ; *Ciais, et al.*, 1995).

Au cours de notre étude, nous avons procédé à de nouveaux tests de sensibilité, pour voir en particulier si l'utilisation des nouvelles conditions d'initialisation avait un impact sur la sensibilité du modèle. Les résultats que nous avons obtenus ont confirmé les études précédentes, à savoir la forte dépendance de l'excès en deutérium à ce paramètre. Pour la suite de notre travail, nous avons donc pris le parti de prescrire cette fonction une fois pour toutes et de ne plus la modifier quels que soient le site d'arrivée et la zone source d'évaporation. La fonction de supersaturation que nous avons retenue correspond à la meilleure approximation obtenue pour l'ensemble des données du glacier Lambert, avec l'initialisation du modèle du GISS, et vaut :

$$S_i = 1.03 - 0.040 T_s.$$



### 2-III-2) Résultats des simulations pour les sites de surface :

#### • Bassin du Glacier Lambert :

Notre objectif est ici de tenter de déterminer l'origine des précipitations sur le bassin du glacier Lambert et plus particulièrement de tester si deux origines différentes des précipitations peuvent expliquer la distinction que nous avons mise en évidence pour les deux bords du bassin. Nous avons donc réalisé quatre simulations pour cette zone, avec les quatre jeux de conditions aux limites dont nous disposons. Pour chacune de ces simulations, nous avons conservé la même fonction de sursaturation (cf. paragraphe précédent). Les résultats des simulations forcées avec les  $\delta_0$  du GISS et d'ECHAM 3 sont présentés sur la figure 2-III-3, conjointement avec les données. Les résultats des simulations du MCIM avec l'équation de fermeture et les conditions aux limites du GISS et d'ECHAM 3 sont présentés sur la figure 2-III-4. L'utilisation d'un diagramme  $d$ - $\delta D$ , a été choisi pour ajuster au mieux le modèle avec les données (deux niveaux de contraintes).

Pour chacun des deux modèles, GISS et ECHAM, seul un nombre restreint de bandes de latitude Sud permet d'expliquer la distribution des données (les autres produisent des valeurs de  $d$  que nous ne rencontrons pas dans la neige antarctique, ou beaucoup trop fortes, ou beaucoup trop faibles). Sur la figure 2-III-3, les zones considérées reproduisent de façon très réaliste les teneurs isotopiques des données, tant du point de vue de l'amplitude de  $d$  que de la gamme du  $\delta D$ . Dans les deux cas, il s'agit de latitudes situées au Sud de 20°S. Les meilleures approximations pour le modèle ECHAM correspondent à des latitudes comprises entre 20 et 32 °S, caractérisées par des SST entre 19.5 et 25°C, tandis que pour le modèle du GISS seules deux bandes de latitude correspondent aux données : entre 35 °S et 45° S avec des SST beaucoup plus froides, entre 15.6 et 10.3 °C précisément. Le biais initial entre les deux modèles se retrouve donc au niveau des résultats finaux et explique l'écart entre les zones de latitude prédit par les deux modèles.

De la même façon que le biais des teneurs dans la vapeur entre les deux GCMs se retrouve dans les résultats, l'utilisation de l'équation de fermeture prédit des zones sources de latitude différentes et cohérentes entre elles. La meilleure approximation pour l'initialisation avec les conditions aux limites d'ECHAM

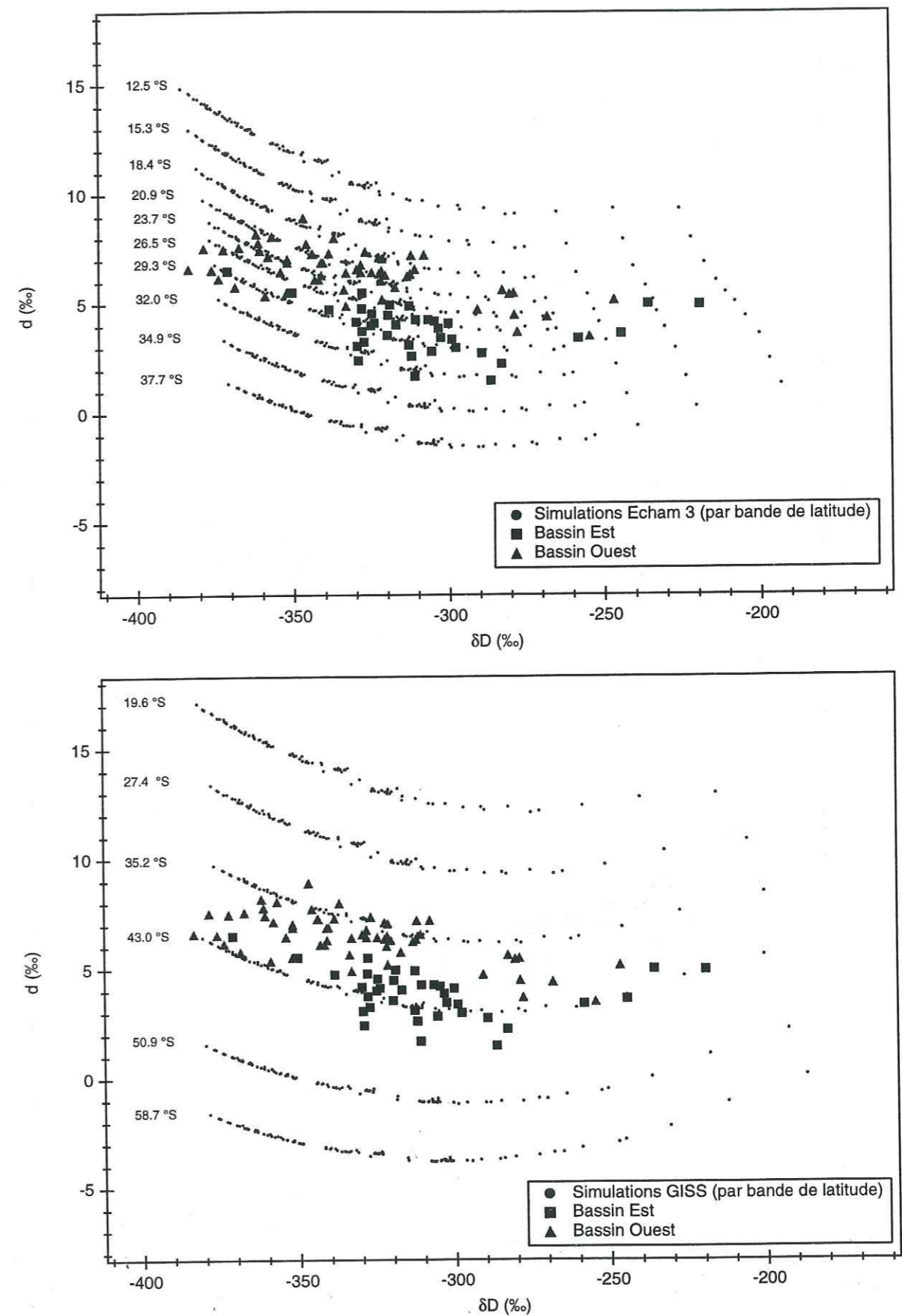


Figure 2-III-3 : Diagramme  $d$ - $\delta D$  pour les simulations du MCIM, forcé par les  $\delta_0$  du modèle ECHAM 3 (en haut) et du GISS (en bas). Comparaison aux données pour la région du Glacier Lambert.



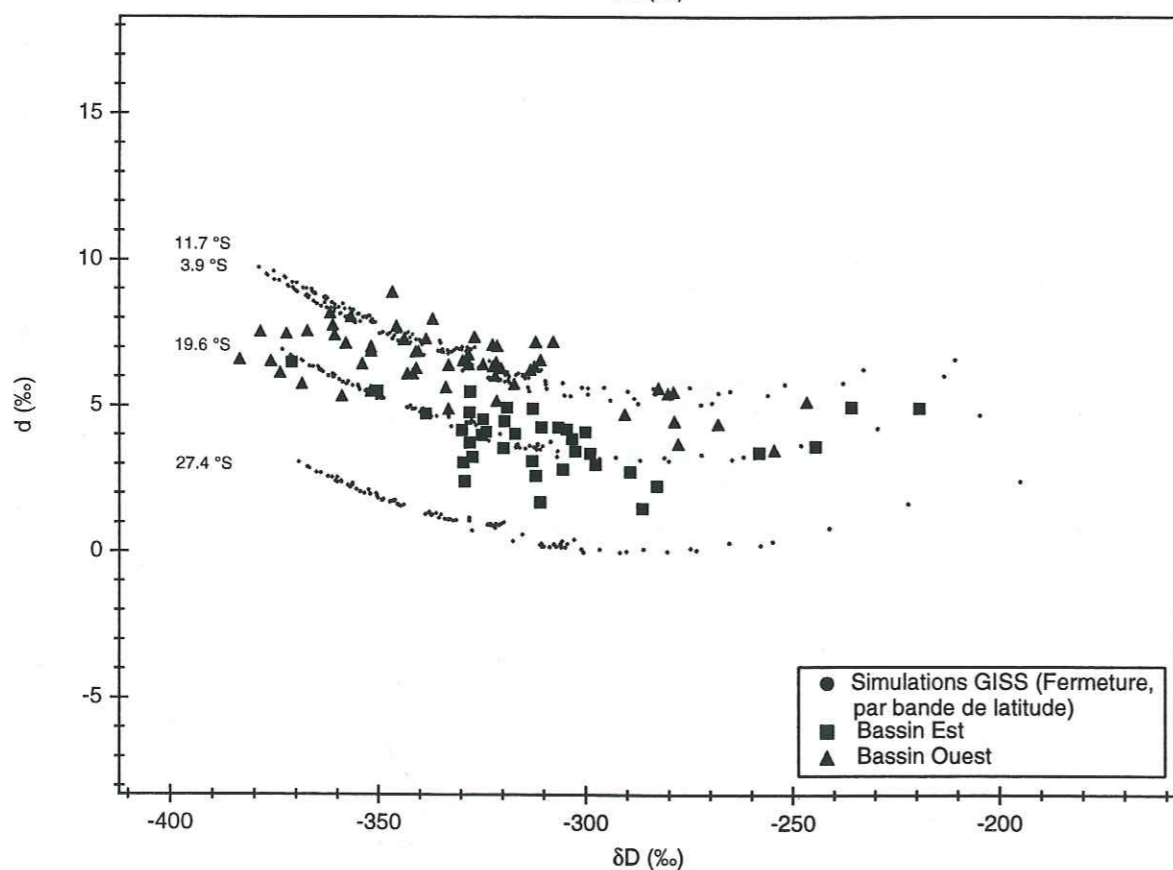
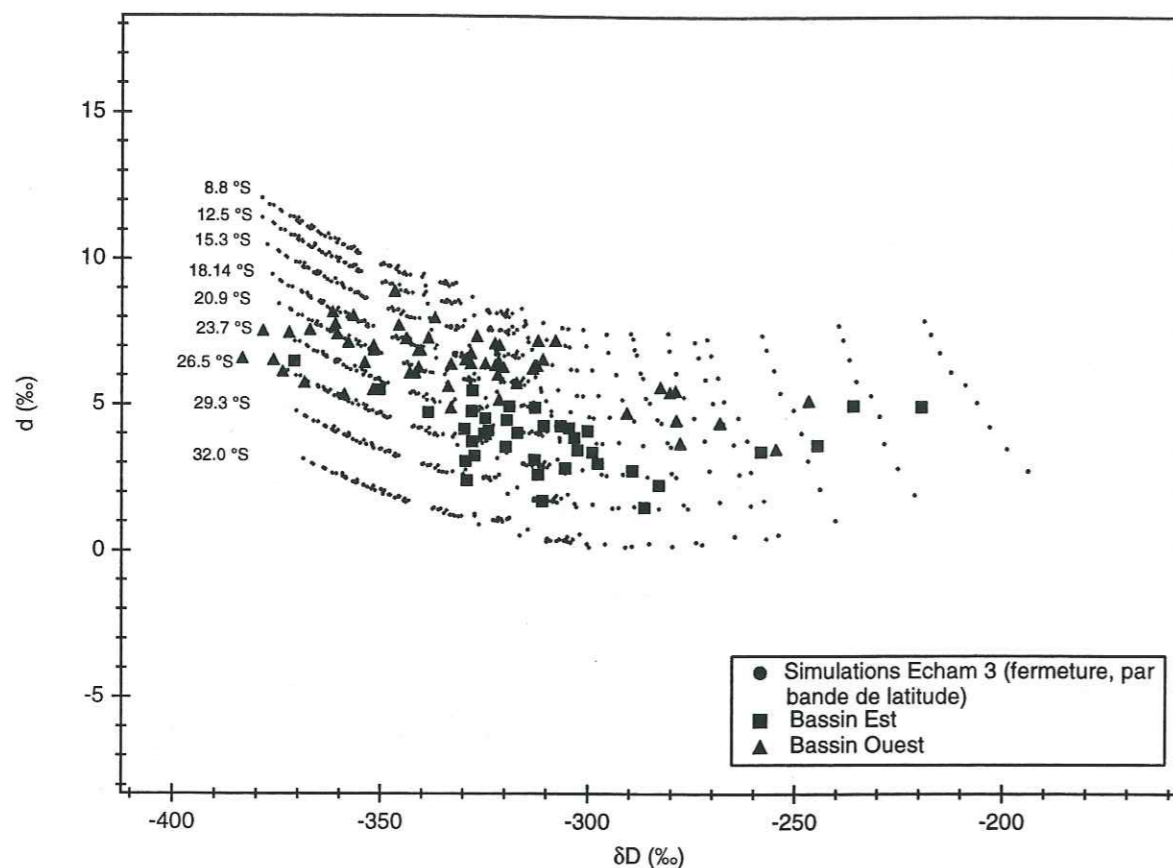


Figure 2-III-4 : Diagramme  $d$ - $\delta D$  pour les simulations du MCIM, en utilisant l'équation de fermeture et les conditions aux limites de ECHAM 3 (en haut) et du GISS (en bas). Comparaison aux données pour la région du Glacier Lambert.

donne une zone comprise entre 18 °S et 29 °S (SST moyenne de l'ordre de 23°C), et celle du GISS conduit à une zone entre 4 °S et 20 °S (SST moyenne de l'ordre de 24°C). Pour cette série d'expériences, l'accord entre les données et les simulations reste bon, mais le modèle simule mal les valeurs extrêmes du deutérium, et ce quelles que soient les conditions aux limites considérées. Le parti pris de garder la fonction de sursaturation constante explique certainement cet état de fait. Pour les deux séries d'expériences, les conditions aux limites d'ECHAM 3 conduisent à des zones d'origine des précipitations similaires, entre 20°S et 30°S, tandis que le modèle du GISS prédit dans le premier cas une origine subtropicale froide et dans le second cas une origine tropicale. Le modèle du GISS apparaît donc comme un cas extrême, pour lequel le biais est particulièrement marqué. Notre étude tempère donc les conclusions de *Jouzel et Koster, (1996)* quant à l'utilisation de la vapeur issue du premier niveau des GCMs comme initialisation des modèles simples car il existe un biais important entre deux GCMs différents. Pour ECHAM 3, l'utilisation de l'équation de fermeture conduit aux mêmes résultats que l'initialisation du GCM. Le problème de l'initialisation apparaît donc crucial, et seule une validation des  $\delta_0$  à partir de nouvelles données (quasi inexistantes actuellement) permettra de trancher quant à la validité de chacun des modèles.

Toutefois, une caractéristique commune à chacun des quatre schémas des figures 2-III-3 et 2-III-4 est l'incapacité du modèle simple à simuler l'ensemble des sites du glacier Lambert à partir d'une seule et unique bande de latitude, et ce même dans le cas du GISS qui a une maille large en latitude. Ceci confirme donc notre hypothèse d'une différence dans l'origine des précipitations qui ont lieu sur cette zone. Toutes les simulations s'accordent pour montrer une zone source plus septentrionale (SST plus chaudes) pour le bassin Ouest que pour le bassin Est.

Nos résultats sont en accord avec ceux des études précédemment menées (*Petit, et al., 1991 ; Ciais, et al., 1995*), à savoir une origine subtropicale des précipitations. Ils apparaissent d'autant plus robustes que, contrairement aux études précédentes, nous n'avons pas eu recours à l'ajustement de la fonction de sursaturation, celle-ci étant identique pour toutes les expériences et toutes les zones. Le choix de la fonction que nous avons utilisé reste cependant arbitraire,



compte tenu de l'absence de données qui permettraient de contraindre cette fonction.

• Sites de Terre Adélie et continentaux :

Nous avons ensuite mené des simulations spécifiques aux seuls sites de Terre Adélie. De même que pour l'étude du thermomètre isotopique, nous avons ajouté les sites continentaux et DSS, pour avoir un nombre de sites plus important et une couverture géographique plus large. Pour l'ensemble des simulations, nous avons conservé la même fonction  $S_i$ . D'une manière générale, les résultats obtenus pour le Glacier Lambert s'appliquent également aux sites de Terre Adélie, à savoir que les biais se manifestent de la même façon, et que les teneurs isotopiques des précipitations s'expliquent par une origine subtropicale de la vapeur source. De nouveau, une unique bande de latitude ne permet pas de reproduire l'ensemble des données, et nous pouvons distinguer trois zones distinctes : une zone subtropicale chaude qui permet de simuler de façon raisonnable les sites très continentaux, une zone intermédiaire qui semble correspondre à nos sites de Terre Adélie, et enfin une zone plus froide et plus proche de la côte qui coïncide mieux avec nos données de sites côtiers (DSS). Les zones de hautes et moyennes latitudes semblent donc avoir une plus grande influence pour les sites côtiers que pour les sites continentaux. Là encore, notre étude confirme les travaux précédents (Petit, et al., 1991). Sur les figures 2-III-5 et 2-III-6, nous pouvons également remarquer que le modèle sous-estime l'amplitude extrême de  $\delta D$  des sites continentaux et sur-estime celle des sites côtiers. Pour pallier ce problème nous avons effectué des tests de sensibilité, en particulier en jouant sur la fonction de supersaturation, mais sans succès. Ce problème est donc inhérent au modèle que nous avons utilisé et qui ne suit qu'une masse d'air isolée sans tenir compte des échanges avec les zones océaniques intermédiaires entre régions sources principales.

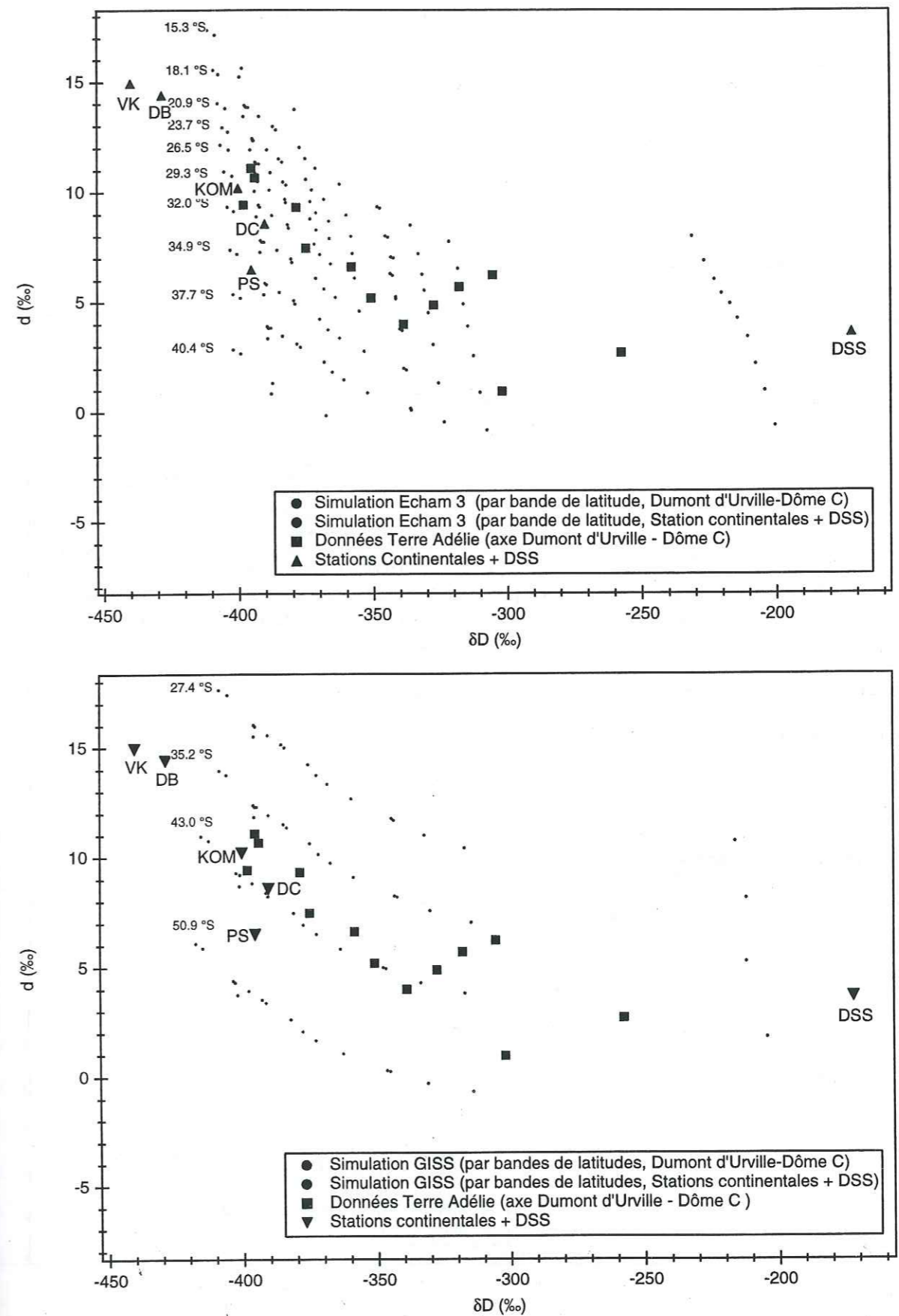


Figure 2-III-5 : Diagramme  $d$ - $\delta D$  pour les simulations du MCIM, forcé par les  $\delta_0$  du modèle ECHAM 3 (en haut) et du GISS (en bas). Comparaison aux données pour la région de la Terre Adélie et des stations antarctiques : Vostok, Dôme B, Dôme C, Pôle Sud, Komsomolskaya et DSS.



2-III-3) Résultats des simulations obtenus pour le site de DSS :

Nous avons réalisé une série d'expériences saisonnières pour le site de DSS, en adoptant la même méthodologie que pour les sites de surface (i.e. initialisation par les GCMs ou par l'équation de fermeture), et toujours avec la même fonction de supersaturation. Nous avons utilisé les sorties des deux GCMs en moyenne mensuelle, ainsi que les données météorologiques du site de DSS pour la période 1987-1990, pour laquelle nous disposons également du forage DSS 92P.

De même que pour les sites de surface, nous retrouvons dans les résultats saisonniers les biais induits par l'initialisation, à savoir un décalage des résultats initialisés par le GISS et ECHAM 3.

Le modèle simple est capable de reproduire convenablement les cycles saisonniers de  $\delta^{18}\text{O}$ , à partir d'une zone source identique toute l'année. Nous observons en particulier la présence d'un maximum estival marqué et d'un minimum plus large pendant l'hiver, en accord avec les données. L'isotope d'oxygène répond donc effectivement aux variations de température du site au premier ordre. En général, l'amplitude des variations saisonnières simulées est surestimée par rapport aux données (sur les figures 2-III-7 et 2-III-8, les deux traits pointillés représentent l'amplitude maximale de variation des observations pour la période considérée ici, 1987-1990), mais la valeur moyenne est correcte. Les résultats obtenus pour l'excès en deutérium montrent une tendance systématique du modèle à sous-estimer les valeurs de  $d$ . En fait, les bandes de latitude qui permettent d'obtenir des résultats cohérents pour le cycle saisonnier du  $\delta^{18}\text{O}$  ne permettent pas de reproduire convenablement les résultats de  $d$ . De ce point de vue, notre étude confirme celle de *Ciais, et al.*, (1995), et présente les mêmes caractéristiques et les mêmes défauts. Pour tenter de reproduire plus convenablement les données, nous avons réalisé quelques tests de sensibilité en modifiant la fonction de supersaturation, mais l'influence sur les résultats reste très mesurée et ne change en rien les conclusions précédentes. Les latitudes proches de 50 °S semblent les plus appropriées pour expliquer les cycles saisonniers de  $\delta^{18}\text{O}$ , mais ne donnent pas de bons résultats pour l'excès en deutérium. L'utilisation des sorties des GCMs ne change donc pas les conclusions

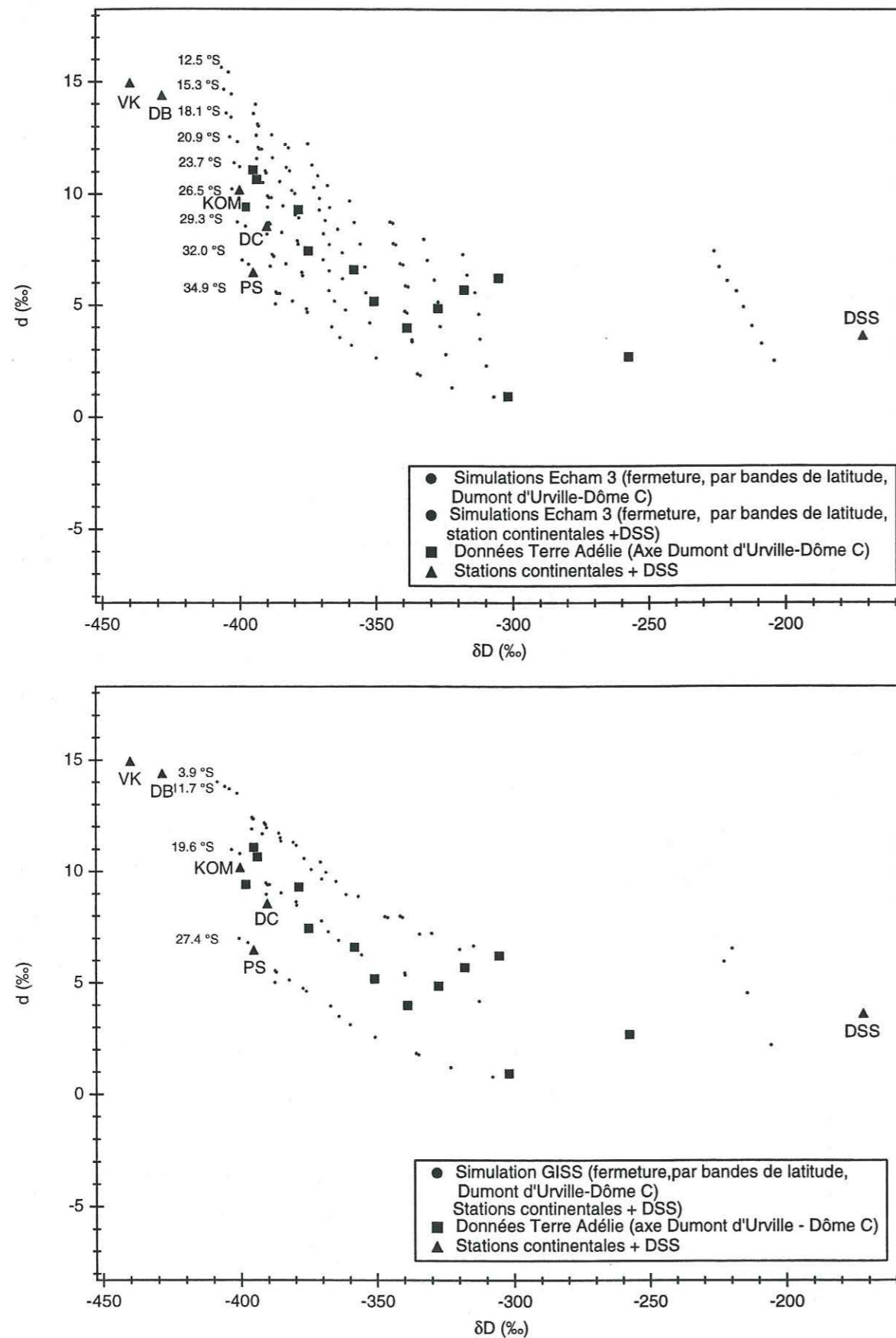


Figure 2-III-6 : Diagramme  $d$ - $\delta\text{D}$  pour les simulations du MCIM, en utilisant l'équation de fermeture et les conditions aux limites de ECHAM 3 (en haut) et du GISS (en bas). Comparaison aux données pour la région de la Terre Adélie et des stations antarctiques (VK, DB, DC, KOM, PS, DSS).



de l'étude précédente. Les bandes de latitude retenues ici, et qui permettent de reproduire convenablement le caractère saisonnier de  $\delta^{18}\text{O}$ , sont en accord avec les résultats des simulations « spatiales » du paragraphe précédent (§ 2-III-2, sites continentaux), en particulier pour le modèle du GISS, mais seulement lorsque l'initialisation ne fait pas appel à l'équation de fermeture.

Si nous nous intéressons maintenant à la relation de phase simulée par le modèle, le déphasage présent dans les données n'est pas reproduit. Le modèle simule les deux signaux en phase avec un décalage d'un mois tout au plus. Ces résultats sont semblables à ceux de *Ciais, et al.*, (1995), mais en désaccord avec nos données. Pour obtenir un déphasage cohérent avec les données, il faut considérer des zones sources beaucoup plus chaudes (basses latitudes), qui donnent des  $d$  réalistes mais pour lesquelles les teneurs en  $\delta^{18}\text{O}$  sont aberrantes. Nous avons donc testé une autre hypothèse.

Nous nous sommes intéressé à l'influence que peut avoir la glace de mer sur le cycle saisonnier. En effet, le site de DSS étant un site côtier, il peut subir une influence directe de l'océan antarctique susceptible d'être modulée par le cycle saisonnier de la glace de mer. En hiver, la banquise s'étend de plusieurs centaines de kilomètres vers le Nord (*Allison et Worby*, 1994) et inhibe donc la contribution à l'évaporation de l'océan austral, privilégiant ainsi les sources plus chaudes. En été, de nouveau libre, l'océan côtier peut contribuer comme source de vapeur d'eau dans le nuage et se mélanger aux autres sources d'évaporation. Suivant cette hypothèse, nous avons créé une zone de latitude mixte, pour laquelle la contribution des zones de haute latitude est pondérée par l'extension de la glace de mer (poids 0 en hiver et poids 1 en été, tandis que les autres zones gardent le même poids toute l'année). Les résultats de la simulation effectuée avec cette zone mixte (pour le GISS uniquement) sont présentés sur les figures 2-III-7 et 2-III-8, conjointement avec les autres zones. La méthode que nous avons utilisée permet de modérer sensiblement l'amplitude de  $d$ , et également de moduler la position du minimum et du maximum, et donc d'expliquer un changement de phase entre  $\delta D$  et  $d$ . Les variations saisonnières de la glace de mer ont donc un impact direct sur  $d$ , et pourraient permettre d'expliquer les modifications de phase entre  $\delta D$  et  $d$  (l'extension de la glace de mer présente un cycle saisonnier et interannuel marqué).

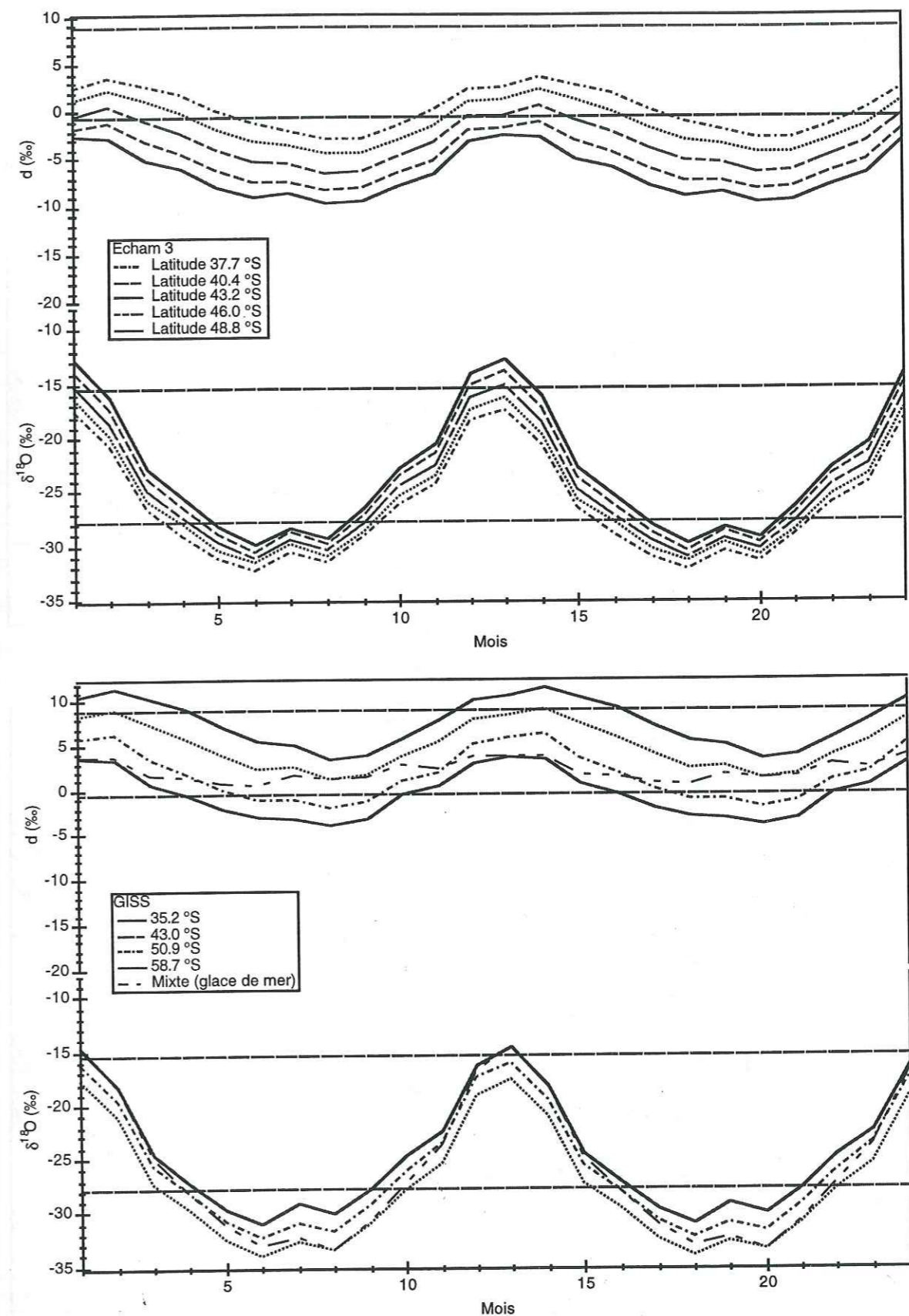


Figure 2-III-7: Simulation des variations saisonnières et du déphasage entre  $\delta D$  et  $d$  à DSS avec le modèle simple initialisé par les  $\delta_0$  de Echam 3 (en haut) et du GISS (en bas). En traits tiretés l'amplitude maximale des données.



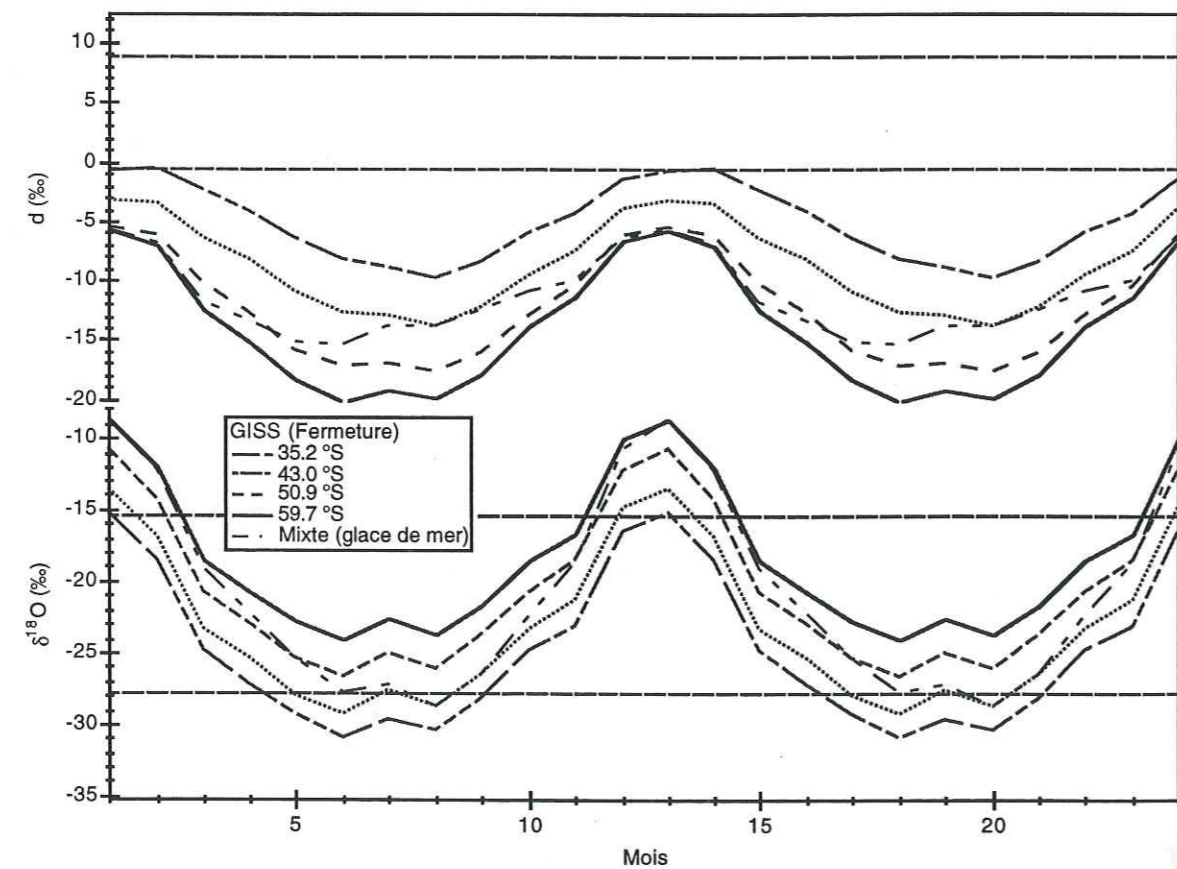
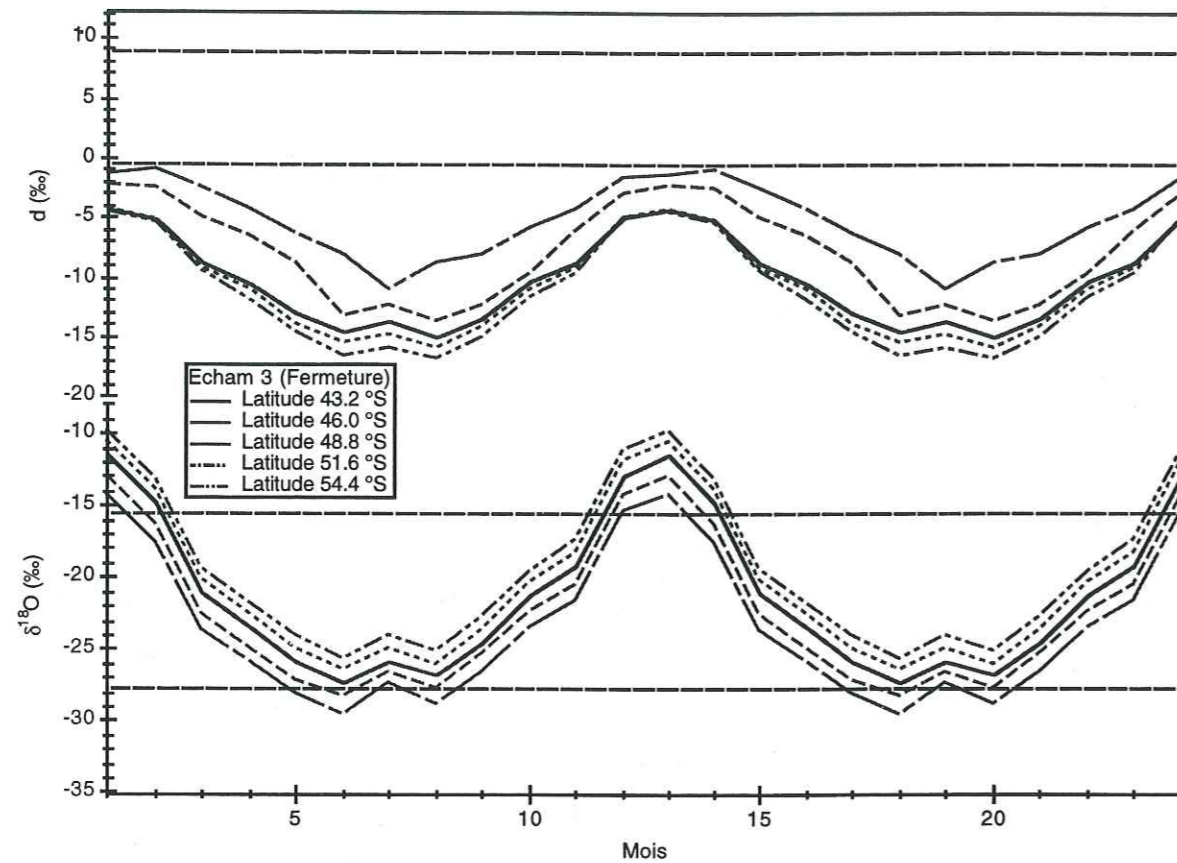


Figure 2-III-8 : Simulation des variations saisonnières et du déphasage entre  $\delta D$  et  $d$  à DSS avec le modèle simple en utilisant l'équation de fermeture et les conditions aux limites de Ecam 3 (en haut) et du GISS (en bas).

Notre étude est de plus corroborée par une simulation obtenue avec le modèle du GISS qui nous permet d'évaluer la contribution des diverses zones océaniques aux précipitations du Law-Dome au cours d'une année. Ces diverses contributions sont évaluées en suivant les traceurs isotopiques qui sont marqués différemment pour chaque zone sélectionnée, et qui évoluent selon le cycle de l'eau du modèle. Les résultats de cette simulation pour notre site sont présentés sur la figure 2-III-9 (G. Delaygue, communication personnelle). Au vu de cette figure, nous pouvons constater que 80 à 90% des précipitations du site de Law-Dome sont originaires de l'hémisphère Sud, selon les saisons. Les deux contributions majeures sont celles de l'océan Indien et l'océan Austral (océan glacial antarctique). Pendant la saison d'été la part de l'océan Indien diminue au profit de l'océan austral, tandis que pendant l'hiver c'est l'inverse. Ces résultats confirment donc les hypothèses que nous avons proposées pour expliquer les résultats du modèle simple, et le rôle important de l'océan côtier. Ils sont de plus en accord avec ceux déjà proposés par Koster, et al., (1992) dans une étude semblable, mais qui se limitait au seul mois de juillet.

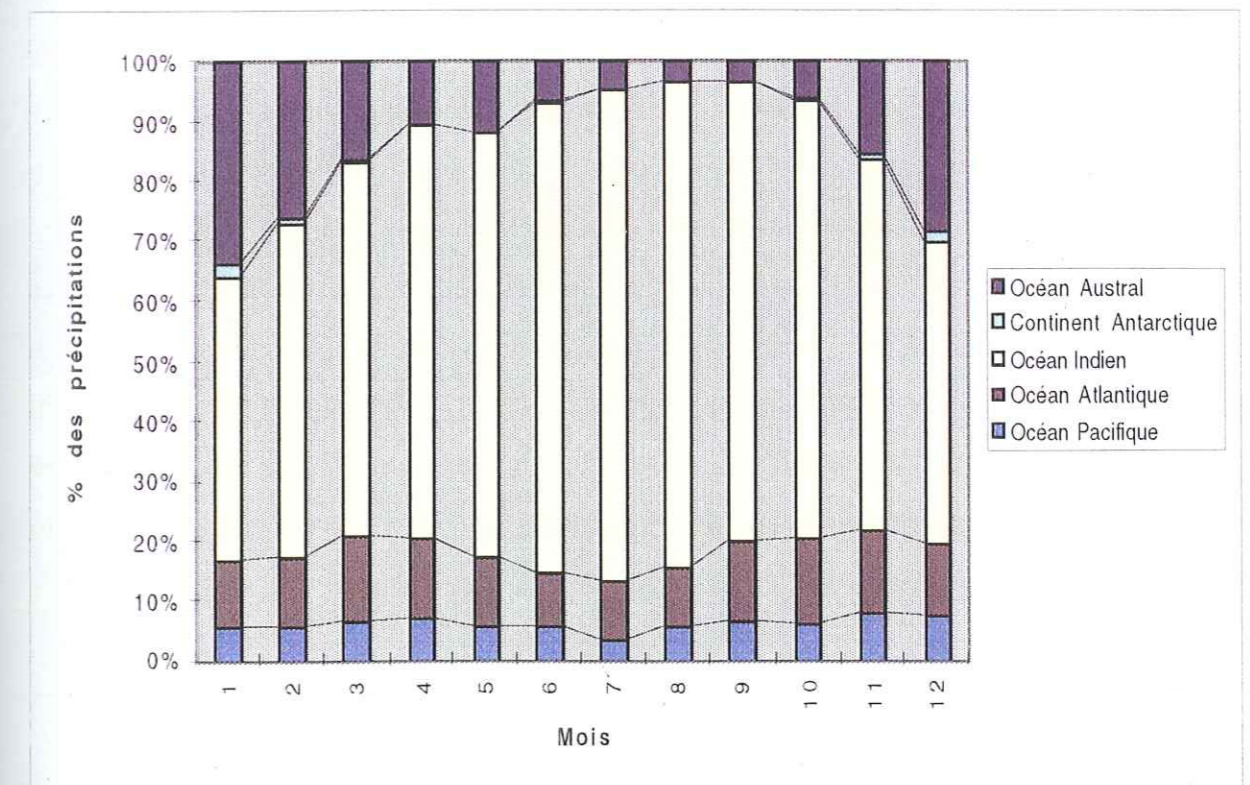


Figure 2-III-9 : Origine des précipitations pour Law-Dome obtenue avec le modèle du GISS. Moyenne sur la période 1979-1988 (G. Delaygue, communication personnelle).



#### 4) Conclusions :

L'étude que nous avons menée avec le modèle simple MCIM nous a permis de mettre en évidence l'importance des problèmes inhérents à l'initialisation du modèle. Nous avons confirmé le biais introduit par l'utilisation de l'équation de fermeture, mais également montré que l'utilisation des  $\delta_0$  issues des GCMs ne constituait pas une alternative parfaite à cette méthode, puisque des écarts presque aussi importants que ceux induits par l'équation de fermeture apparaissent entre deux GCMs, le modèle du GISS et le modèle ECHAM 3. Toutefois, l'utilisation des  $\delta_0$  des GCMs conduit à des résultats plus consistants dans le cas de l'étude saisonnière, surtout dans le cas du GISS.

Pour les autres études, l'initialisation par les sorties des GCMs conduit à situer l'origine des précipitations dans les régions subtropicales, entre 30° et 45° de latitude Sud selon le modèle utilisé. Ces résultats ne remettent pas en cause les résultats des études précédemment conduites pour l'Antarctique, mais ont cette fois-ci été obtenus sans réglage de la fonction de supersaturation. Pour la région du glacier Lambert, comme pour celle de Terre Adélie, la simulation correcte de l'ensemble des teneurs isotopiques nécessite de recourir à différentes zones de latitudes et montre donc des zones d'origine des précipitations distinctes: Est-Ouest pour le glacier Lambert et côtier-continentale pour la Terre Adélie.

Enfin, nous avons montré que l'utilisation de l'initialisation par les  $\delta_0$  des GCMs ne modifie pas les résultats des études précédentes. Nous avons mis en évidence une possible influence de l'extension de la glace de mer au niveau du cycle saisonnier et du déphasage entre  $\delta D$  et  $d$ . En particulier, nous avons montré que la banquise pourrait avoir un rôle inhibiteur au niveau de l'océan austral et ainsi servir de modulateur de l'amplitude et de la phase de  $d$ .



**CHAPITRE 3 :**  
**ENREGISTREMENTS ISOTOPIQUES**  
**DU FORAGE PROFOND DE**  
**DOME SUMMIT SOUTH :**  
**IMPLICATIONS CLIMATIQUES**

Depuis une vingtaine d'années, nos collègues australiens ont initié un programme de recherche glaciologique et climatique en Antarctique. Ils se sont focalisés sur la région de la Terre de Wilkes, située dans la partie Est de l'Antarctique, à l'Ouest de la Terre Adélie. Au cours de ces études, six forages de profondeurs variées ont été effectués sur la petite calotte du Law-Dome (*Morgan, 1985 ; Budd et Morgan, 1975*). Jusqu'au début de années 1980, la technique de forage utilisée (forage thermique) n'a pas permis de dépasser la profondeur de 500 m, ce qui constitue à peine la moitié de l'épaisseur de la calotte en son sommet. Sur les bords de la calotte, le socle rocheux a pu être atteint, mais l'interprétation de ces forages a été rendue difficile à cause des incertitudes de datation liées au fort écoulement de la glace sur ces sites d'études.

La construction d'un nouveau système de forage électromécanique a permis d'envisager de nouvelles études, les capacités de forage de ce nouveau système n'étant plus limitées. En 1987-1988, un nouveau site a donc été choisi pour un forage profond. Le site retenu se situe à 4.6 km au Sud - Sud Ouest du sommet du Law-Dome (Dome Summit South, DSS) et réunit plusieurs critères favorables :

- 1) une température moyenne annuelle inférieure à -20°C qui exclut généralement toute fusion estivale (quelques événements ponctuels peuvent néanmoins se produire) ;



2) un taux d'accumulation important (0.7 m/an d'équivalent glace) qui assure une excellente résolution temporelle pour l'Holocène ;

3) un vent moyen modéré (~8.3 m/s) qui minimise les perturbations au niveau de la stratigraphie de la neige en surface ;

4) une topographie favorable au niveau du socle rocheux qui évite les problèmes de recouvrement ou de boudinage des couches de glace et donc les problèmes de chronologie (Morgan, et al., 1997) ;

5) un écoulement très faible au niveau du sommet du dôme (< 1 m/an).

Ce forage s'est achevé en 1992/1993, lorsque le socle rocheux a été atteint à une profondeur de 1196 m (Morgan, et al., 1997).

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2, les cycles saisonniers sont bien marqués et leur présence permet une datation très précise. En raison de la forte accumulation, notre enregistrement climatique possède une résolution temporelle encore jamais acquise dans l'hémisphère Sud pour la période de l'Holocène. Nous allons donc présenter dans ce chapitre les profils isotopiques obtenus pour le site de DSS, en nous focalisant plus particulièrement sur les 4000 dernières années pour lesquelles nous disposons d'un enregistrement quasi continu.

A ce jour, les données isotopiques relatives à la dernière déglaciation et au dernier maximum glaciaire à DSS ne sont que partielles et proviennent de fragments discontinus de la carotte ou bien de séries d'échantillons correspondant à de petits intervalles d'étude (comme ceux provenant de la teneur en air). Néanmoins, elles laissent entrevoir clairement les grandes tendances climatiques. Pour ces deux périodes, l'échantillonnage fin de la carotte (tous les 10 cm) et son analyse isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) sont actuellement en cours en Australie.

Dans une première partie, nous présenterons les méthodes de datation dont nous disposons pour ce forage. Nous montrerons que les trois chronologies proposées sont en bon accord, sauf pour le fond du forage pour lequel il y a une forte divergence. Néanmoins, les différentes possibilités de datation dont nous disposons nous permettent de proposer une datation réaliste jusqu'à environ 1150 m. Ensuite, nous présenterons les profils isotopiques que nous avons

obtenus pour le site, profils en  $\delta\text{D}$  ou  $\delta^{18}\text{O}$ , mais aussi le profil d'excès en deutérium que nous avons établi pour les 4000 dernières années. Ce profil continu d'excès en deutérium présente une résolution encore jamais obtenue pour la période considérée. Nous discuterons l'interprétation climatique de ces enregistrements, et nous comparerons nos résultats avec ceux d'autres enregistrements paléoclimatiques de l'hémisphère Sud. Dans une dernière partie, nous procéderons à l'analyse spectrale des différents profils, analyse qui fait apparaître des fréquences proches de celles rencontrées pour les événements ENSO (El Niño Southern Oscillation, ENSO), et/ou pour l'onde antarctique circumpolaire (ACW, Antarctique Circumpolar Wave). Une étude plus précise portant sur les mécanismes du climat dans l'hémisphère Sud semble confirmer l'existence d'une corrélation entre les enregistrements isotopiques du Law-Dome et l'occurrence de ces phénomènes.

### 3-I DATATION DU FORAGE DE DSS :

Nous avons vu au chapitre 2 qu'une des difficultés pour l'interprétation des profils isotopiques réside dans le choix de la fonction de transfert entre  $\delta$  et T. L'obtention d'une datation fiable et précise des enregistrements issus des forages polaires constitue la seconde difficulté de poids pour l'interprétation des données et leur comparaison avec les autres indicateurs paléoclimatiques (proxy data). Les méthodes de datation absolue telles que  $^{14}\text{C}$  (ou encore U/Th pour des âges supérieurs) ne sont pas applicables, car elles nécessitent l'utilisation d'une quantité de glace trop importante (de l'ordre de 1 à 3 kg) et ne permettent pas une meilleure précision que les autres méthodes de datation utilisées pour les enregistrements paléoclimatiques contenus dans les glaces. En fonction des caractéristiques du site d'étude, plusieurs approches peuvent être utilisées :

- comptage des cycles saisonniers annuels (lorsqu'ils sont suffisamment bien définis),
- identification des pics de radioactivité  $\beta$  associées aux tests nucléaires atmosphériques contemporains (Petit, et al., 1982),
- identification des couches de cendres associées à des éruptions volcaniques importantes et connues.



Ces techniques stratigraphiques sont relativement performantes, mais sont toutes limitées, soit dans la durée (saisonnalité) soit dans la précision de la datation obtenue (volcans,  $^{10}\text{Be}$ ) et ne peuvent pas s'appliquer au-delà de quelques centaines à quelques milliers d'années selon les sites.

Pour dater les forages profonds, il faut donc faire appel à des corrélations avec d'autres enregistrements (poussières,  $\delta^{18}\text{O}_2$ , courbe d'insolation -orbital tuning- ...) ou plus généralement à des modèles d'écoulement des calottes polaires. Celles-ci constituent des systèmes complexes dont la dynamique est étroitement liée aux conditions climatiques. Il existe une multitude de modèles d'écoulement qui s'échelonnent du modèle simple (tel le modèle de Nye) à des modèles beaucoup plus complexes, tels les modèles tridimensionnels qui prennent en compte les processus dynamiques et thermiques (Ritz, 1992). Dans tous les cas, les conditions aux limites sont imposées par le climat (en particulier, température et accumulation actuelles ou issues des profils isotopiques), la topographie du socle rocheux, et les zones de glace de mer.

L'utilisation de ces modèles nous permet donc d'établir des chronologies pour les enregistrements paléoclimatiques. L'incertitude liée à cette datation est d'autant plus grande que nous remontons loin dans le temps.

Pour le forage de DSS, nous disposons de trois méthodes différentes pour établir la datation. La présence de cycles saisonniers très distincts permet un comptage annuel des pics estivaux ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ECM). Elle fournit une chronologie très précise et très fiable (actuellement jusqu'à 1304 A.D.). La seconde méthode repose sur l'utilisation d'un modèle simple d'écoulement de la glace, dérivé de celui de Dansgaard et Johnsen, (1969). Enfin, nous avons également utilisé les mesures de concentration en méthane (J. Chappellaz, communication personnelle, 1996) dont nous disposons pour un certain nombre d'échantillons (principalement pour la dernière déglaciation) comme horizons chronologiques (cf. paragraphe 3-I-3). Nous présenterons succinctement les deux premières méthodes qui ont été établies par nos collègues australiens, et nous nous intéresserons plus en détail à la dernière sur laquelle nous nous sommes penchés, et qui constitue une alternative intéressante et relativement précise pour la dernière déglaciation. Pour finir, nous comparerons les résultats des

diverses méthodes et nous définirons une chronologie unique que nous utiliserons par la suite.

### 3-I-1) Comptage des cycles saisonniers :

Les cycles saisonniers présents dans les enregistrements isotopiques de DSS sont à la base de cette datation. Un échantillonnage fin de la carotte (à raison d'une dizaine d'échantillons par an) pour les 422 premiers mètres permet d'établir une datation très précise, par comptage des cycles isotopiques saisonniers annuels ( $\delta^{18}\text{O}$ ).

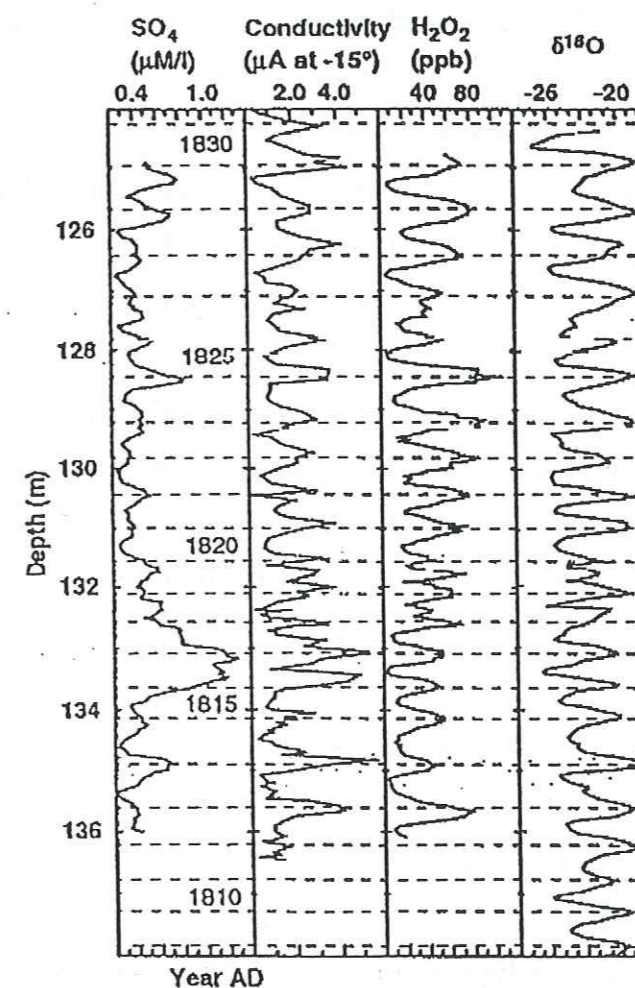


Figure 3-I-1 : Cycles saisonniers révélés par la teneur en  $^{18}\text{O}$  de la glace, par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et par la conductivité électrique pour une portion de la carotte DSS. Le pic de concentration de sulfate aux environs de 133 m de profondeur correspond à l'éruption volcanique du Gunung Tambora (Indonésie) de 1815. Les données d'isotopes et de peroxide autour de 132 m correspondent à l'une des sections les plus ambiguës des 400 premiers mètres. D'après (Morgan, et al., 1997)



Les enregistrements de conductivité électrique et les mesures de  $H_2O_2$  qui sont deux autres paramètres saisonniers confirment la première datation (Morgan, et al., 1997 ; Van Ommen et Morgan, 1996 ; Etheridge, et al., 1996). Ils permettent le cas échéant de lever les ambiguïtés liées à une mauvaise définition d'un pic isotopique estival. Parmi les 683 ans considérés ici par Morgan, et al., (1997), seuls 7 cycles saisonniers n'ont pas pu clairement être identifiés par cette méthode. La précision de la datation ainsi obtenue est de  $\pm 1\%$ , ce qui correspond à une erreur maximale de  $\pm 5$  ans à 400 m de profondeur (1304 A.D.).

Cette datation a également été confrontée aux indications fournies par les mesures de sulfates d'origine non marine. Ces ions constituent d'excellents marqueurs des éruptions volcaniques et nous apportent une information chronologique complémentaire et bien définie, dans le cas d'éruptions majeures bien connues. De nouveau, les dates des éruptions qui ont pu être identifiées (Tambora 1815 ; Krakatoa 1883 ; Agung 1963) s'accordent parfaitement avec le résultat des comptages des cycles annuels (Morgan, et al., 1997), comme le montre la figure 3-I-1.

Par la suite, nos collègues australiens espèrent pouvoir étendre cette méthode de datation par comptage des cycles saisonniers jusqu'à une profondeur d'environ 1100 m (âge estimé de l'ordre de 8000 ans). Compte-tenu de l'accumulation du site, un échantillonnage fin saisonnier est envisageable jusqu'à cette profondeur.

### 3-I-2) Modèle d'écoulement simple :

Pour les profondeurs au delà de 400 m, la méthode utilisée fait appel à un modèle simple d'écoulement de la glace (Dansgaard et Johnsen, 1969). Nos collègues australiens ont distingué deux zones différentes : la première s'étend de 400 à 950 m et la seconde au-delà de cette profondeur. La figure 3-I-2 qui représente la fonction d'amincissement et les mesures d'épaisseur des couches annuelles en fonction de la profondeur montre en effet une rupture de pente vers 950 m, ce qui a motivé la distinction précédente.

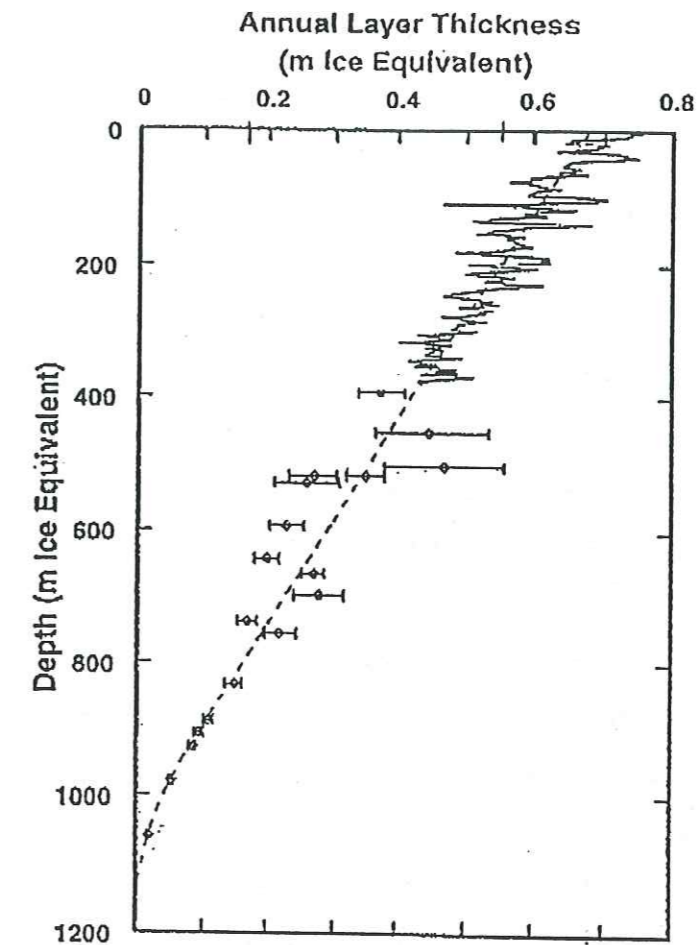


Figure 3-I-2 : Fonction d'amincissement (tireté, meilleure approximation des données) et mesures de l'épaisseur des couches annuelles pour DSS. Les 391 premiers mètres de données continues ont été lissés par un filtre gaussien de bande passante 3 ans. Les autres données ont été obtenues à partir de mesures sur six ans et l'erreur associée correspond à  $1\sigma$ . D'après Morgan, et al., (1997)

#### • Datation entre 400 et 950 m :

Pour les profondeurs allant de 400 m à 950 m, la datation se fait par une simple intégration de la fonction d'amincissement selon la formule classique :

$$t = \int_{399}^P \frac{dz}{\lambda_z} \quad (1)$$

avec  $z$  la profondeur (en m),  $t$ , l'âge (années) et  $\lambda_z$  la fonction d'amincissement exprimée en m/an.



A partir de la figure 3-I-2, nous pouvons déterminer la fonction d'amincissement, qui pour cette portion de la carotte s'approxime de façon satisfaisante par la fonction linéaire suivante :

$$\lambda_z = 0.68 - 6.45 \cdot 10^{-4} z \quad (2)$$

L'ordonnée à l'origine constitue la valeur actuelle de l'accumulation à DSS (en mètre équivalent de glace). L'intégration de l'équation (1), nous permet donc de dater convenablement notre enregistrement, puisque la fonction d'amincissement est connue et que l'écoulement n'est pas encore trop important (i.e. l'équation est applicable). La précision de la datation est ici limitée par le nombre restreint de mesures et leur représentativité. *Morgan, et al., (1997)* ont estimé cette erreur à 5 % vers 4000 ans et 10 % vers 7000 ans.

• *Datation pour des profondeurs supérieures à 950 m :*

Le faible nombre de mesures d'épaisseur de la couche annuelle au delà de cette profondeur ne permet pas une extrapolation fiable de la fonction d'amincissement. En conséquence, l'utilisation d'un modèle simple d'écoulement de la calotte s'avère nécessaire. Le modèle retenu pour établir la chronologie de cette partie de la carotte est celui de *Dansgaard et Johnsen, (1969)*, développé initialement pour la datation du forage de Camp Century. Ce modèle suppose une déformation verticale uniforme jusqu'à une profondeur critique (« break point »), puis une décroissance linéaire de la déformation jusqu'à zéro. Ce modèle n'est applicable que pour un dôme, ou bien pour un site dont l'accumulation et l'épaisseur de glace varient peu par rapport au sommet. C'est le cas pour le site de DSS qui se situe très près du sommet du Law Dome (*Morgan, et al., 1997*). De plus, nous verrons au chapitre 4 que plusieurs indications convergent pour suggérer que ce dôme existait déjà lors de la dernière glaciation.

Les équations décrivant le modèle sont directement dérivées de l'étude de *Dansgaard et Johnsen, (1969)*, mais ont été adaptées aux caractéristiques de DSS. En particulier, elles ont été reformulées en termes d'épaisseur de glace plutôt que de distance par rapport à la base de la calotte et sont décrites en détail par *Morgan, et al., (1997)*.

Les résultats obtenus avec ce modèle de datation s'accordent bien avec les deux méthodes précédentes pour la partie haute du forage (jusqu'à 950 m), puisque la fonction d'amincissement est relativement bien contrainte par les

données. Par contre, la datation fournie par le modèle pour les profondeurs les plus basses apparaît beaucoup plus incertaine. La comparaison du profil isotopique de DSS avec d'autres profils bien datés par ailleurs montre de façon évidente que le modèle d'écoulement qui est utilisé ici n'est pas adapté pour ces profondeurs. L'explication de la divergence du modèle est imputable pour une large part à l'incertitude sur l'accumulation (et les variations d'altitude associées, cf. chapitre 4) au cours de la dernière période glaciaire, qui est une variable essentielle du modèle. Ainsi l'utilisation d'une accumulation glaciaire égale à 40 % de l'actuelle permet-elle d'obtenir de meilleurs résultats (*Morgan, et al., 1997*).

Compte-tenu de l'erreur qui subsiste tout de même, nous avons utilisé les mesures de méthane dont nous disposons (essentiellement pour la dernière transition climatique), en combinaison avec un modèle de densification de la neige, pour proposer une autre datation et tenter de mieux contraindre la chronologie pour cette période.

3-I-3) Repère méthane :

Le méthane fait partie des gaz présents à l'état de traces dans l'atmosphère, dont le rôle au sein du système climatique est important. L'augmentation croissante de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère et son rôle au niveau du bilan radiatif terrestre (en particulier sa contribution à l'effet de serre) ont motivé les premières études dans les glaces polaires (*Chappellaz, 1990*). Mais l'intérêt de ces mesures ne se limite pas à la compréhension des mécanismes climatiques, puisqu'elles peuvent également servir de repères pour dater les forages. En effet, le méthane est un gaz dont le temps de résidence dans l'atmosphère est suffisamment long (~10 ans) pour que sa concentration soit globalement homogène à l'échelle planétaire. Par ailleurs, ce gaz est suffisamment sensible aux variations du climat ou à des changements d'équilibre entre sources et puits de CH<sub>4</sub> pour que de telles modifications soient rapidement intégrées par l'atmosphère (*Chappellaz, et al., 1997*). Ainsi, chaque période climatique peut être caractérisée par un niveau de concentration donné (*Chappellaz, et al., 1990 ; Chappellaz, et al., 1993*). Si nous disposons pour un forage donné d'une datation fiable et d'un profil de méthane dont la résolution est bonne, nous pouvons utiliser les concentrations mesurées sur ce profil comme marqueur chronologique pour d'autres forages dont la datation est plus



aléatoire mais qui présentent les mêmes niveaux de concentration. Cette méthode a par exemple été utilisée conjointement avec des mesures isotopiques de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) de l'air atmosphérique (autre marqueur global) dans les glaces fossiles, pour mettre en évidence le Younger Dryas, et les perturbations stratigraphiques des forages de GRIP et de GISP2 au cours de l'Eémien (Chappellaz, et al., 1997).

Pour DSS, nous ne disposons pas de mesures du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'air atmosphérique, mais les mesures de méthane effectuées au LGGE sur la carotte de DSS nous donnent une première approximation de l'âge du gaz, par comparaison avec le profil de GRIP, dont la datation est bien établie pour les derniers 30000 ans (Chappellaz, et al., 1993).

Profondeur (mbs)	[CH <sub>4</sub> ] (ppbv)	Estimation de l'âge du gaz (années avant 1988)	Age du gaz minimum (années avant 1988)	Age du gaz maximum (années avant 1988)
591.84	651 ± 27	1500	1400	1700
592.53	644 ± 32	1500	1400	1700
1110.73	659 ± 18	9300	7000	9500
1114.85	702 ± 16	10300	9000	11000
1117.46	674 ± 19	10900	9300	11600
1120.61	472 ± 17	11800	11800	12500
1122.95	444 ± 16	12500	12000	12600
1127.05	611 ± 18	14300	13000	14600
1131.43	373 ± 17	18500	17500	27000
1134.39	377 ± 21	23000	17500	27000
1137.23	451 ± 17	29000	28000	?
1139.3	375 ± 16	34000	30000	?

**Table 3-I-1 :** Mesure de la concentration en méthane dans la carotte de DSS, et âge estimé correspondant. Les incertitudes de mesures sont données pour une limite de confiance de 95 %. La troisième colonne représente la meilleure estimation de l'âge du gaz. Ces données nous ont été communiquées par J. Chappellaz.

Dans la table 3-I-1, nous présentons les résultats des mesures de méthane pour DSS, avec l'estimation de l'âge du gaz déduite du profil de GRIP (Chappellaz, et al., 1993) et en tenant compte du gradient interhémisphérique de méthane (~ 8% de différence entre le Nord et le Sud, avec une concentration plus forte au Nord).

Les échantillons correspondant aux profondeurs 1120.61, 1122.95 et 1127.05 m ont été identifiés de façon univoque comme étant associés au Younger Dryas et au Bölling-Allerod, ce qui confère à la datation associée un caractère absolu et une bonne estimation pour la période de transition. Par contre, la résolution des mesures pour la dernière glaciation (profondeurs inférieures à 1135 m) n'est pas suffisante pour fournir une estimation ferme de la datation, mais nous donne une première approximation.

Néanmoins, pour pouvoir utiliser ces dates repères pour les profils isotopiques de DSS, il nous faut tenir compte de la différence d'âge qui existe entre les gaz contenus dans les bulles d'air emprisonnées par la glace et la glace elle-même. Nous verrons au chapitre 4 que cette différence d'âge, qui varie avec les paramètres climatiques, dépend des processus de densification de la neige (profondeur et durée du close-off). Pour transcrire l'âge gaz déduit des mesures de méthane en âge glace, nous avons utilisé le modèle de densification développé par Barnola, et al., (1991). Ce modèle calcule un âge gaz à partir des profils d'âge de la glace, de température et d'accumulation.

A partir du profil isotopique, nous avons calculé l'accumulation (cf. Barnola, et al., 1991) et la température de surface à DSS en fonction de la profondeur. Afin de tester la sensibilité du modèle, nous avons utilisé deux fonctions de transfert différentes pour le calcul des températures, l'une correspondant à l'approche saisonnière de Van Ommen et Morgan, (1997) et l'autre à l'approche spatiale classique (cf. Chapitre 2). Les dates glaces sont fournies par les méthodes décrites en 3-I-1 et 3-I-2 jusqu'à 950 m, puis celles du modèle d'écoulement entre 950 et 1100 m de profondeur. Nous avons conservé le point de calage à 120000 ans qui correspond au début de la dernière période glaciaire, pour la profondeur de 1188 m, selon les recommandations de Morgan, et al., (1997). Pour les profondeurs intermédiaires (1100-1188 m), nous avons utilisé les âges gaz méthane en première approximation. A partir de ces expériences, nous avons pu déterminer la différence d'âge entre le gaz et la glace.



Le modèle conduit à une profondeur moyenne du close-off de l'ordre de 72 m et une différence d'âge entre glace et air de l'ordre de 75 ans pour l'Holocène. Ces résultats sont à comparer avec les mesures effectuées à DSS qui définissent la profondeur du close-off à 66 m et une différence d'âge moyenne de l'ordre de  $58 \pm 2$  ans (Etheridge, et al., 1996). Le modèle a tendance à surestimer légèrement ces deux variables. Pour le DMG (~1133 m), la différence d'âge maximale entre glace et air prédite par le modèle vaut environ  $190 \pm 25$  ans, ce qui correspond à une profondeur du close-off de 86 m. Si nous corrigeons les âges méthane de la différence d'âge obtenue à chaque pas de temps, nous obtenons une bonne approximation de l'âge glace. Une nouvelle simulation avec le modèle ne modifie pas les conclusions précédentes, en particulier, les différences d'âge restent identiques.

Les résultats de l'étude de sensibilité que nous avons réalisée, montrent que l'utilisation des températures issues de l'approche spatiale ou classique ne conduit pas à des différences d'âge de plus de 60 ans. Ces différences sont négligeables compte-tenu de l'incertitude des dates méthane (cf. table 3-I-1).

L'erreur associée à notre nouvelle datation est donc essentiellement induite par l'incertitude des dates méthane, que nous pouvons estimer à environ 10% d'après la table 3-I-1 ; des tests effectués en utilisant les âges méthane minimaux et maximums montrent que le modèle conserve les différences d'âge initiales, sans modifier ni la profondeur du close-off, ni la différence d'âge finale. Les résultats obtenus avec la meilleure approximation sont donc fiables, en ce qui concerne la correction âge gaz-âge glace.

#### 3-I-4) Comparaison des différents modèles et chronologie adoptée :

Sur la figure 3-I-3, nous avons représenté les différentes chronologies issues des différentes méthodes de datation pour comparaison :

- la chronologie issue du comptage des cycles saisonniers (0-422 m) ;
- la chronologie issue de l'intégration directe de la fonction d'amincissement (0-950 m) ;
- les chronologies issues du modèle d'écoulement avec une accumulation constante (égale à l'actuelle), ou bien une accumulation égale à 40 % de l'actuel pour la dernière période glaciaire ;

- la chronologie issue des mesures méthane (corrigée de la différence âge gaz-âge glace).

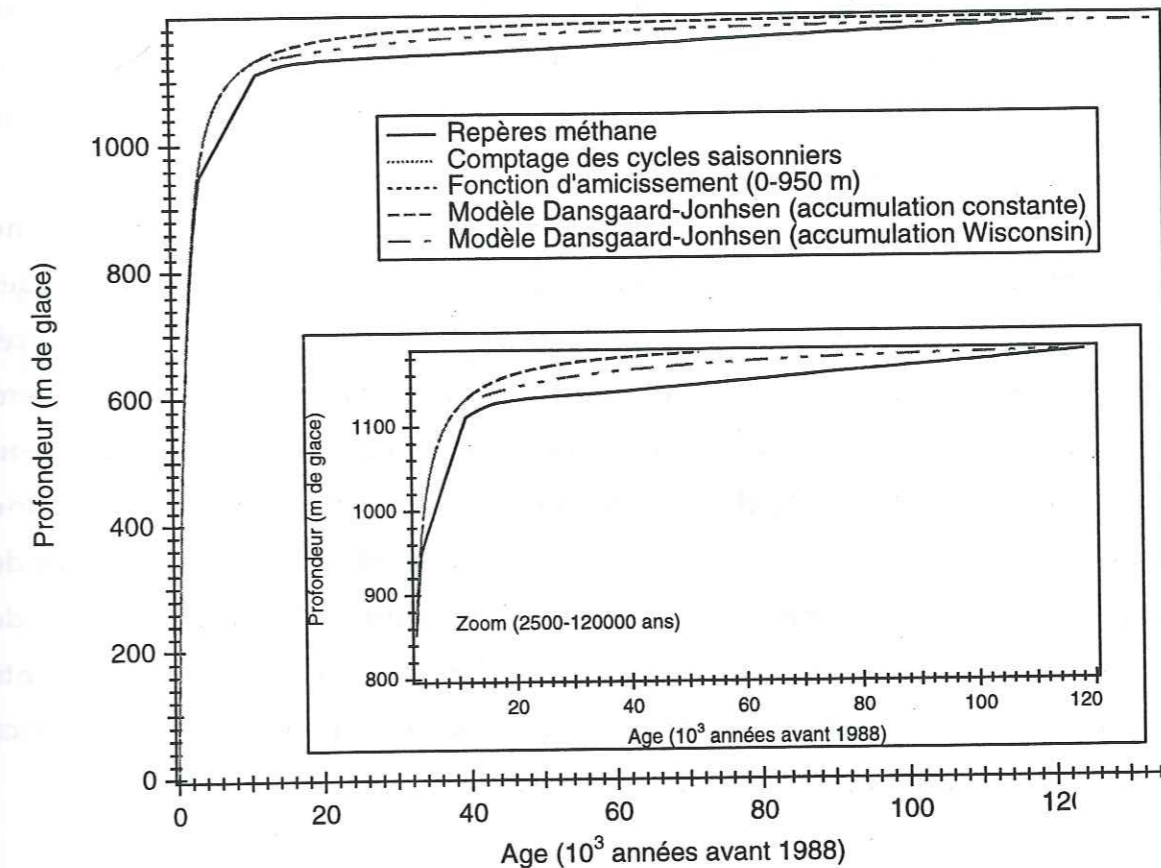


Figure 3-I-3 : Comparaison des différentes méthodes de datation pour DSS.

Toutes les chronologies proposées s'accordent bien pour la période Holocène qui s'étend jusqu'à une profondeur d'environ 1100 m. L'écart entre les différentes méthodes ne dépasse pas la centaine d'années à cette profondeur. Cependant, les méthodes les plus fiables restent les deux premières car elles intègrent directement les mesures et ne font appel à aucune hypothèse quant à l'écoulement ou à l'accumulation. Ce sont celles-ci que nous avons retenues pour notre chronologie finale, jusqu'à 950 m, complétées par le modèle d'écoulement jusqu'à 1100 m.

Au delà de 1100 m, les trois chronologies dont nous disposons montrent une nette divergence. Le modèle d'écoulement (Dansgaard et Johnsen, 1969) prédit des âges beaucoup plus jeunes pour la dernière transition glaciaire-interglaciaire et la glaciation que ceux déduits des horizons méthane. Même en supposant une accumulation équivalente à 40 % de l'actuelle pour la dernière



glaciation (accumulation Wisconsin), l'âge du modèle glaciologique est encore sous-estimé. Ceci confirme que le modèle que nous utilisons est trop simple et n'est pas adapté pour ces profondeurs (Morgan, et al., 1997). Par contre, nous avons vu au paragraphe précédent que les âges méthane étaient relativement bien définis pour la déglaciation, ce qui nous a incité à utiliser cette chronologie plutôt que la précédente au-delà de 1100 m.

Pour les profondeurs supérieures à 1186 m, le profil isotopique montre une augmentation rapide des teneurs en oxygène, qui se stabilisent ensuite autour des valeurs similaires aux valeurs actuelles (période chaude). L'analyse rapide de cet enregistrement peut donc nous conduire à penser qu'il s'agit du précédent interglaciaire. Néanmoins, le nombre insuffisant de mesures actuellement disponibles et l'incapacité des deux modèles que nous avons utilisés à prédire une chronologie réaliste pour ces profondeurs nous ont conduit à ne pas proposer de datation pour cette partie du forage, ni même à être affirmatif quant à l'origine de cette glace ; nous verrons au chapitre 4 qu'un certain nombre d'éléments cristallographiques suggèrent que la glace basale de DSS pourrait être une glace stagnante et donc éventuellement très vieille.

### 3-I-5) Conclusions :

En résumé, nous avons décrit l'ensemble des moyens de datation dont nous disposons pour le site de DSS et à partir desquels une chronologie a pu être établie. La datation sur les 422 premiers mètres (700 ans avant 1988) provient du comptage des cycles saisonniers des enregistrements isotopiques, particulièrement fiable (1% d'erreur). Jusqu'à 950 m, l'intégration de la fonction d'amincissement permet d'obtenir la suite de la chronologie avec une bonne fiabilité (de l'ordre de 10% vers 7000 ans) compte-tenu du nombre important de mesures d'épaisseur de couche annuelle qui contraignent bien la fonction d'amincissement. Au-delà de 950 m, le modèle d'écoulement fournit la datation jusqu'à 1100 m (~ 8000 ans avant 1988), puis la chronologie obtenue à partir des repères méthane prend le relais jusqu'à 1188 m. A ce niveau, l'âge que nous proposons (118465 ans) reste cependant assez approximatif (les mesures méthane ne dépassent pas 1140 m) et nous n'estimons pas la précision de cette datation meilleure que 10 %. Les résultats obtenus pour la glace basale sont encore trop succincts pour pouvoir définir avec précision l'origine et l'âge de cette glace (voir aussi le chapitre 4).

Dans la suite de ce chapitre, l'ensemble des interprétations paléoclimatiques et les analyses spectrales ont été réalisés à partir de la chronologie que nous venons de présenter. Cette chronologie est établie à partir de l'année de référence 1988, et nous le noterons par A.A. (Avant l'Actuel), pour éviter toute confusion avec la notation B.P. (Before Present), qui fait classiquement référence à l'année 1950.

## 3-II ENREGISTREMENTS ISOTOPIQUES DE DSS ET IMPLICATIONS CLIMATIQUES ::

Les résultats que nous allons présenter et analyser dans la suite de ce chapitre représentent plus de 2600 mesures en deutérium et 1100 en oxygène, réalisées au LMCE, au cours de cette thèse. A ces dernières vient s'ajouter l'ensemble des analyses en  $\delta^{18}\text{O}$  (plus de 2300 mesures) réalisées par nos collègues australiens et qui nous ont été communiquées par *Vin Morgan*. A ce jour, la majeure partie des données obtenues couvre la période Holocène de façon quasi continue et seuls quelques résultats préliminaires issus de mesures sur des fragments de glace ou des portions de carotte discontinues sont disponibles pour la déglaciation et la dernière période glaciaire. Le bas de la carotte est en cours d'échantillonnage (échantillonnage fin tous les dix centimètres) et de mesure en Australie.

Nous allons donc concentrer l'essentiel de notre étude sur la période de l'Holocène (4000 dernières années) du forage de DSS, en tirant profit de l'unique résolution temporelle de nos enregistrements et de la précision de la datation qui lui est associée.

### 3-II-1) Présentation des résultats :

Sur la figure 3-II-1, l'ensemble des résultats bruts en deutérium, oxygène et excès en deutérium est présenté, en fonction de la profondeur (car la datation est mal contrainte au fond de la carotte). Par la suite, nous discuterons les données en fonction de l'âge jusqu'à 12000 ans.



Concernant le profil de  $\delta^{18}\text{O}$ , nous avons vu au chapitre 1 qu'il existait une dispersion parfois importante entre les mesures effectuées en France et en Australie, plus particulièrement pour les profondeurs inférieures à 551 m. Pour établir ce profil nous avons donc utilisé les données australiennes entre 0 et 117m, puis les mesures obtenues au LMCE entre 117 et 551 m. Au-delà de cette profondeur, les données australiennes sont utilisées, et les intercalibrations effectuées ont montré que les écarts entre les deux laboratoires étaient moindres, inférieurs ou égaux à 0.1 ‰ (cf. 1-III-2).

Du point de vue de l'interprétation purement climatique de cet enregistrement, les écarts rencontrés entre les mesures des deux laboratoires sont négligeables, mais l'étude et l'interprétation de l'excès en deutérium requièrent une extrême précision compte-tenu de la faible amplitude de variation de ce paramètre. Par souci de cohérence, nous avons donc utilisé le même profil en  $\delta^{18}\text{O}$ , pour le calcul de  $d$  et l'interprétation climatique. Ce profil, que nous venons de décrire, est présenté sur la figure 3-II-1. Le profil d'excès correspondant utilise donc les mesures du LMCE jusqu'à 551 m, puis les mesures australiennes ; la précision qui lui est associée est inférieure à 1‰ jusqu'à 550 m et un peu moins bonne pour la suite de l'enregistrement (~1.3 ‰).

Ces enregistrements correspondent à un échantillonnage régulier tous les 50 cm le long de la carotte pour les profondeurs allant de 0 à 1000 m environ. Au-delà, nous avons fait figurer l'ensemble des points de mesures dont nous disposons pour le bas du forage. L'échantillonnage est ici très irrégulier, certains points de mesures correspondant à des fragments de carottes ou à des échantillons isolés (tels ceux des mesures de V). Les séries de points qui montrent une amplitude de variation importante (vers 1000 m dans la transition et vers 1195 m) ont été échantillonnées très finement, tous les deux centimètres. Pour le niveau 1000 m, ces variations reflètent de nouveau des variations saisonnières.

L'absence de données dans chacun des enregistrements entre 550 et 570 m correspond à la zone fragile de la carotte (qui s'étend de 550 à 1190 m pour DSS, V. Morgan communication personnelle, 1995) qui n'a pas encore été échantillonnée.

A partir de ces profils bruts, il est difficile de tirer des informations climatiques précises, compte-tenu du niveau de bruit élevé. L'importance de cette variabilité est naturellement liée à la forte accumulation de notre site et reflète en

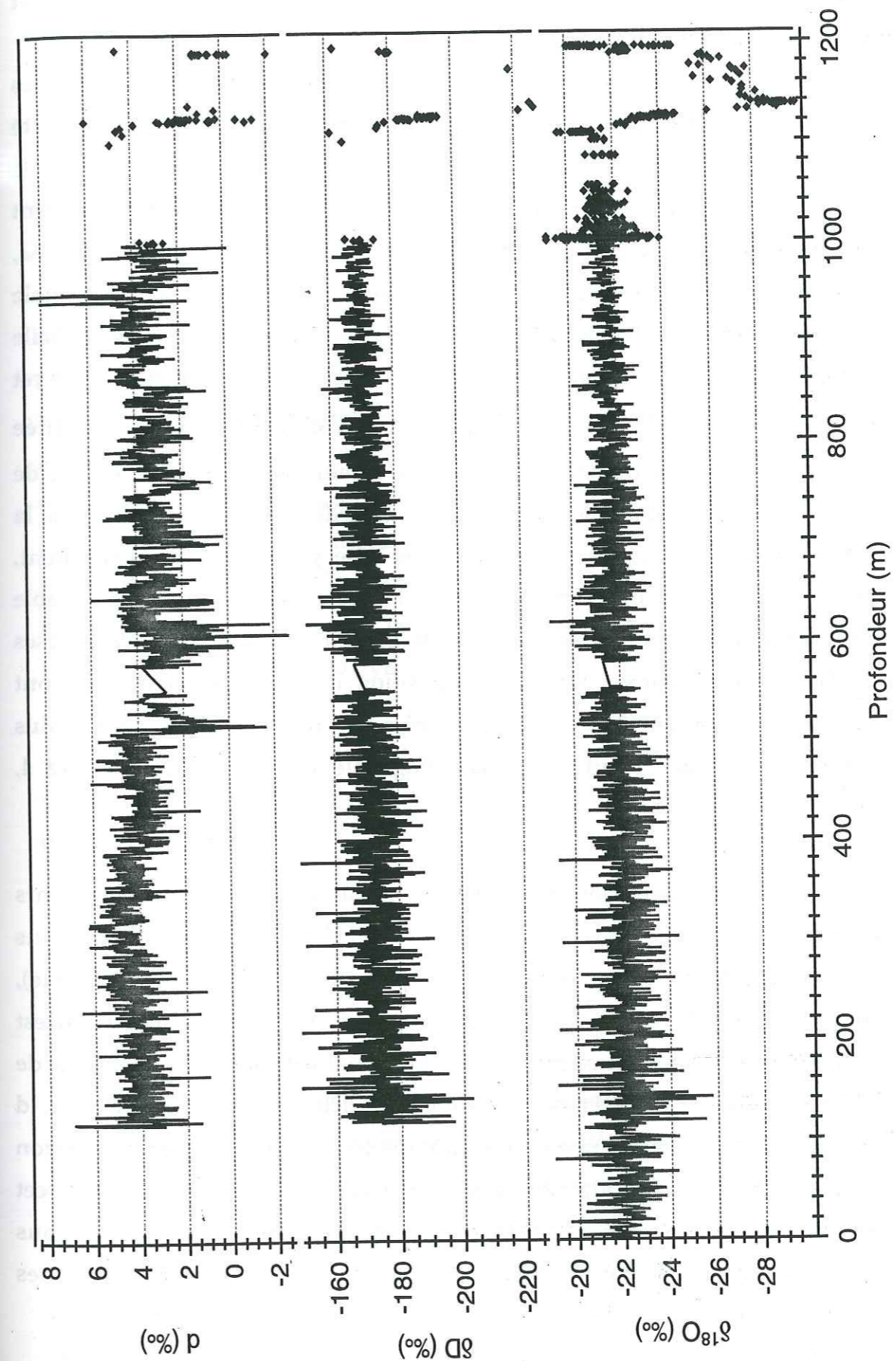


Figure 3-II-1 : Profils isotopiques complets du forage profond de Dome Summit South en fonction de la profondeur.



partie les variations saisonnières. L'atténuation du bruit avec la profondeur est liée d'une part à l'échantillonnage régulier en profondeur et non en âge, et d'autre part aux processus de diffusion dans la glace.

Néanmoins, nous retrouvons les grandes tendances climatiques. Ainsi les profils isotopiques en deutérium et en oxygène montrent-ils une relative stabilité sur les 1100 premiers mètres (Holocène) avec des valeurs moyennes de l'ordre de -172‰ et -21.90‰ respectivement. Vers 1110 m, un brusque changement climatique (refroidissement) est identifié, dont l'amplitude en oxygène est de 7‰, et d'environ 55 ‰ en deutérium. Nous noterons que compte-tenu du faible nombre de mesures et de la dispersion des points pour cette période, il est difficile de donner une estimation quantitative précise de l'amplitude de variation de cet événement. A partir de 1140 m, le profil de  $\delta^{18}\text{O}$  amorce une remontée progressive et se stabilise de nouveau autour de teneurs isotopiques de l'ordre de -22 ‰, qui correspondent à celles de la période actuelle (période chaude). Dans la suite de ce chapitre, nous ne discuterons pas cette partie de l'enregistrement, puisque le nombre restreint de mesures et de l'absence d'une chronologie fiable ne permet pas la comparaison à d'autres enregistrements. Les deux hypothèses dont nous disposons pour expliquer la composition isotopique de cette glace sont soit qu'elle appartient au dernier épisode interglaciaire, soit plus vraisemblablement qu'il s'agit d'une glace stagnante très vieille (cf. chapitre 4, 4-III-4).

Si nous nous intéressons maintenant au profil de  $d$ , plusieurs événements marquants peuvent être distingués. Entre 117 et 558 m, partie pour laquelle nous avons l'enregistrement le plus fiable (i.e. l'incertitude de mesure la plus faible), nous distinguerons deux zones ; une première zone où l'excès en deutérium est stable autour d'une valeur moyenne de 4‰ avec des fluctuations maximales de l'ordre de 1 à 2 ‰, et un événement brutal vers 520 m. A cette profondeur,  $d$  décroît d'abord rapidement d'une forte amplitude (4-5 ‰), puis remonte de façon un peu moins brutale pour atteindre une valeur de l'ordre de 3‰. La fin de cet événement coïncide avec la partie non échantillonnée du profil et ne nous permet pas de savoir si l'événement est terminé ou bien si nous sommes toujours dans la phase de lente remontée.

Le reste de l'enregistrement jusqu'à 1000 m montre un signal globalement stable autour d'une valeur de 3‰ (plus faible que pour la précédente zone stable), mais nettement plus bruité que sur la première partie. Certaines tendances plus ou moins marquées semblent pouvoir être identifiées pour certaines zones (notamment une décroissance de  $d$  de 3‰ entre 600 et 620 m). Cependant, compte-tenu de l'importante dispersion du profil et de l'erreur associée à la détermination de  $d$ , il convient d'être prudent dans l'interprétation de cette partie du profil (en particulier, nous avons souligné au chapitre 1 les écarts que peuvent induire une imprécision sur la mesure de l'oxygène, et les intercalibrations que nous avons effectuées sur cette partie de l'enregistrement restent trop ponctuelles pour pouvoir affirmer que ce profil est précis). Pour cette raison, nous focaliserons notre étude de  $d$  uniquement sur les 550 premiers mètres, pour lesquels nous sommes sûr de la fiabilité et qui de plus constituent un enregistrement continu (ce qui n'est pas le cas pour la suite du forage).

Enfin, les quelques mesures discrètes dont nous disposons pour la fin du forage montrent une décroissance de  $d$  entre 1110 m et 1140 m, puis une remontée au-delà de 1190 m. Ces variations sont en phase avec les autres signaux isotopiques et l'amplitude de variation de  $d$  est de l'ordre de 5‰.

Nous allons maintenant examiner les tendances générales sur les 12000 dernières années, en comparant notre enregistrement avec ceux issus d'autres carottages antarctiques, puis nous procéderons à une étude particulière des 4000 dernières années.

### 3-II-2) Comparaison à d'autres forages pour la dernière transition climatique :

#### • Profil en $\delta^{18}\text{O}$

L'Antarctique a fait l'objet de nombreuses études climatologiques au nombre desquelles figurent les résultats de plusieurs carottages qui couvrent la dernière transition climatique voire au-delà, et réalisés sur le site de Byrd en Antarctique de l'Ouest (Hammer, et al., 1994 ; Hammer, et al., 1985 ; Epstein, et al., 1970 ; Johnsen, et al., 1972), et les sites de Vostok (Lorius, et al., 1985 ; Jouzel, et al., 1987), Dôme C (Jouzel, et al., 1982 ; Lorius, et al., 1979 ; Lorius, et al., 1984), et Dôme B (Jouzel, et al., 1995) sur le plateau continental (Antarctique de l'Est). A ces



forages profonds s'ajoutent un certain nombre d'autres petits forages moins profonds qui couvrent également la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Ces forages sont en général côtiers (D10 en terre Adélie *Lorius et Merlivat, (1977)*, BHF au Law-Dome *Budd, et al., (1971)*, ou J9 sur la plate forme de Ross, *Grootes et Stuiver, (1987)*) et sont donc soumis à de fortes contraintes d'écoulement de la glace, ce qui rend leurs datations difficiles et souvent imprécises. Par ailleurs, le site d'origine de cette glace se situe en général en amont du lieu de forage, ce qui ajoute une incertitude pour l'interprétation des changements de composition isotopique en termes d'amplitude de variation du signal (quelle est la part liée à l'écoulement et à l'origine de la glace et quelle est la part climatique pure ?). Pour ces raisons, nous avons choisi de comparer notre enregistrement avec ceux de Dôme C et de Dôme B qui sont géographiquement les deux plus proches de DSS. Les datations associées à ces deux forages sont issues de modèles glaciologiques ainsi que d'éléments stratigraphiques (poussières, pic de  $^{10}\text{Be}$  ...) et sont décrites en détails par *Jouzel, et al., (1989)* pour Dôme C et *Jouzel, et al., (1995)* pour Dôme B.

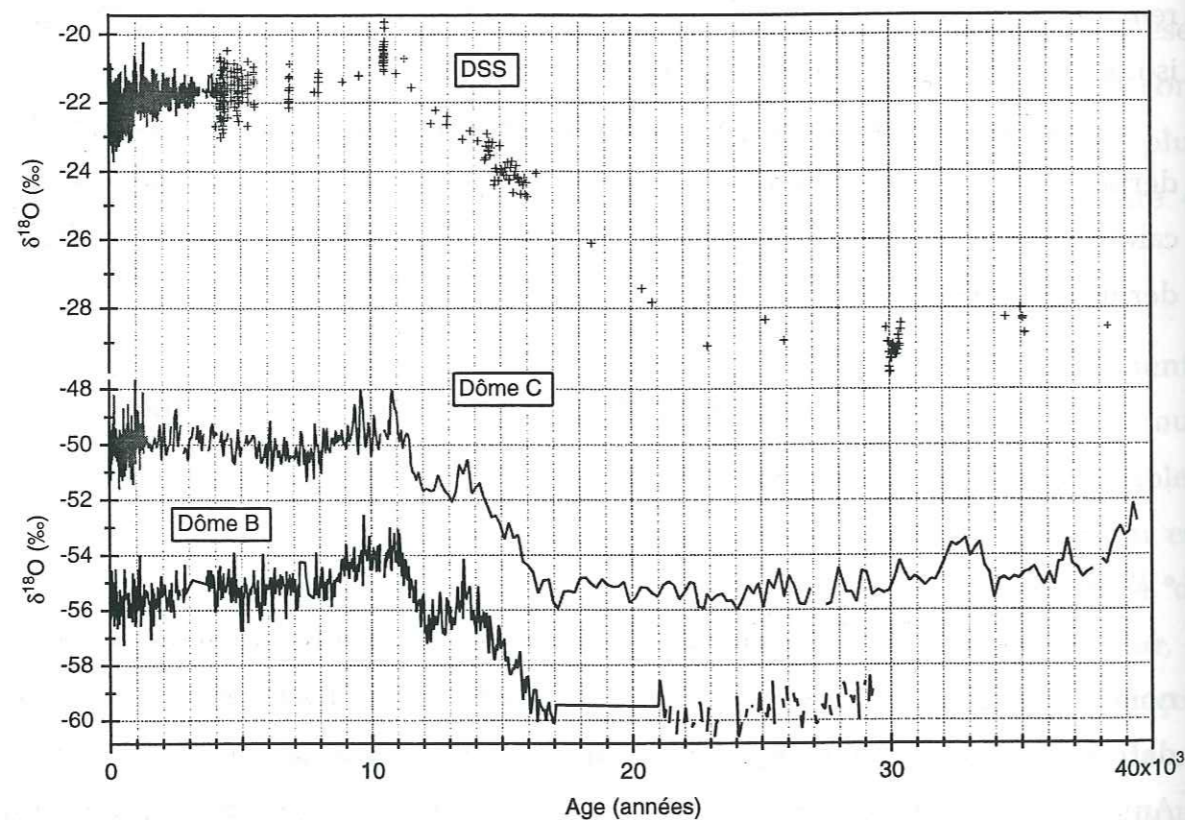


Figure 3-II-2 : Comparaison des profils isotopiques de Dôme B, Dôme C et DSS pour la dernière transition climatique. Les années de référence sont 1988 pour DSS, 1978 pour Dôme C, et 1987 pour Dôme B.

La précision estimée est de l'ordre d'un millier d'année dans les deux cas. Sur la figure 3-II-2, nous présentons les profils en  $\delta^{18}\text{O}$  des trois forages, Dôme B, Dôme C et DSS, en fonction de l'âge.

Avant de comparer ces profils, il convient de préciser que l'échantillonnage d'une part et la résolution temporelle d'autre part différent pour chacun des forages. Pour Dôme C, chaque point représente une moyenne sur 4 m (*Lorius, et al., 1979*). Pour Dôme B il s'agit d'échantillons moyens sur 1 ou 2 m (*Jouzel, et al., 1995*), alors que nous disposons d'un échantillonnage régulier tous les 50 cm à DSS (jusqu'à 900 m au moins). Par ailleurs, l'accumulation sur les deux sites continentaux est beaucoup plus faible que pour DSS (d'un facteur 20 au moins). Compte-tenu de ces considérations, nous n'allons pas chercher à comparer dans le détail les enregistrements mais plutôt les tendances générales qui se dégagent et en particulier l'amplitude de variation du dernier épisode de transition climatique (la résolution du profil de DSS ne permet pas davantage à ce stade). D'un point de vue global, les trois profils s'identifient bien. En particulier, l'Holocène se caractérise par des teneurs isotopiques quasi-constantes au cours des 8000 dernières années et une période un peu plus chaude entre 9000 et 11000 B.P. Cette tendance, même si elle demande à être confirmée par de nouvelles mesures, semble être également discernable sur le site de DSS.

La transition vers la dernière période glaciaire débute de façon synchrone dans les trois enregistrements vers 11000 ans B.P., et s'effectue en deux temps (*Jouzel, et al., 1995*). L'épisode de réchauffement présent vers 14000 ans B.P. dans les profils de Dôme B et Dôme C n'est pas encore identifié à DSS dans le profil isotopique, mais est présent de façon univoque dans les mesures de concentration en méthane (cf. paragraphe 3-I-3). Du point de vue de l'amplitude de variation des teneurs isotopiques entre le dernier épisode glaciaire et l'Holocène, tous les sites antarctiques montrent des fluctuations du même ordre de grandeur : 4.5 ‰ pour Dôme B, 5 ‰ pour Vostok, 5.4 ‰ pour Dôme C et 7 ‰ pour Byrd. Pour le site de DSS, nous obtenons une valeur de l'ordre de 7 ‰ à partir des mesures ponctuelles dont nous disposons. Cette valeur est en accord avec celle de Byrd (site d'altitude équivalente à DSS et dont la localisation est plus proche de la côte que les trois autres sites), et est légèrement plus marquée que pour les sites continentaux. Nous verrons dans le chapitre 4 que pour DSS cette différence peut



être attribuée à un changement d'altitude du Law-Dome au cours du dernier épisode froid (i.e. le Law-Dome était plus haut d'environ 300 m). Par ailleurs, le Law-Dome n'a pas nécessairement subi des variations de température identiques à celles des sites continentaux. De même, pour Byrd, l'écart de 1.5 ‰ entre l'amplitude de la dernière transition glaciaire-interglaciaire et celle des sites continentaux peut s'expliquer par le site d'origine de la glace (écoulement) et les fluctuations d'altitude de ce site lors des cycles climatiques (Raynaud et Whillans, 1982). La suite des mesures sur DSS devrait donc confirmer le bon accord qualitatif de notre forage avec les précédents et confirmer l'amplitude de la déglaciation en Antarctique.

Enfin, le dernier point que nous permet de soulever cette comparaison concerne la datation de DSS. En effet, la figure 3-II-2 illustre de façon évidente l'incertitude de la datation de DSS, puisque le début de la déglaciation sur notre site précède d'environ 6000 ans celle des deux autres sites ! Même s'il peut paraître logique que cet événement se produise plus tôt en zone côtière qu'au centre de l'Antarctique, il est invraisemblable qu'il y ait un tel retard ! Il apparaît donc clairement que la datation de DSS est plus qu'incertaine à ce niveau de profondeur. Par contre, la méthode des horizons méthane que nous avons utilisée pour le reste de la transition semble correcte, puisque la fin de la déglaciation apparaît bien en phase pour les trois sites présentés. De nouvelles mesures de méthane devraient donc permettre d'appliquer cette méthode pour des profondeurs inférieures et d'affiner la datation de la partie basse du forage.

• *Profil d'excès en deutérium :*

La littérature offre peu de références pour les variations à long terme de  $d$ , et il n'existe à notre connaissance qu'un seul forage (Dôme C) pour lequel ce paramètre a fait l'objet d'une étude continue, en particulier pour la période de transition glaciaire-interglaciaire (Jouzel, et al., 1982). Par ailleurs, le nombre restreint de points de mesure dont nous disposons pour cette période à DSS ne nous permet pas une discussion détaillée. Nous limiterons donc la discussion pour cette période à une comparaison de l'amplitude de variation de  $d$  à DSS avec celle de Dôme C, et nous proposerons une interprétation à partir des simulations que nous avons obtenues avec le modèle simple pour le site de DSS (cf. chapitre 2).

Pour Dôme C comme pour DSS, les valeurs de  $d$  associées à la dernière glaciation sont plus basses que pour la période Holocène. Cette caractéristique semble commune à tous les sites pour lesquels des mesures de  $d$  ont été effectuées mais ne sont pas encore publiées, en Antarctique (Dôme B, Komsomolskaya, J. Jouzel communication personnelle, 1997, Vostok, F. Vimeux communication personnelle, 1997), comme au Groenland (GRIP, GRIP members et ESF, 1997). Une autre caractéristique commune semble être liée à l'amplitude du changement constaté entre le DMG et l'actuel qui est de l'ordre de 4 à 5 ‰ pour tous les sites : 4.5 ‰ à Dôme C (Jouzel, et al., 1982), 5 ‰ à Vostok (F. Vimeux communication personnelle, 1997), de l'ordre de 4 ‰ à Dôme B et environ 5 ‰ à DSS (d'après nos résultats préliminaires). A titre indicatif, une amplitude similaire est également obtenue pour le site de GRIP. Contrairement aux enregistrements de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$ , il semble donc que le signal de  $d$  soit moins sensible aux effets locaux, et donc plus représentatif d'un effet global du système climatique dans son ensemble (océan, atmosphère et cryosphère). Toutefois, il paraît plus que prématuré d'être affirmatif sur ce point, compte-tenu de la complexité d'interprétation de ce signal et du nombre restreint de données disponibles. Il apparaît néanmoins que tous les sites antarctiques montrent la même amplitude de variation entre l'Holocène et le DMG.

L'interprétation du signal d'excès en deutérium n'est pas aisée, mais nous avons vu au chapitre 2 que ce signal reflétait en partie les modifications subies par la zone océanique source des précipitations, et qu'il pouvait être utilisé comme traceur de ces zones sources et comme critère de validation des modèles. C'est ce que nous avons fait pour les données de surface, avec le modèle isotopique simple. Si nous appliquons le même raisonnement ici, nous pouvons estimer la différence de température de la zone source océanique pour obtenir une valeur de  $d$  de l'ordre de 0 (valeur glaciaire à DSS). Deux interprétations sont alors possibles, soit une source océanique inchangée géographiquement mais dont la température a subi des changements notables pendant le dernier glaciaire, soit un changement géographique des zones sources de précipitation. Pour obtenir une bonne adéquation entre les données glaciaires de DSS ( $d \sim 0$  ‰) et les simulations du modèle simple, il faut donc soit diminuer les températures de surface des océans des zones sources actuelles de 5°C environ, soit supposer une



origine plus australe pour les précipitations (déplacement de l'ordre de 10° de latitude vers le Sud).

Cette estimation, en termes de changement de température de la source océanique n'est pas aberrante puisque certaines reconstructions de la température des océans dans les zones subtropicales suggèrent une diminution de la température de l'ordre de 4 à 6 °C (voir Boyle, 1997 pour une revue récente). Par ailleurs, les reconstructions de températures de CLIMAP montrent également une diminution de la température dans cette zone au DMG, et du même ordre de grandeur (~3°C).

Toutefois, il est probable que les causes d'un changement de  $\delta$  comme celui survenu lors du dernier épisode glaciaire ne se limitent pas à un seul changement de la température de l'océan source, mais mettent en jeu des processus plus complexes tels que les changements de circulation atmosphérique et/ou océanique, qui peuvent modifier par exemple l'humidité relative au-dessus des océans. C'est d'ailleurs ainsi qu'avait été interprété le profil de Dôme C, l'écart de 4.5 % entre le DMG et l'Holocène étant attribué à une augmentation de l'humidité relative de l'océan d'environ 10%, elle-même liée à un renforcement de la circulation atmosphérique à grande échelle, comme le suggèrent également les plus fortes concentrations en poussières présentes dans la glace de cette époque.

Compte-tenu de la résolution actuelle de l'enregistrement de DSS pour cette période, il apparaît difficile de pousser plus avant l'interprétation, mais il serait bon à l'avenir d'utiliser non seulement les simulations du modèle isotopique simple, mais aussi ceux des GCMs qui peuvent prendre en compte les modifications globales de la circulation atmosphérique, voire même ceux de l'océan dans le cas de modèles couplés, pour tenter de rendre compte des variations de  $\delta$  et d'affiner son interprétation. Par ailleurs, l'exploitation d'autres profils pour d'autres sites permettrait de valider nos résultats et de vérifier le cas échéant le caractère global (ici au sens du continent Antarctique) du signal d'excès en deutérium.

### 3-II-3) Analyse climatique du forage DSS pour les 4000 dernières années :

#### 3-II-3-a) Profils en $\delta D$ et en $\delta^{18}O$ :

Nous avons déjà souligné à plusieurs reprises la forte accumulation du site de DSS qui confère à nos enregistrements une résolution particulièrement fine pour les périodes récentes. Nous disposons donc d'une occasion unique pour étudier les fluctuations climatiques enregistrées par la glace, à l'échelle des 5000 dernières années. L'intérêt de cette étude tient également à la fiabilité de la datation pour cette période, ce qui nous permet de fixer les événements de façon quasi univoque.

Afin de nous affranchir du bruit isotopique présent dans les données brutes (cf. figure 3-II-1), et pour mettre en évidence les tendances climatiques significatives, nous avons réalisé des lissages sur 50 et 90 ans à partir de ces données. Dans un premier temps, nous avons procédé à un rééchantillonnage régulier de notre série temporelle (à l'aide d'une fonction spline classique). Cette procédure permet en particulier de s'affranchir du problème de la représentativité temporelle d'un échantillon donné, et, le cas échéant, de combler les zones pour lesquelles les données font défaut, à l'aide d'une interpolation entre les deux points les plus proches. Dans un second temps, nous avons appliqué la procédure de lissage à cette nouvelle série régulière, en prenant une fenêtre de 50 ou 90 ans. Ce travail a été réalisé à l'aide du logiciel Analyseries développé au LMCE par D. Paillard (Paillard, et al., 1996 ; Paillard, 1995).

Les résultats obtenus pour les profils en deutérium et en  $^{18}O$  mettent en évidence des tendances sur le long terme auxquelles viennent s'ajouter des oscillations rapides dont l'amplitude peut varier de façon significative. Si nous prenons comme niveau de référence les teneurs isotopiques actuelles (établies avec les forages de surface pour la période 1978-1992 -voir chapitre 2- et représentées sur la figure par un trait horizontal en pointillé), deux périodes caractéristiques apparaissent. La première couvre l'époque de 5100 à 1000 ans A.A. (i.e A.A. pour Avant l'Actuel exprime ici les années avant 1988) et montre une succession d'oscillations plus ou moins marquées. Les teneurs isotopiques moyennes sur cette période sont peu différentes des valeurs actuelles, parfois très



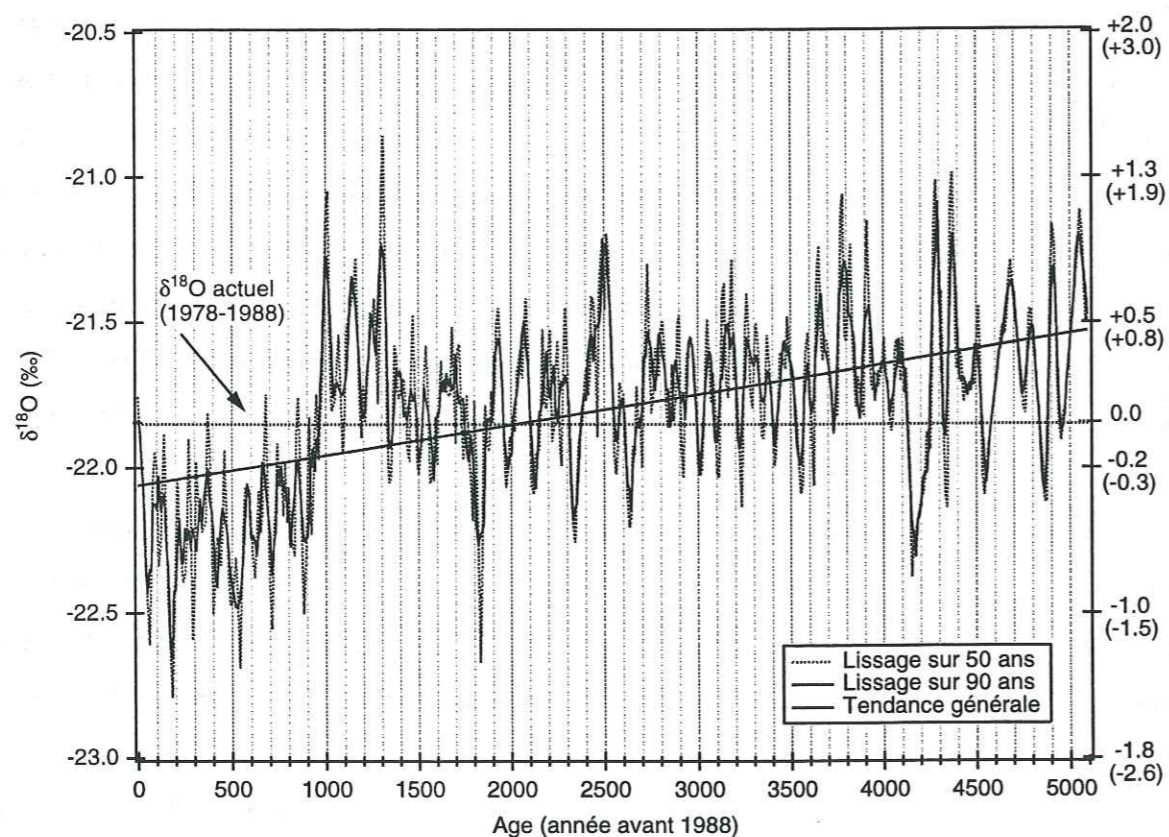
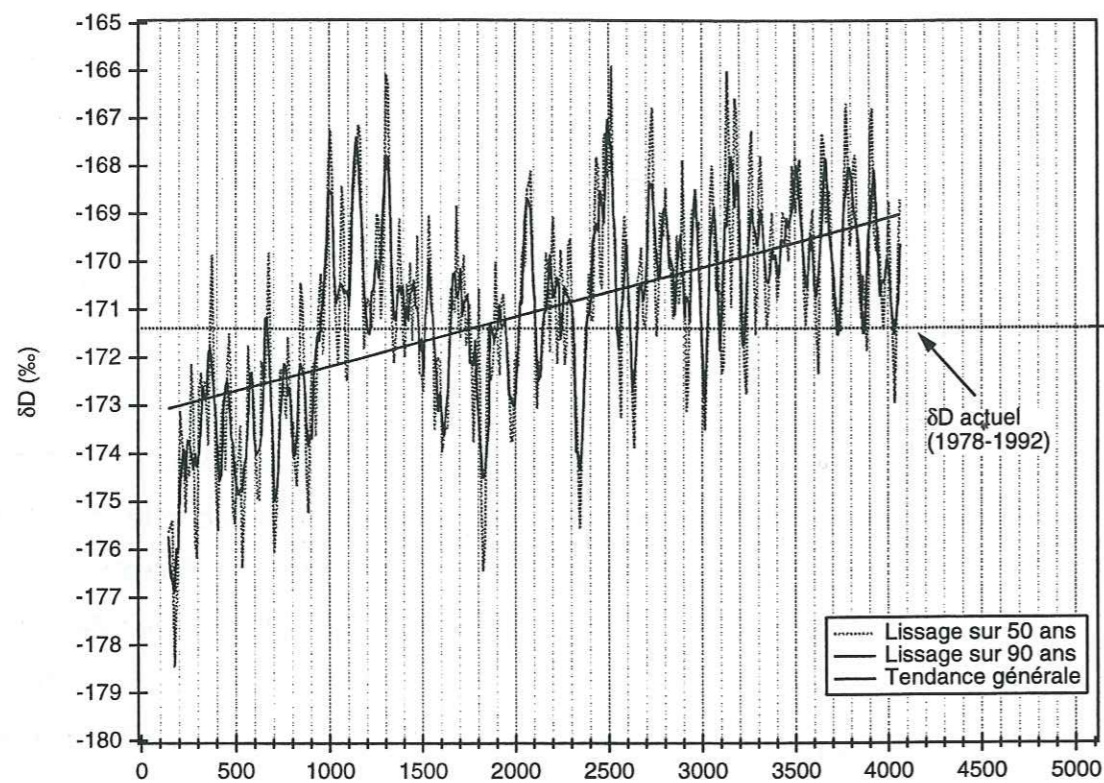


Figure 3-II-3 : Profils isotopiques lissés, sur 50 ou 90 ans pour les 5000 dernières années à DSS ( $\delta D$  en haut et  $\delta^{18}O$  en bas). Sur la figure du bas, nous avons également traduit les fluctuations isotopiques en termes de variation de température par rapport à la température actuelle à DSS ( $-22^{\circ}C$ ). Le premier chiffre correspond à la fonction de transfert  $\delta-T$  spatiale classique et le second (entre parenthèses) correspond à l'estimation issue de la relation saisonnière.

légèrement supérieures. La seconde période caractéristique mise en évidence sur notre figure s'étend de 1000 à 100 ans A.A. ; elle se distingue de la précédente par des teneurs isotopiques significativement plus basses et présente également des oscillations rapides dont l'amplitude apparaît moins marquée, excepté pour le pic négatif vers 200 ans A.A. qui est le plus intense de toute la période considérée (0-5000 A.A.).

En termes de variations climatiques, l'interprétation de ces profils nous conduit à associer les teneurs isotopiques basses à des événements froids et les teneurs plus fortes à des événements chauds. De ce point de vue, la période 5000-1000 ans A.A. est globalement plus chaude que l'actuelle. Nous pouvons y distinguer deux périodes plus particulièrement marquées, entre 1000 et 1400 A.A. et entre 3600 et 3900 A.A., qui présentent chacune trois pics isotopiques marqués et très proches. Entre ces deux périodes, nous noterons la présence de quelques événements intenses mais relativement courts, comme les deux événements froids vers 2350 et 1850 A.A. ou l'événement chaud centré autour de 2500 A.A. Pour les époques qui précèdent 4000 ans A.A. (profil de  $\delta^{18}O$ ), les oscillations sont plus marquées et apparaissent plus longues ; elles montrent un fort événement froid vers 4150 ans A.A., auquel succèdent deux importants épisodes chauds entre 4200 et 4400 ans A.A. Cependant, il convient d'être prudent sur cette partie de l'enregistrement et de ne considérer ces événements qu'à titre indicatif car le profil des données brutes est parfois incomplet sur certaines portions et le rééchantillonnage s'est donc fait par interpolation entre les points adjacents, ce qui risque de masquer d'éventuelles oscillations intermédiaires, non encore mises en évidence dans le signal brut.

Traduite en termes de variations de température par rapport à l'époque contemporaine ( $-22^{\circ}C$  en moyenne annuelle à DSS), l'amplitude des phénomènes que nous venons de décrire s'échelonne entre  $-0.7$  et  $+1.3^{\circ}C$  si nous utilisons la fonction de transfert ( $\delta-T$ ) spatiale classique, ou bien  $-1.1$  à  $+1.9^{\circ}C$  si nous considérons le gradient saisonnier. D'un point de vue global, la température moyenne durant la période 1000-5000 A.A. ne semble pas différer de plus de quelques dixièmes de degré supplémentaires de la période récente (1978-1992).

Il n'en va pas de même pour les 1000 dernières années. En effet, toute cette période est caractérisée par des températures moyennes plus froides d'environ un degré ( $-0.7$  à  $-1^{\circ}C$  selon l'hypothèse) comparé à la période contemporaine, à



l'exception tout de même des cent dernières années pour lesquelles une tendance à un réchauffement très net se dessine et aboutit aux valeurs actuelles. Nous noterons la présence d'un événement froid bien marqué qui débute d'abord lentement vers l'an 360 A.A. (~1630 après J.C.), puis accélère brutalement vers 220 A.A. (1770 après J.C.) pour prendre fin peu après (vers 1800 après J.C.). La chronologie et la durée de cet événement semble s'accorder avec l'épisode froid le plus récent, souvent dénommé « petit âge glaciaire ». Cet événement a été identifié à diverses reprises dans une grande variété de données paléoclimatiques, dans l'hémisphère Nord mais aussi dans l'hémisphère Sud (Cook, *et al.*, 1992 ; Cook, *et al.*, 1991 ; Ciais, *et al.*, 1994). Même si la datation et la durée de ce petit âge glaciaire semblent différer quelque peu selon les sites géographiques considérés, l'ensemble des données le situent entre 1550 et 1850 après J.C. La chronologie de notre événement s'accorde bien avec cette estimation. Par ailleurs, les mesures de concentration en CO<sub>2</sub> effectuées dans les bulles d'air de la glace de DSS montrent une diminution de 6 ppm pour cette même période (Etheridge, *et al.*, 1996). Ces auteurs interprètent ce changement de concentration comme étant lié à cet événement froid et l'identifient comme tel. Sur le site de DSS, l'amplitude thermique du petit âge glaciaire est de l'ordre de -1.5 °C (-1.2 ou -1.8 °C selon le gradient considéré) et constitue le maximum de froid rencontré au cours des 5000 dernières années.

Finalement, l'événement majeur qui ressort des deux profils présentés sur la figure 3-II-3 est constitué par la transition brutale qui intervient vers 1000 ans A.A. et délimite les deux périodes que nous venons de détailler. Cette transition s'effectue très rapidement (environ 100 ans) et se traduit par une chute significative des teneurs isotopiques (1 ‰ en oxygène et plus de 5 ‰ en deutérium, ce qui équivaut à une chute de la température d'environ 2 à 4°C (toujours selon le choix du gradient). Toutefois, il convient de rappeler que cette partie de l'enregistrement n'est pas complète (il manque environ 24 m de glace, ce qui correspond à une centaine d'années, entre 1099 et 1177 ans A.A.). La rapidité et la brutalité de l'événement mis en évidence sur notre figure sont donc en partie liées à notre mode de rééchantillonnage et sont susceptibles d'être quelque peu modulées par les futures données de cet intervalle. Néanmoins, la tendance qui est bien marquée ne semble pas devoir être remise en cause. En particulier, tout problème de mesure doit être écarté, comme nous le verrons dans le paragraphe traitant de l'excès en deutérium (cf. § 3-II-3-d). En outre, la présence d'un

événement identique (« événement rapide et bien défini ») vers l'an 1000 après J.C. (~990 ans après J. C. pour DSS) dans la carotte BHD (forage d'une profondeur de 473 m effectué au sommet du Law-Dome en 1977) conforte notre étude (Morgan, 1985). De façon similaire aux résultats de la carotte de DSS, cet événement marque une transition entre une période chaude et une période significativement plus froide qui s'achève par le petit âge glaciaire. De même l'amplitude du phénomène est de l'ordre de 1‰ pour δ<sup>18</sup>O. L'existence de cette transition rapide apparaît donc bien réelle.

### 3-II-3-b) Discussion :

Une des questions posées par l'interprétation des profils climatiques issus des forages polaires est de savoir s'ils sont uniquement représentatifs d'un climat local, ou bien si nous pouvons leur attribuer un caractère plus global. Un élément de réponse peut être apporté en comparant différents enregistrements de la région considérée (par exemple les différents forages antarctiques) puis en élargissant la zone géographique à l'ensemble de l'Hémisphère et/ou à d'autres types d'enregistrements paléoclimatiques.

Pour l'Antarctique, il n'existe à notre connaissance aucun autre site possédant une accumulation et une résolution comparables au Law-Dome, ce qui limite le nombre d'études précises consacrées aux 5000 dernières années. Des études pour les périodes récentes ou à l'échelle des trois ou quatre cents dernières années ont été menées en péninsule Antarctique (Aristarain, *et al.*, 1990 ; Aristarain, *et al.*, 1986 ; Peel et Clausen, 1982 ; Peel, *et al.*, 1988), mais ne constituent pas une bonne base de comparaison compte-tenu de la particularité climatique de cette zone et de la trop courte durée de ces enregistrements. Pour la partie Est de l'Antarctique, seuls les forages côtiers possèdent une accumulation suffisante pour permettre une étude détaillée, mais les études menées par P. Ciais (Ciais, *et al.*, 1994 ; Ciais, 1991) ont montré que les phénomènes d'écoulement et les variations d'altitude de la calotte subis par ces zones rendent difficiles à la fois leur datation et leur interprétation. De même, ces auteurs montrent que pour les sites continentaux, il est difficile d'extraire un signal climatique significatif pour des périodes plus courtes que 200 à 500 ans.



Sur cette base (données filtrées avec une fréquence de coupure de 500 ans<sup>-1</sup>), une reconstruction des températures moyennes de l'Holocène est proposée pour les 12000 dernières années, établie à partir de six carottes de l'Antarctique de l'Est (Ciais, *et al.*, 1994 ; Ciais, 1991). Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- le maximum de température encore dénommé optimum Holocène se situe entre 11000 et 8000 ans B.P.,
- les fluctuations de température n'ont pas dépassé 1 à 2 °C au cours de cette période,
- l'Holocène récent se caractérise par des fluctuations à court terme et par deux événements plus particulièrement marqués, l'un chaud centré autour de 4500 ans B.P. et l'autre froid autour de 2000 ans B.P.

Les résultats que nous obtenons pour DSS s'accordent bien avec les deux derniers points, même si globalement les événements climatiques semblent être décalés de quelques centaines d'années à DSS.

Une autre étude menée dans le centre de l'Antarctique, sur le site de Plateau Remote (au Nord de Pôle Sud et à l'Ouest du Pôle de relative inaccessibilité) et dédiée plus particulièrement aux 4000 dernières années (Mosley-Thompson, 1996), confirme également nos résultats. En particulier, il se dégage une nette tendance à un refroidissement pour toute la période concernée, formée d'une succession d'épisode chauds et froids. Nous noterons aussi la présence d'un épisode froid centré autour de 2000 ans, suivi d'un réchauffement jusque vers l'an 900 (cf. figure 3-II-4). Par contre, les amplitudes des divers événements ne sont pas comparables, en particulier la tendance générale est beaucoup plus marquée pour plateau Remote (4‰) comparativement à DSS (1‰). Les comparaisons que nous venons d'établir montrent que la tendance et les fluctuations majeures rencontrées dans les enregistrements de DSS semblent communes à plusieurs sites de l'Antarctique de l'Est, et pourraient donc refléter des variations climatiques dont l'effet ne se limite pas uniquement à notre zone d'étude. Par contre, ces événements n'apparaissent pas nécessairement ni en phase, ni avec la même amplitude sur tous les sites, et le site côtier de DSS suit parfois les sites continentaux avec un retard de quelques centaines d'années, dont une part est sans doute liée aux différents modes et à la précision des diverses datations (en particulier pour les sites continentaux).

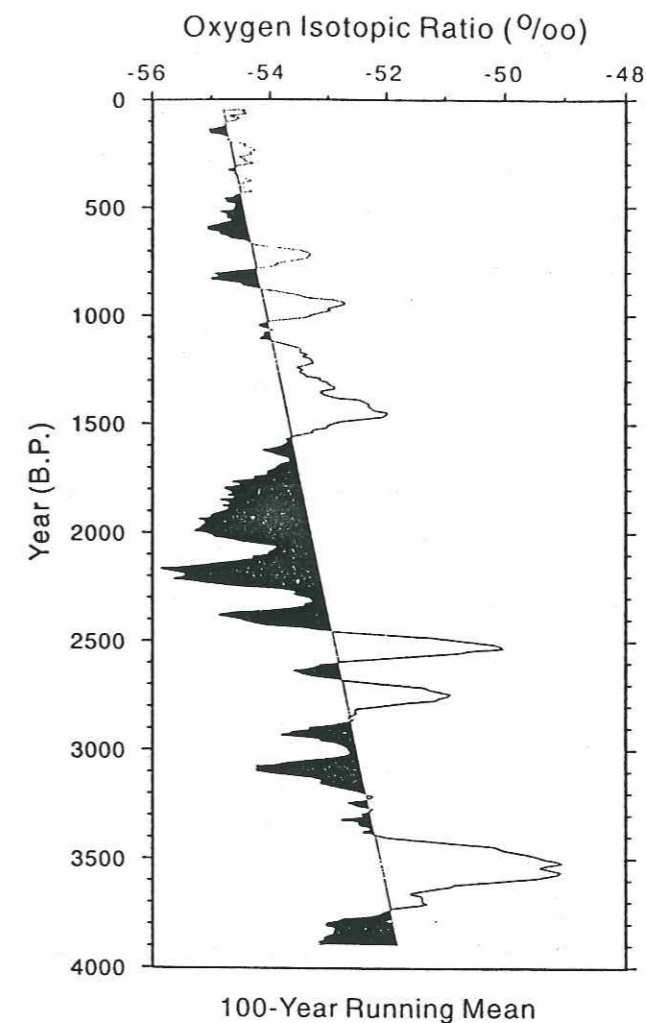


Figure 3-II-4 : Enregistrement Isotopique du Plateau Remote (plateau Antarctique) Moyenne glissante sur 100 ans pour les 4000 dernières années. D'après (Mosley-Thompson, 1996).

Néanmoins, avant de pouvoir parler du caractère global des événements que nous avons mis en évidence, il convient de pouvoir identifier de façon univoque des événements similaires dans d'autres enregistrements paléoclimatiques. Dans sa thèse, P. Ciais a effectué une synthèse du climat de l'Holocène pour les hautes latitudes de l'hémisphère Sud, à partir d'une étude bibliographique qui repose sur un ensemble d'enregistrements paléoclimatiques provenant essentiellement de l'Amérique du Sud, des îles subantarctiques, de la Nouvelle Zélande, de la Tasmanie, de l'Afrique du Sud et de l'Océan Austral. Les informations qu'il a retenues sont issues de reconstructions polliniques, d'études morphologiques portant sur l'avancée et le recul des glaciers de la chaîne des Andes et des Alpes Néo-Zélandaises, de variations des niveaux passés des lacs ou d'enregistrements dendroclimatologiques (Ciais, 1991). Les conclusions de cette



synthèse montrent d'une part que la seconde partie de l'Holocène (0-5000 B.P.) est marquée par une plus grande instabilité du climat (par rapport à la première moitié de cette période) qui se manifeste par un certain nombre d'événements froids. D'autre part, la répartition de ces événements froids dans les hautes latitudes de l'hémisphère Sud n'est pas aléatoire. Il distingue en particulier quatre groupes correspondants à des épisodes froids : vers 1500 ans B.P. (1), entre 2200 ans et 2600 ans B.P. (2), vers 3600 ans B.P. (3) et entre 4500 ans et 4800 ans B.P. (4). Si nous portons ces zones en regard du profil isotopique de DSS que nous avons cette fois lissé sur 500 ans comme dans l'étude de P. Ciais, nous remarquons qu'il existe une bonne corrélation entre les deux indications (cf. Figure 3-II-5).

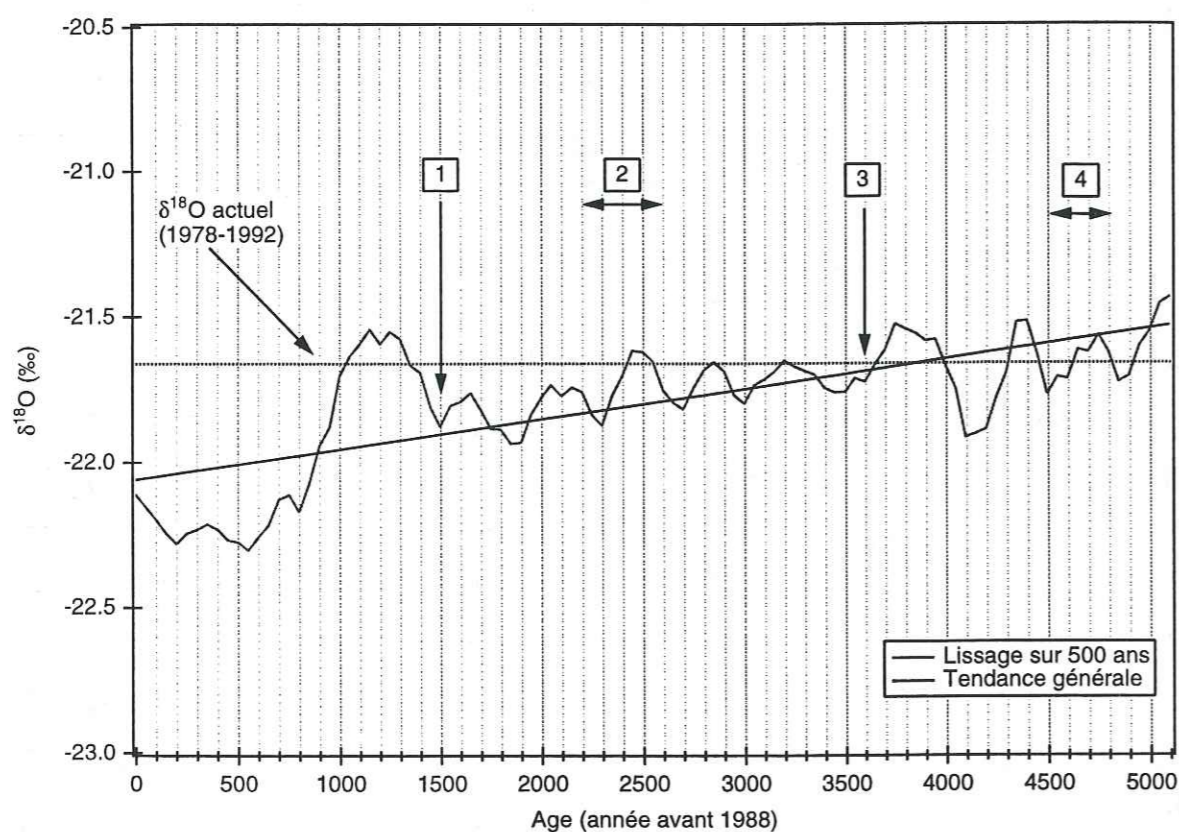


Figure 3-II-5 : Profil isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) de DSS lissé sur 500 ans et principaux événements froids de l'Hémisphère Sud. Ces événements sont issus de la synthèse de P. Ciais (Ciais, 1991).

Sur cette figure, la tendance à un refroidissement au cours des 5000 dernières années apparaît de façon encore plus évidente, et montre que le

phénomène a débuté bien avant 1000 ans A.A., d'abord de façon progressive entre 5000 et 1000 A.A., puis d'une façon plus brutale vers 1000 A.A.

Plus récemment encore, deux forages effectués sur le glacier de Huascarán, au Pérou (Thompson, *et al.*, 1995), s'accordent avec les reconstructions polliniques locales pour montrer une tendance à un refroidissement marqué pour toute cette période. Cet épisode froid s'achève par le petit âge glaciaire (maximum de froid), et les 200 dernières années sont caractérisées par une brutale remontée des températures. De la même façon, les reconstructions dendroclimatologiques effectuées par Cook, *et al.*, (1991) montrent que la période de 100 ans située autour de 1000 ans B.P. constitue l'époque la plus perturbée des 1100 dernières années en Tasmanie. En particulier, cette période contient deux des épisodes les plus chauds de toute la période considérée (entre 944 et 999 ans après J.C.), suivis par deux épisodes parmi les plus froids (entre 1011 et 1065 ans après J.C.). Dans cette étude, Cook montre également que de tels événements indiquent que des changements de températures significatifs et subits peuvent se produire en Tasmanie.

### 3-II-3-c) Conclusions :

L'étude des enregistrements isotopiques de DSS pour les 5000 dernières années nous apporte plusieurs informations. Tout d'abord, cette période est marquée par une tendance générale à un refroidissement continu qui s'effectue en deux temps : progressivement d'abord jusqu'à 1000 ans B.P., puis de façon plus marquée à partir de ce moment. A cette tendance générale s'ajoute une succession d'oscillations correspondant à des pics chauds ou froids dont l'intensité peut être plus ou moins forte. La fréquence de ces oscillations varie également, de quelques dizaines à quelques centaines d'années.

La comparaison de nos enregistrements avec ceux d'autres forages polaires, ainsi qu'avec d'autres enregistrements paléoclimatiques de l'hémisphère Sud, confirme nos résultats et permet d'établir l'aspect global de certaines tendances (refroidissement au cours des 5000 dernières années) ou de certains événements plus ponctuels (petit âge glaciaire). En outre, la présence d'oscillations multi-décennales dans un certain nombre de ces enregistrements constitue également une confirmation de l'existence de tels événements.

L'origine et l'interprétation de ces oscillations restent difficiles à établir : réponse à un changement d'insolation (i.e. en rapport avec les périodes solaires)



ou bien oscillation propre au système climatique? L'analyse spectrale des séries climatiques permet de mettre en évidence certaines fréquences caractéristiques attachées à des phénomènes bien connus (périodes de 11, 22 ou 90 ans pour le soleil par exemple) et donc d'établir d'éventuelles liaisons entre les différents éléments. Cette approche appliquée notamment aux séries climatiques issues des cernes d'arbres semble montrer que les oscillations multidécennales présentes dans ces séries sont plus certainement liées à des oscillations internes du climat qu'à des phénomènes solaires, et qu'en particulier le rôle de l'océan au niveau du couplage océan-atmosphère-cryosphère semble prépondérant (Cook, *et al.*, 1996 ; Villalba, *et al.*, 1996).

Dans cette optique, l'étude de l'enregistrement d'excès en deutérium apparaît particulièrement intéressant.

### 3-II-3-d) Profil d'excès en deutérium :

Pour le profil d'excès en deutérium, nous avons adopté la même méthode que pour les deux autres (cf. 3-II-2-a), c'est-à-dire un rééchantillonnage régulier puis un lissage par une fonction spline à l'aide du logiciel Analyseries. Les résultats obtenus confortent les précédents sur plusieurs points.

Nous retiendrons en particulier les trois suivants (cf. figure 3-II-6):

- présence d'une tendance générale marquée (augmentation progressive de d)
- existence d'oscillations multidécennales plus ou moins intenses
- présence d'un événement brutal et intense vers l'an 1000 A.A.

Entre 4100 A.A. et 1100 A.A., le profil de d montre une succession d'oscillations dont l'amplitude moyenne est de l'ordre de 1 à 1.5 ‰, mais avec un événement plus particulièrement marqué vers 3550 ans A.A. (augmentation brutale de d de près de 3 ‰). L'existence de cet événement est à prendre avec une grande prudence car il se situe dans une zone pour laquelle les mesures sont clairsemées et peut donc résulter d'un biais dû à la méthode d'interpolation. D'une façon générale, cette période se caractérise plutôt par un d plus faible que pour la période actuelle. Au contraire, les 900 dernières années se distinguent par des valeurs de d plus fortes qu'actuellement, et constituent une période beaucoup plus stable puisque les rares oscillations qui se présentent n'ont pas une amplitude plus forte que 0.5 ‰ et se superposent à une tendance qui va

croissante entre 900 et 500 A.A. puis décroissante entre 500 et 0. Nous rappellerons à ce stade que l'excès présenté dans la première partie du profil (0-1080 A.A.) est plus précis que pour la seconde partie (cf. paragraphe 3-II-1). Cependant, malgré l'erreur expérimentale relativement importante pour la période 4000-1000 A.A. (1.3 ‰ soit le même ordre de grandeur que l'amplitude des oscillations moyennes), il est peu probable que ces oscillations reflètent uniquement un problème de précision de mesure, en particulier parce la procédure de lissage employée a tendance à éliminer ce genre d'artéfacts et que les événements rencontrés ne sont pas ponctuels mais s'inscrivent dans une certaine durée.

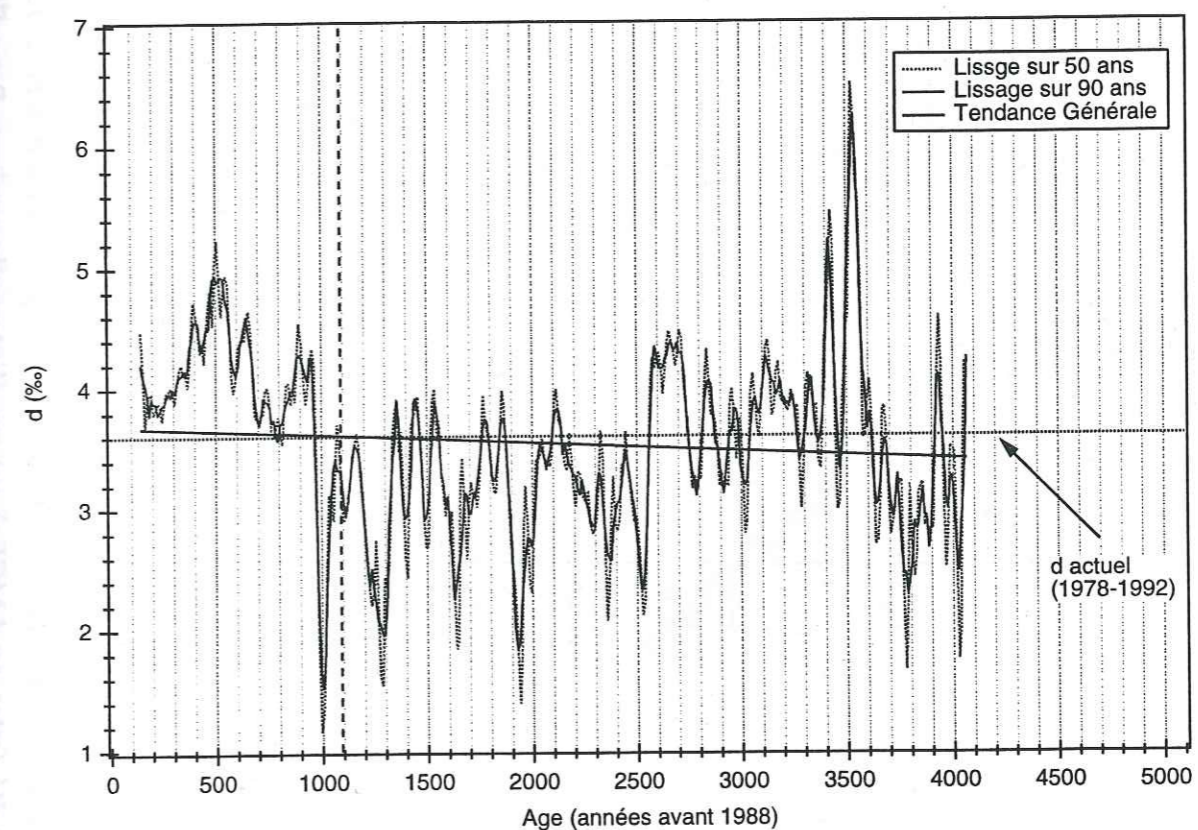


Figure 3-II-6 : Profil d'excès en deutérium lissé sur 50 et 90 ans. La ligne pointillée verticale marque la transition entre les mesures en  $\delta^{18}\text{O}$  effectuées au LMCE et celles effectuées en Australie, qui n'ont pas la même précision.

De nouveau, l'événement marquant de cette période est constitué par le fort pic négatif vers l'an 1000 A.A., qui voit d atteindre sa valeur minimum à (~1.6 ‰), puis remonter très vite de plus de 3 ‰. L'amplitude de ce phénomène est particulièrement forte puisqu'elle représente plus des 2/3 de celle d'un



Echantillon	Profondeur (m)	Age (années avant 1988)	$\delta D$ 1 (%)	$\delta D$ 2 (%)	$\delta D$ 3 (%)	$\delta D$ moyen (%)	$\delta^{18}O$ 1 (%)	$\delta^{18}O$ 2 (%)	$\delta^{18}O$ moyen (%)	$\delta^{18}O$ CRC (%)	d 1 (%)	d moyen (%)
483-B	513.78	981	-172.75	-172.43		-172.59	-21.95	-21.91	-21.93	-21.82	2.89	2.87
484-A	514.27	982	-165.47	-164.95		-165.21	-20.83	-20.82	-20.82	-20.74	1.16	1.38
484-B	514.75	983	-169.39	-168.69		-169.04	-21.52	-21.48	-21.50	-21.35	2.78	2.96
485-A	515.24	985	-162.85	-162.17	-162.38	-162.47	-20.40	-20.37	-20.39	-20.27	0.36	0.62
485-B	515.73	986	-158.82	-158.53		-158.68	-20.12	-20.13	-20.13	-20.02	2.15	2.33
486-A	516.22	988	-171.37	-171.11		-171.24	-21.57	-21.52	-21.55	-21.47	1.23	1.14
486-B	516.71	989	-182.83	-183.12	-183.86	-183.27	-23.50	-23.48	-23.49	-23.41	5.14	4.63
487-A	517.20	991	-174.77	-174.87		-174.82	-21.67	-21.62	-21.65	-21.63	-1.41	-1.66
487-B	517.68	992	-176.09	-175.50		-175.80	-22.16	-22.12	-22.14	-22.05	1.17	1.32
488-A	518.17	993	-172.32	-172.03		-172.18	-21.73	-21.71	-21.72	-21.67	1.50	1.57
488-B	518.67	995	-173.68	-173.30		-173.49	-21.52	-21.57	-21.55	-21.53	-1.52	-1.13
489-A	519.16	996	-171.88	-171.70		-171.79	-21.58	-21.55	-21.57	-21.52	0.79	0.75
489-B	519.65	998	-159.82	-159.43		-159.63	-20.26	-20.31	-20.29	-20.20	2.29	2.67
490-A	520.14	999	-161.61	-161.35		-161.48	-20.29	-20.24	-20.26	-20.18	0.68	0.63
490-B	520.62	1000	-168.51	-168.55		-168.53	-21.29	-21.21	-21.25	-21.17	1.81	1.47
491-A	521.11	1002	-164.95	-164.76		-164.86	-20.86	-20.79	-20.82	-20.72	1.89	1.73
491-B	521.60	1003	-170.09	-170.06		-170.08	-21.50	-21.43	-21.47	-21.38	1.95	1.66
492-A	522.08	1005	-161.12	-160.93		-161.03	-20.34	-20.27	-20.31	-20.24	1.64	1.43
492-B	522.56	1006	-170.92	-170.57		-170.75	-21.57	-21.53	-21.55	-21.43	1.62	1.64
493-A	523.03	1007	-166.43	-166.69		-166.56	-21.09	-21.02	-21.06	-20.99	2.31	1.89
493-B	523.47	1008	-163.25	-163.25		-163.25	-20.72	-20.72	-20.72	-20.65	2.52	2.52
494-A	523.94	1010	-167.35	-167.79	-167.65	-167.60	-20.95	-20.95	-20.95	-20.98	0.25	0.00
494-B	524.43	1011	-166.66	-166.62	-166.50	-166.59	-21.06	-21.01	-21.04	-21.12	1.84	1.70
495-A	524.92	1013	-171.92	-171.70	-172.18	-171.93	-21.62	-21.58	-21.60	-21.54	1.04	0.86
495-B	525.41	1014	-165.73	-165.79	-165.81	-165.78	-20.98	-20.94	-20.96	-20.91	2.08	1.89
496-A	525.90	1016	-160.54	-160.28		-160.41	-20.36	-20.25	-20.25	-20.20	2.35	1.59
496-B	526.40	1017	-163.78	-163.84		-163.81	-20.80	-20.71	-20.71	-20.68	2.65	1.87
497-A	526.88	1019	-179.82	-180.46		-180.14	-22.80	-22.71	-22.71	-22.63	2.59	1.54
497-B	527.36	1020	-169.04	-168.48		-168.76	-21.51	-21.42	-21.42	-21.41	3.01	2.60
498-A	527.85	1022	-167.54	-167.60		-167.57	-21.29	-21.23	-21.23	-21.18	2.82	2.27
498-B	528.34	1023	-173.70	-173.78		-173.74	-21.95	-21.92	-21.94	-21.89	1.93	1.76
499-A	528.83	1024	-178.01	-177.53		-177.77	-22.50	-22.44	-22.47	-22.41	2.02	2.01
499-B	529.32	1026	-167.95	-168.56		-168.26	-21.31	-21.30	-21.31	-21.28	2.56	2.20
500-A	529.81	1027	-175.15	-175.84		-175.50	-22.30	-22.30	-22.30	-22.16	3.21	2.87

Table 3-II-1 : Tableau comparatif des doubles de mesures en  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  pour l'événement rapide d'excès en deutérium vers l'an 1000 B.P. Les deux mesures ont été faites au LMCE à un an d'intervalle environ. Pour  $\delta^{18}O$ , les mesures australiennes (CRC) ont été reportées à titre indicatif.

événement majeur tel que la dernière transition glaciaire-interglaciaire (cf. Paragraphe 3-II-1). Compte-tenu de la sensibilité de  $d$  aux erreurs expérimentales, nous avons procédé à une vérification quasi systématique des mesures pour cette zone, soit environ 80 échantillons. Les nouvelles mesures ont confirmé les premières déterminations, comme le montre la table 3-II-1 qui présente une partie des vérifications. En sus, les mesures australiennes effectuées de façon indépendante, et bien que moins précises, confirment également cet événement. Nous pouvons donc exclure tout artefact de mesure. Pour le calcul final de l'excès en deutérium, nous avons utilisé les valeurs moyennes de  $\delta D$  et de  $\delta^{18}O$ . Nous disposons également d'un moyen pour vérifier qu'aucun problème de fractionnement n'a eu lieu (lors des différentes phases de transport par exemple), en traçant un diagramme  $\delta D$ - $\delta^{18}O$ , comme nous le verrons plus précisément au chapitre 4. Nous avons établi un tel diagramme sur la figure 2-II-7, ou nous avons distingué l'ensemble des points du forage de DSS et les points rattachés à l'événement étudié.

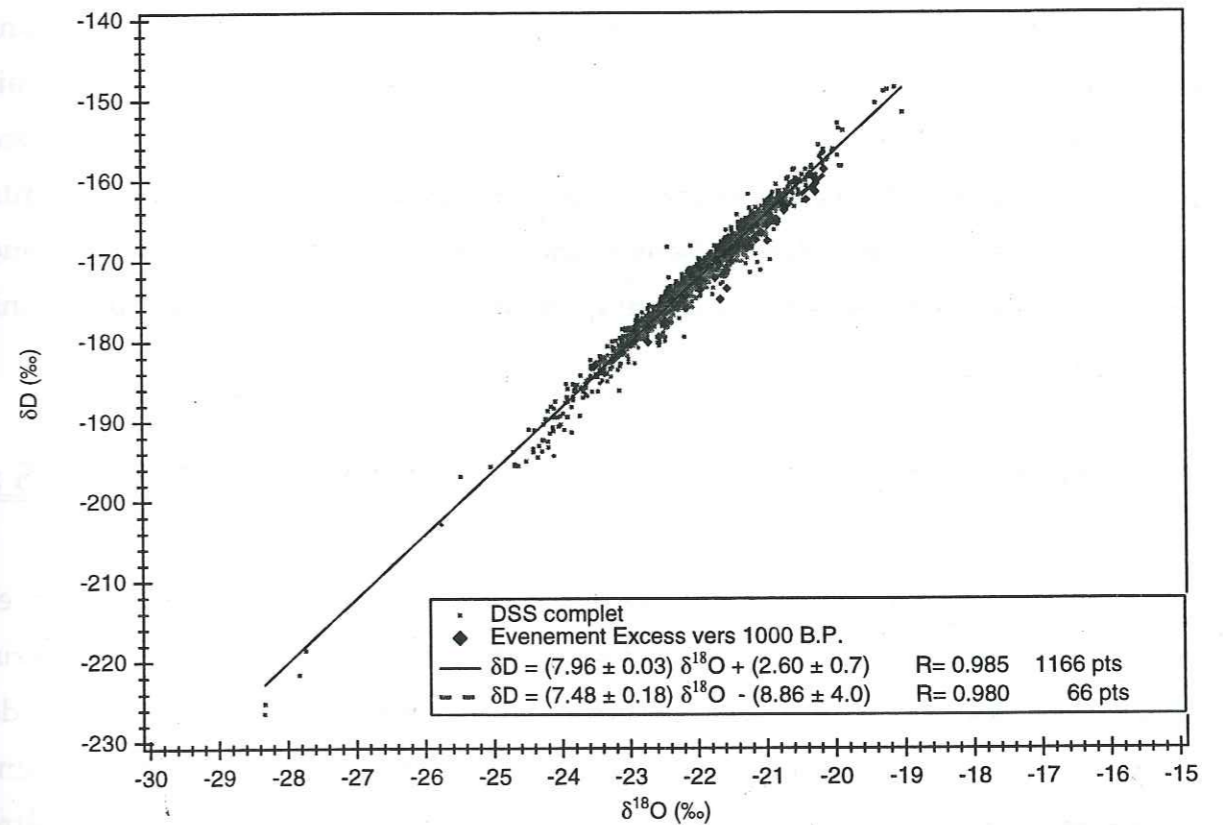


Figure 3-II-7 : Diagramme  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  pour le forage de DSS. Les losanges correspondent aux données couvrant la période de l'événement rapide vers 1000 ans B.P.



Au vu de cette figure, les mesures qui se rapportent à la zone étudiée ne montrent aucune aberration et se fondent parfaitement dans l'ensemble des données. En particulier, les pentes des droites moyennes passant par l'ensemble des points de mesure, qu'il s'agisse du forage complet ou de l'événement rapide ont des valeurs très proches de 8, conformément à notre attente (valeur classique pour les précipitations naturelles (Craig, 1961 ; Craig, 1961)). Ces résultats plaident en faveur de l'existence d'un événement climatique important vers 1000 ans A.A., événement rapide et intense que nous retrouvons dans les trois enregistrements isotopiques.

L'interprétation de cet événement n'est pas aisée. Toutefois, la relation qui existe entre  $d$  et le système océanique (en particulier la température de l'océan de surface) nous pousse à chercher des éléments de réponses dans cette direction. La présence d'oscillations multidécennales dans l'enregistrement de  $d$  vient étayer et renforcer l'hypothèse selon laquelle ces oscillations sont une réponse aux oscillations internes de l'océan, *via* le couplage avec l'atmosphère (cf. paragraphe 3-II-2-c). Dans cet ordre d'idée, nous pouvons supposer qu'un important changement de régime du système couplé océan-atmosphère-cryosphère pourrait être responsable d'un événement tel que celui présent vers 1000 A.A. L'analyse spectrale des enregistrements isotopiques de DSS apporte également des éléments nouveaux qui abondent dans le sens d'une connexion étroite entre le système océanique et les enregistrements climatiques du site de DSS, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

### 3-III ANALYSE SPECTRALE DES PROFILS ISOTOPIQUES :

Depuis une dizaine d'années, le nombre d'enregistrements climatiques et paléoclimatiques mis à la disposition des chercheurs s'est considérablement accru. L'allongement des séquences temporelles et la résolution de plus en plus fine de ces enregistrements a permis de constituer des bases de données suffisamment importantes pour que l'utilisation des techniques d'analyse spectrale puisse être envisagée dans des conditions optimales. En effet, les techniques d'analyse spectrale présentent l'avantage de pouvoir s'appliquer à n'importe quelle série temporelle sous réserve qu'elle renferme suffisamment d'oscillations et qu'elle

soit continue. La mise en oeuvre de telles analyses est particulièrement adaptée à la compréhension de la dynamique du climat et/ou des interactions qui peuvent exister entre les différentes composantes du système climatique (forçage solaire, couplage océan-atmosphère-cryosphère par exemple) (Yiou, 1994 ; Yiou, et al., 1996 ; Ghil et Yiou, 1996).

Les constantes de temps caractéristiques de la dynamique de l'atmosphère sont de l'ordre de quelques semaines, mais le climat dans son ensemble résulte de couplages multiples entre les différents sous-systèmes climatiques. Sont impliqués les océans, la glace de mer (banquise), les glaces continentales, la biosphère, mais aussi des forçages externes comme l'insolation, les éruptions volcaniques, la tectonique des plaques ... Chacune de ces composantes est caractérisée par une ou plusieurs constantes de temps qui peuvent s'échelonner de quelques jours à quelques centaines voire milliers d'années dans certains cas (cf. figure 3-III-1).

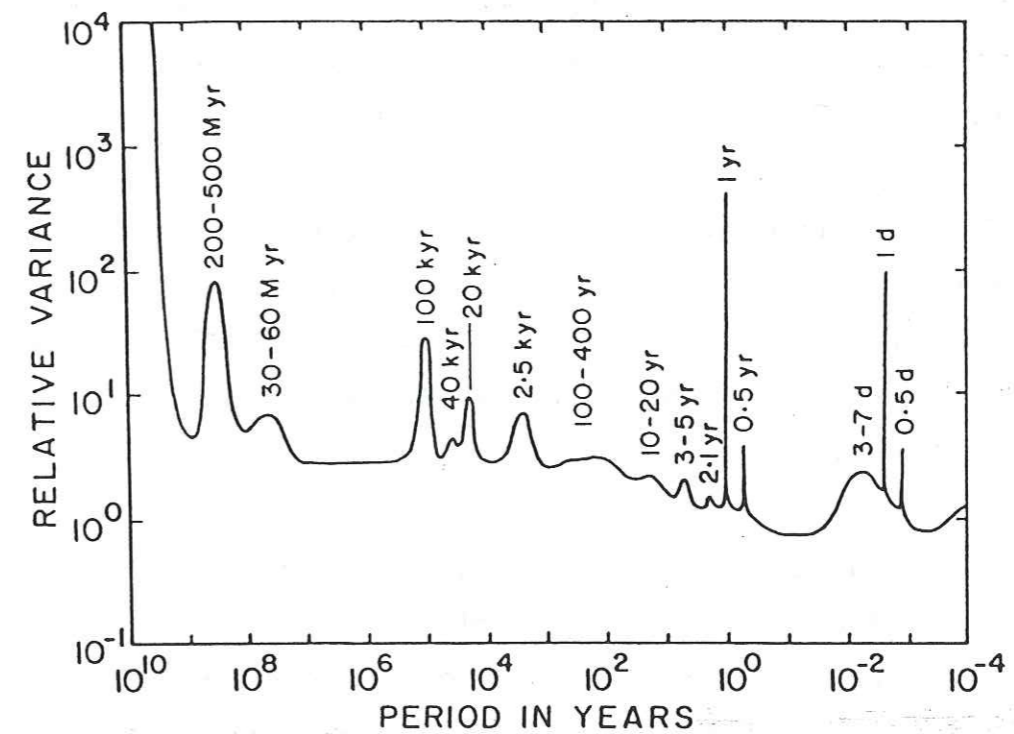


Figure 3-III-1 : Différentes constantes de temps caractéristiques du système climatique. L'amplitude et la largeur des pics sont uniquement indicatives. Les unités désignent le jour (d),  $10^3$  ans (kyr) et  $10^6$  ans (Myr). D'après Mitchell (1976).

Les enregistrements climatiques recèlent donc intrinsèquement une multitude de fréquences propres qu'il est difficile de distinguer a priori.



L'utilisation de l'outil statistique permet la comparaison d'enregistrements divers et variés pour lesquels une corrélation n'est pas évidente de prime abord, et permet également un traitement statistique approprié (filtrages) qui laisse apparaître, le cas échéant, ces constantes de temps.

La mise en évidence de fréquences communes à plusieurs signaux différents ou caractéristiques de phénomènes oscillatoires bien connus peut ainsi aider à la compréhension de la dynamique du climat. L'utilisation conjointe de modèles climatiques très simples (tels les modèles booléens ou les modèles de bilan d'énergie) et des analyses statistiques apparaît être de ce point de vue une approche novatrice et intéressante (Le Treut et al., 1988 ; Yiou, 1994 ; Yiou, et al., 1994).

Les méthodes d'analyse spectrale se sont pas pour autant infaillibles. Chaque méthode possède ses propres biais qui nécessitent une interprétation prudente (Yiou, et al., 1996 ; Ghil et Yiou, 1996). Néanmoins, l'essor de nouvelles méthodes mathématiques a conduit au développement de techniques d'analyse spectrale particulièrement adaptées aux phénomènes non linéaires et aux études environnementales (analyse singulière, analyse multi-fenêtres, analyse en ondelettes). Chacune de ces méthodes possède ses caractéristiques et ses incertitudes propres, mais les plus récentes disposent de tests permettant de mettre en évidence les fréquences significatives (Allen et Smith, 1996 ; Mann et Lees, 1996). Elles sont toutes plus ou moins conçues pour un type de série temporelle donné, mais l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes permet de faire ressortir les fréquences les plus marquées et constitue par là même une validation des résultats.

Concernant les enregistrements polaires, l'application des méthodes d'analyse spectrale a été entreprise sur plusieurs forages. Les résultats les plus marquants ont été dans un premier temps la mise en évidence des fréquences proches de 19000, 23000, 41000 et 100000 ans sur les forages de Vostok (Jouzel, et al., 1987 ; Yiou, et al., 1994 ; Yiou, et al., 1991), puis de GRIP (Dansgaard, et al., 1993 ; Yiou, et al., 1997). Ces résultats confirment ainsi ceux obtenus précédemment dans les sédiments marins (Hans et al, 1976). L'interprétation de ces fréquences repose sur la théorie astronomique du climat proposée par Milanchovitch (1941) ; cet astronome serbe explique en effet les variations climatiques à ces échelles de temps par les changements d'insolation dus aux lentes variations des paramètres orbitaux qui caractérisent le mouvement de la terre autour du soleil (excentricité,

100000 ans ; obliquité, 41000 ans et précession des équinoxes, 19000 et 23000 ans). D'autres fréquences plus rapides ont également été mises en évidence et sont attribuées en majorité à des combinaisons de multiples des fréquences astronomiques, mais aussi à des oscillations internes du système climatique, comme par exemple la période de 6700 ans à Vostok apparemment liée au couplage socle rocheux-calotte polaire (Le Treut et al., 1988, Pertiaux et al., 1988, Yiou, et al., 1991).

Pour les périodes plus courtes et plus récentes, il n'existe à notre connaissance que deux études concernant le Groenland (où la résolution temporelle est meilleure du fait de la plus forte accumulation). L'une a été conduite sur le forage de GISP2 (White, et al., 1996), et est limitée aux 700 dernières années. L'autre réalisée sur l'enregistrement de GRIP (Johnsen, et al., 1997) couvre une période plus longue (~ 3800 ans). Dans les deux cas les enregistrements de base ont une résolution annuelle et une datation fiable à plus ou moins 4-5 ans.

Pour l'Antarctique, il n'existe pas à ce jour d'étude sur les périodes récentes, à de telles résolutions, sauf peut-être pour des séries très courtes. La résolution, la longueur de l'enregistrement et la fiabilité de la datation du forage de DSS offrent donc une occasion unique pour effectuer une telle étude. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les résultats des analyses spectrales auxquelles nous avons procédé sur le forage de Law-Dome. Pour cette étude, nous nous sommes limités aux 1000 dernières années. Deux raisons principales ont gouverné ce choix : l'enregistrement sur toute cette période est continu et la datation est précise à  $\pm 1$  an. Ces deux éléments sont essentiels à l'obtention de résultats fiables et nous préservent de tout biais lié aux procédures d'interpolation des séries discontinues ou à une mauvaise définition de l'échelle de temps (Benoist, 1986 ; Yiou, et al., 1996).

### 3-III-1) Résultats des analyses en fréquence des séries isotopiques :

#### • Méthode

L'ensemble des résultats que nous présentons a été obtenu en appliquant la procédure qui suit : pour chaque série ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ , d), nous avons effectué un rééchantillonnage des fichiers bruts profondeur-âge (cf. 3-I), ceci afin d'obtenir



une série temporelle régulière dont la résolution est annuelle. Ensuite, nous avons procédé à l'analyse spectrale à l'aide du logiciel *SSA-toolkit* (Dettinger, et al., 1995). Les analyses singulières (MC-SSA, dans la suite) ont été effectuées à l'aide d'un programme dérivé de ce logiciel qui inclut un test de bruit rouge (P. Yiou communication personnelle). A chaque fois, nous avons utilisé les quatre méthodes d'analyse spectrale dont nous disposions.

Les deux premières sont les classiques méthodes d'estimation spectrale : Blackman et Tukey (BT), et maximum d'entropie (MEM). La méthode BT est non paramétrique (c'est à dire ne fait pas d'hypothèse sur la représentation du signal), et permet de réduire la variance du spectre estimé, ce qui la rend performante sur les parties continues du spectre mais limite sa résolution pour calculer des fréquences caractéristiques. D'un autre côté, MEM est une méthode paramétrique, dans le sens où le spectre d'un processus autorégressif (d'ordre M : le paramètre) qui ressemble « le plus » aux données est déterminé. La sensibilité du spectre au paramètre d'autorégression M est potentiellement importante, surtout pour les grands M. C'est pourquoi il est nécessaire de varier ce paramètre (dans des bornes raisonnables).

Les deux méthodes suivantes sont plus récentes. La méthode multifenêtres de Thomson (1982) permet aussi une bonne estimation du spectre de Fourier, tout en offrant une analyse harmonique (composantes périodiques) à haute résolution. Il faut cependant avoir en mémoire que le test de périodicité peut être leurré par un spectre continu et générer de « faux pics » qu'il conviendra de discriminer. L'analyse spectrale singulière (SSA : Broomhead et King, 1986 ; Vautard et Ghil, 1989) fonctionne par une décomposition en modes propres de la série temporelle (au lieu d'utiliser les modes de Fourier des autres méthodes). Elle est donc particulièrement appropriée pour étudier des oscillations non linéaires, telles celles couramment rencontrées en géophysique. Nous avons utilisé le test de Monte Carlo de Allen et Smith (1996) pour discriminer les pics par rapport à du bruit rouge -un processus autorégressif d'ordre un qui favorise les basses fréquences-.

L'utilisation conjointe de l'ensemble de ces méthodes est préconisée afin de réduire les possibilités de faux résultats et d'extraire un maximum d'informations des séries analysées (Yiou, et al., 1996 ; Ghil et Yiou, 1996).

Pour chacune des séries analysées, nous avons utilisé les mêmes paramètres pour chaque méthode d'analyse et le même mode de représentation (figures 3-III-2, 3-III-3, et 3-III-4). Sur chaque figure, nous avons représenté :

- a) le signal brut rééchantillonné régulièrement (résolution 1 an)
- b) les résultats de la FFT (résolution = 256 points, taille de fenêtre = 10) ;
- c) les résultats de la MEM (nombre de fréquences = 424, ordre de la MEM = 10) ;
- d) les résultats de la MTM (nombre de fréquences = 256, nombre de fenêtres = 10, largeur de bande = 10). Les losanges représentent les fréquences significatives à 95% par rapport au test de Fisher (simulation d'un bruit blanc) ;
- e) les résultats de la SSA couplée à un test de Monte-Carlo (M= 20 points, n=500 nombre de simulations de Monte Carlo pour le bruit rouge, p= 0.95 test de confiance à 95%). Les losanges qui sortent des barres d'erreur du bruit rouge correspondent aux fréquences significatives du signal ;
- f) La recombinaison du signal initial à partir des n composantes principales (n vecteurs propres) déterminées par la SSA.

#### • Résultats

L'analyse spectrale du signal en deutérium du forage de DSS pour la période 146-1099 ans avant 1988 confirme la présence d'oscillations multidécennales (figure d et e) que nous avons déjà mentionnée précédemment. Les périodes les plus significatives sont de l'ordre de 54, 40, 21 et 11-14 ans (respectivement 0.019, 0.025, 0.047, 0.090-0.071 an<sup>-1</sup> pour les fréquences). A ces oscillations vient se superposer une multitude de signaux hautes fréquences (figure 3-III-2 d), parmi lesquels nous noterons la présence de deux fréquences (0.15 et 0.30 an<sup>-1</sup>) redondantes à toutes les méthodes utilisées, donc particulièrement bien consistantes, et dont les périodes valent respectivement 6.2 et 3.3 ans. Enfin, le spectre MTM montre un quasi continuum pour les périodes s'échelonnant entre 2 et 3 ans, avec un intervalle de confiance systématiquement supérieur à 98% par rapport au test de Fisher de l'analyse harmonique MTM. Le dernier doublet significatif présent dans le spectre MC-SSA tend également à confirmer la présence de ces périodes (3.0 et 2.8 ans dans ce cas précis). La



reconstruction du signal à partir des trois premières composantes principales de la MC-SSA (périodes respectives de 39.8, 22.1, 14.2 ans) permet d'obtenir un signal lissé qui laisse apparaître les grandes tendances, mais qui élimine la variabilité haute fréquence (figure 3-III-2 f).

L'enregistrement en deutérium apparaît donc dominé par des oscillations multidécennales auxquelles se superpose une variabilité haute fréquence dont les périodicités 6.2, 3.2 et quasi biennales sont prépondérantes.

Les résultats que nous avons obtenus pour l'enregistrement en deutérium sont confirmés par l'analyse de la série en  $\delta^{18}\text{O}$  pour la même période (figure 3-III-3). Les fréquences multidécennales sont de nouveau présentes, avec des valeurs sensiblement égales à celles que nous venons de déterminer : 0.019, 0.023, 0.047 et 0.061-0.091  $\text{an}^{-1}$  (soit des périodes équivalentes proches de 52, 44, 21, et 11-14 ans). La période de 44 ans mise en évidence par la SSA sort encore plus nettement de la simulation de bruit rouge dans le spectre de  $\delta^{18}\text{O}$  que dans le spectre de  $\delta\text{D}$ . Les hautes fréquences identifiées sur la figure 3-III-1 se retrouvent de manière quasi similaire dans les spectres de la figure 3-III-3. La seule petite différence se situe dans le spectre FFT (figure 3-III-3 b) pour laquelle nous pouvons distinguer quatre pics (périodes 8, 5.3, 3.3, 2.6 ans) dont le plus prononcé (3.3 ans) concorde parfaitement avec les résultats précédents. Les périodes de 8 et 5.3 ans non mises en évidence par cette méthode sur la figure 3-III-2 b) sont néanmoins présentes dans les spectres de SSA et de MTM pour le deutérium. La similarité des spectres de puissance de  $\delta\text{D}$  et de  $\delta^{18}\text{O}$  n'est pas étonnante, puisque les deux isotopes répondent au premier ordre de façon similaire aux variations de température. Les résultats obtenus pour le forage de GISP2 montrent également une identité quasi parfaite des deux spectres (White, et al., 1996). Toutefois, la plus grande sensibilité des isotopes de l'oxygène aux effets cinétiques peut se traduire par des différences par rapport aux spectres du deutérium (White, et al., 1996). Au vu de nos résultats, le rôle de cet effet n'apparaît pas particulièrement prononcé. Les conclusions préliminaires que nous avons établies pour le profil en deutérium restent donc valables pour  $\delta^{18}\text{O}$  (en particulier pour la reconstruction en composantes principales). Nous ajouterons juste aux périodes prépondérantes déjà mentionnées les périodes suivantes : 8-8.5 et 4.7-5 ans.

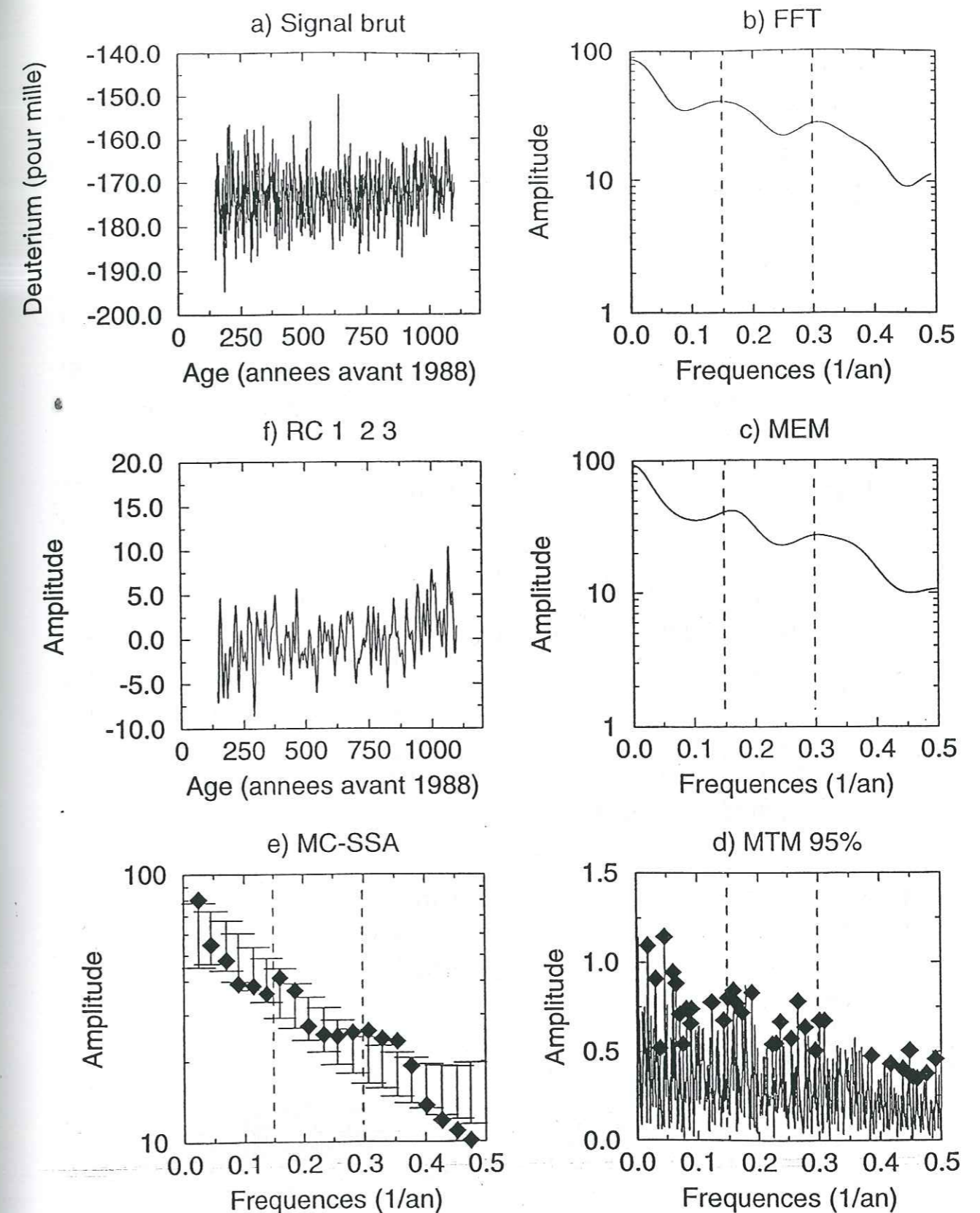


Figure 3-III-2 : Résultats des analyses spectrales de l'enregistrement en deutérium pour la période 146 -1099 ans avant 1988 ; a) Signal brut, b) FFT, c) MEM, d) MTM avec test de Fisher à 95%, e) MC-SSA (test de bruit rouge), f) reconstruction du signal initial à partir des 3 premières composantes principales de la SSA.



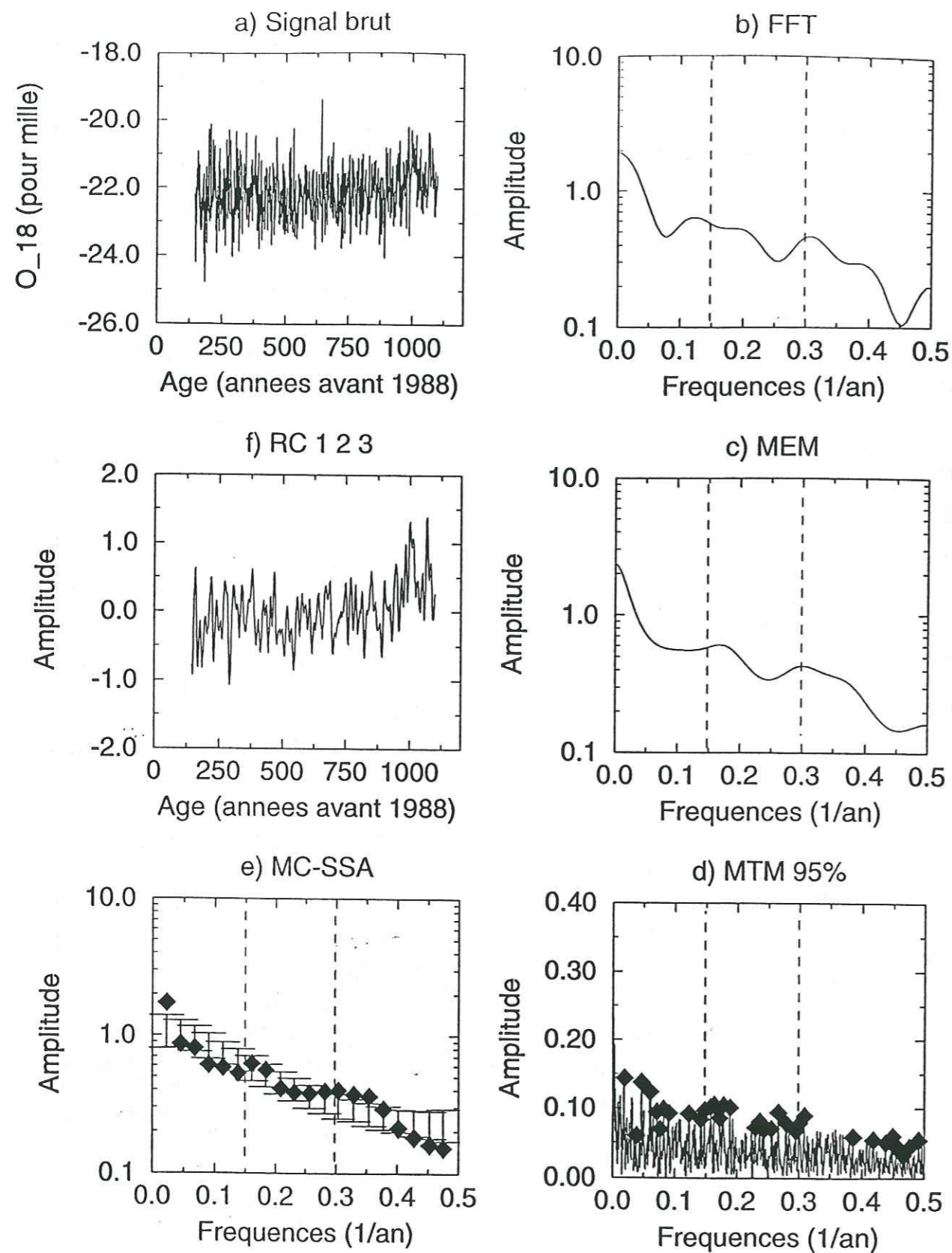


Figure 3-III-3 : Résultats des analyses spectrales de l'enregistrement en oxygène pour la période 146 -1099 ans avant 1988 ; a) Signal brut, b) FFT, c) MEM, d) MTM avec test de Fisher à 95%, e) MC-SSA (test de bruit rouge), f) reconstruction du signal initial à partir des 3 premières composantes principales de la SSA.

Enfin, l'enregistrement de l'excès en deutérium est susceptible de faire apparaître d'autres fréquences, davantage liées à la variabilité océanique de la région source. La figure 3-III-4 présente les résultats des analyses spectrales effectuées sur la série de d, toujours pour la même période couvrant les 1000 dernières années. Contrairement aux deux précédents enregistrements, les spectres classiques (FFT et MEM) apparaissent très clairement définis, avec la présence de pics bien marqués (surtout pour la FFT, qui montre des pics de période 8.5, 4.7, 3.2, 2.5 ans par ordre d'amplitude décroissante).

Une fois de plus, les fréquences mises en évidence sur cet enregistrement recourent et confirment celles qui sont déjà présentes dans les deux autres séries. Toutefois, les fréquences les plus significatives, et ce, quelle que soit la méthode considérée, sont celles concentrées entre  $0.313-0.0.287 \text{ an}^{-1}$  (2-3 ans) et proches de  $0.23 \text{ an}^{-1}$  (4 ans). Il semble donc que d soit un paramètre plus sensible aux « variations rapides » du système climatique, bien que la composante majeure de cette variable reste la variabilité multidécennale (50 ans), comme le montre la reconstruction sur la figure 3-III-4 f. Nous noterons que la période de 50 ans mise en évidence sur le spectre de MC-SSA est de loin la plus significative, et domine de façon nettement plus conséquente le spectre de d que dans le cas des deux autres spectres ( $\delta\text{D}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ). Des modes propres à l'enregistrement de d apparaissent également avec par exemple des périodicités proches de 18 et 20 ans qui n'apparaissent dans aucun des spectres des deux autres séries isotopiques. De même, certaines autres fréquences n'apparaissent pas dans cette série, comme celle correspondant à la période proche de 11 ans révélée par la MTM (figure 3-III-2 -d et 3-III-3-d).



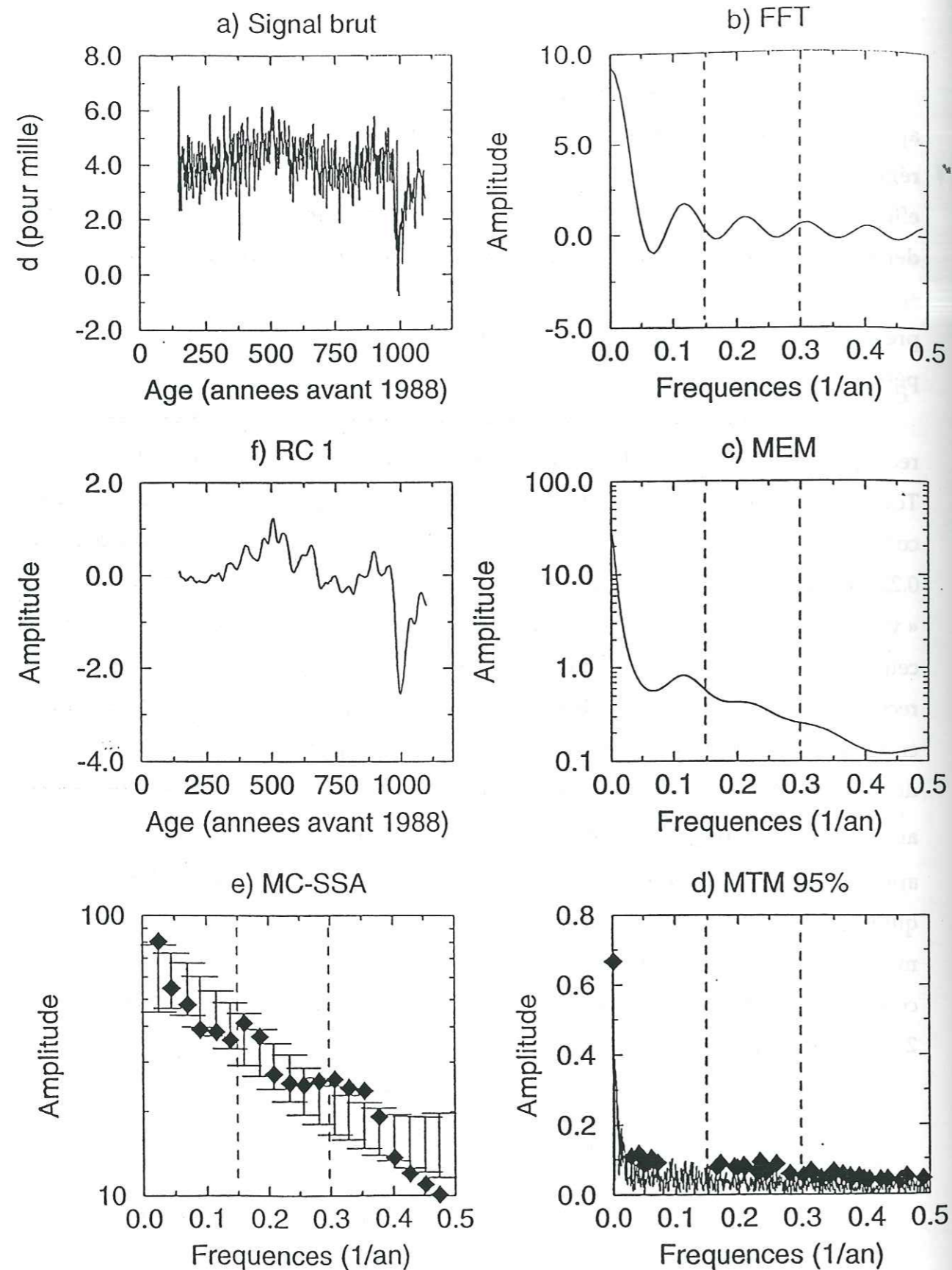


Figure 3-III-4 : Résultats des analyses spectrales de l'enregistrement d'excès en deutérium pour la période 146 -1099 ans avant 1988 ; a) Signal brut, b) FFT, c) MEM, d) MTM avec test de Fisher à 95%, e) MC-SSA (test de bruit rouge), f) reconstruction du signal initial à partir de la première composante principale de la SSA.

• Conclusions - Table récapitulative :

Nous avons résumé les périodes significatives mises en évidence dans chacune des séries que nous avons analysées précédemment dans la table 3-III-1. Pour chaque série, nous avons reporté la méthode employée et nous n'avons retenu que les périodes significatives à plus de 98% pour la MTM.

	Série $\delta D$ Périodes significatives (années)	Série $\delta^{18}O$ Périodes significatives (années)	Série d Périodes significatives (années)
FFT	6.7, <u>3.2</u>	8, 5.3, <u>3.3</u> , 2.6	8.5, 4.7, <u>3.2</u> , 2.5
MEM	6.2, <u>3.3</u>	5.9, <u>3.3</u>	8.7, 4.9
MTM	<u>53.9</u> , 21.3, 14.0, 13.0, 12.1, 11.1, 8.1, 7.1, 6.8, 5.3, 4.4, 3.9, 3.75, 3.6, <u>3.3</u> , <u>3.2</u> , 2.6, 2.4, 2.3, 2.2, 2.03	<u>52.5</u> , 21.3, 14.0, 12.1, 11.0, 8.1, 7.1, 6.8, 6.1, 5.3, 4.4, 3.9, 3.8, 3.6, <u>3.3</u> , <u>3.2</u> , 2.6, 2.4, 2.3	18, 6.1, 5.9, 5.2, 4.3, 3.8, 3.6, <u>3.2</u> , 3.1, 2.9, 2.8, 2.7, 2.6, 2.3, 2.2, 2.0
MC-SSA	<u>39.8</u> , 3.6, <u>3.3</u> , 3.0, 2.8	<u>44.2</u> , 3.6, <u>3.3</u> , 3.0, 2.8	<u>49.8</u> , 4.4, 3.9, 3.6, <u>3.3</u> , <u>3.1</u> , 2.8

Table 3-III-1 : Comparaison des différentes périodes mises en évidence par l'analyse spectrale des profils isotopiques de DSS. Seules les fréquences satisfaisant au test de Fisher à 98% ont été retenues pour la MTM.

A la vue de cette table, nous apporterons plusieurs conclusions :

- la plupart des fréquences mises en évidence par les différentes méthodes sont redondantes et cohérentes entre elles, pour toutes les séries considérées;
- pour les trois séries, les spectres sont assez similaires et mettent en exergue la présence d'oscillations multidécennales (autour de 50 et 20 ans) qui dominant le signal (en particulier dans le cas de d), et auxquelles se superpose une variabilité haute fréquence (périodes allant de 2 à 7 ans) ;
- il existe une fréquence commune à toutes les séries et toutes les méthodes dont la période s'établit autour de 3.2-3.3 ans ;
- le spectre de d montre l'existence de certaines périodes qui lui sont propres (8-9 et 18 ans).



Pour la première fois, nous avons révélé l'existence d'une variabilité rapide et cyclique (ou quasi-cyclique) dans les enregistrements isotopiques des glaces de l'Antarctique. Compte-tenu de la précision de la datation de notre forage aux profondeurs considérées ( $\pm 1$  an), nous pouvons raisonnablement croire à l'existence de ces oscillations. A ce stade, il convient toutefois de rappeler que les séries que nous avons analysées sont issues d'échantillons moyen prélevés régulièrement tous les 50 cm le long de la carotte. La méthode de rééchantillonnage que nous avons utilisé peut donc a priori conduire à l'introduction d'une variabilité haute fréquence artificielle (en particulier pour les fréquences quasi-biennales). Toutefois, plusieurs éléments confortent la validité de nos résultats et confirment l'existence des hautes fréquences : i) compte tenu de la forte accumulation de notre site, même avec un échantillonnage moyen de 50 cm, nous disposons d'au moins une valeur par an, ii) des analyses spectrales similaires menées sur les séries fines de DSS (séries saisonnières sur les 700 dernières années, i.e. moyenne annuelle, moyenne d'été et moyenne d'hivers calculées à partir des données brutes et sans procéder à aucun rééchantillonnage) révèlent l'existence d'une variabilité haute fréquence très marquée, avec en particulier des fréquences proches de 3.3 et 2 ans (*Tas Van Ommen*, communication personnelle, 1997). De plus, nous avons procédé à des analyses sur l'enregistrement en  $\delta^{18}\text{O}$ , pour les 146 dernières années (1842-1988). Pour cette période, la résolution est encore meilleure et la datation est univoque. Les résultats que nous obtenons sur cette série confirment pleinement ceux que nous venons de décrire, en particulier la présence du pic à 3.3 ans et de périodes significatives entre 2 et 3 ans (dans ce cas précis, les fréquences multidéennales disparaissent compte-tenu de la longueur de l'enregistrement étudié). De même, mais de façon moins marquée compte-tenu de la plus faible résolution temporelle, l'analyse des trois profils isotopiques pour la période 1177-1600 ans B.P. présente des résultats semblables, avec une variabilité multidéennale dominante et une superposition de signaux hautes fréquences.

Il nous reste maintenant à tenter de valider ces résultats, en cherchant les causes ou les mécanismes pouvant être responsables de ces phénomènes oscillatoires.

Nous avons vu au chapitre 2 que pour le site de DSS, les océans de l'hémisphère Sud contribuent pour 80 à 90 % aux précipitations, avec une part prépondérante pour l'océan Indien. Nous axerons donc notre étude sur les mécanismes et la variabilité climatique (à l'échelle de quelques années à quelques dizaines d'années) dans l'hémisphère Sud, et nous tenterons de faire le lien avec les résultats que nous avons obtenus pour Law Dome.

### 3-III-2) Discussion :

#### • Variabilité climatique dans l'Hémisphère Sud : le phénomène ENSO

Les études sur la variabilité climatique à court terme ont récemment pris un essor important. L'un des objectifs principaux est de parvenir à comprendre si les prémices du réchauffement climatique qui semble se dessiner depuis quelques années constituent le résultat de modifications anthropiques (notamment l'augmentation des gaz à effet de serre), ou bien si ce réchauffement s'inscrit simplement dans le cadre de la variabilité naturelle du système climatique. Dans ce contexte de nombreuses études ont été menées sur une multitude d'enregistrements. Elles ont révélé la présence d'oscillations à court terme, dont les périodes varient de quelques années à quelques dizaines d'années (*Stocker et Mysak*, (1992) ; *Pike et Kemp*, (1997), cf. paragraphe 3-II-3).

Les études plus spécifiquement dédiées à l'hémisphère Sud ont longtemps été restreintes par la faible proportion de données disponibles et leur couverture géographique aléatoire et clairsemée. Ceci est principalement lié à la prépondérance des océans dans cette zone et à l'hostilité du milieu dans les hautes latitudes. Néanmoins, le développement des stations de mesure et de nouveaux moyens (satellites, bouées, enregistrements paléoclimatiques ...) permet maintenant de se faire une idée assez précise des phénomènes qui se produisent dans cette région.

La plupart des études s'accordent à montrer qu'il existe une variabilité rapide et bien marquée pour toute la zone de l'hémisphère Sud. Deux modes apparaissent plus particulièrement prédominants, l'un montrant une variabilité haute fréquence (périodes variables de l'ordre de 2 à 7 ans) et l'autre pour lequel les périodes sont plutôt de l'ordre de 20 à 50 ou 100 ans (*Allan, et al.*, 1995 ; *Karoly, et al.*, 1996 ; *Enomoto*, 1991). L'origine de ces événements oscillatoires a été



clairement identifiée comme le résultat d'un fort couplage entre l'océan et l'atmosphère, dont la manifestation la plus évidente est constituée par ENSO. Le phénomène ENSO relève à la fois d'une composante atmosphérique (SO pour Southern Oscillation ou oscillation Sud) qui se manifeste par une anomalie des champs de pression et des vents associés (déplacement vers l'Est de la cellule de Walker), mais aussi par une forte composante océanique (El Niño) qui voit la formation d'une anomalie de température de l'océan de surface (augmentation de la température) se constituer au large des côtes du Pérou et se propager ensuite vers l'ensemble de la zone pacifique équatoriale (Peixoto et Oort, 1992 ; Philander, 1983). ENSO est unanimement reconnu comme une oscillation interne du système climatique (couplage atmosphère-océan voire même influence du système calotte antarctique-glace de mer) qui gouverne l'essentiel des mécanismes climatiques dans l'hémisphère Sud, mais dont l'influence se manifeste également dans l'hémisphère Nord (Gloersen, 1995 ; Pike et Kemp, 1997). Le phénomène apparaît donc majeur et ne se limite pas à une zone géographique bien localisée.

Si nous nous intéressons maintenant plus en détail au caractère oscillatoire de ce phénomène, il apparaît difficile de définir précisément sa ou ses fréquences caractéristiques. ENSO apparaît plus comme un événement récurrent de façon quasi-périodique que comme un signal purement périodique. Pour la période 1900-1983, Allan, et al., (1995) montrent à partir d'analyses des températures de surface et de pression moyenne au niveau de la mer d'une part, et du champ de vent d'autre part, qu'il existe deux modes de variation associés à la variabilité climatique dans la zone de l'océan Indien (plus particulièrement la circulation atmosphérique). Le premier mode possède des périodicités très courtes variant de 1.5 à 7.3 ans et le second se caractérise par une variabilité à plus long terme (période proche de 21 ans) qui reflète des changements plus conséquents de la circulation. Ces variations apparaissent naturellement associées au phénomène ENSO. Dans une étude similaire, Karoly, et al., (1996) confirment les résultats précédents à partir des données de pression atmosphérique issues de l'ensemble de l'hémisphère Sud, à l'aide d'une analyse en composantes principales pour la période 1901-1986.

D'autres indices de la présence de ces deux modes de variation de ENSO peuvent également se retrouver ; par exemple en étudiant l'indice de SOI

(Southern Oscillation Index), indice mensuel qui révèle les anomalies de pression entre Darwin et Tahiti et qui est classiquement associé aux événements ENSO. L'analyse spectrale de ce signal exhibe des périodes de 2.2 et 4.2 ans pour une période d'analyse de 50 ans (Ghil et Yiou, 1996).

D'autre part, une analyse similaire effectuée sur une reconstruction à long terme des événements El Niño entre l'an 622 et 1982, à partir de moyennes glissantes sur 19 ans (i.e. dont la variabilité rapide a été éliminée) montre la présence de cycles dont les périodes valent de l'ordre de 90, 50, 24 et 22 ans (Anderson, 1992).

- Possible lien entre ENSO et l'enregistrement de DSS

La présence de deux modes distincts dans les résultats du forage de DSS et dans le phénomène ENSO, tout comme la coïncidence très marquée des périodicités associées, nous suggèrent un lien entre les deux phénomènes. En particulier, la présence des oscillations quasi-biennales et quasi-quadriennales, tout comme celle d'oscillations multidécennales de périodicité proche de 20 et 50 ans dans les analyses spectrales de DSS nous confortent dans cette idée.

Afin de mieux valider encore notre hypothèse, nous avons cherché s'il existait d'autres indices d'un éventuel lien entre le phénomène ENSO et le continent Antarctique.

La manifestation du phénomène ENSO en Antarctique a déjà été suggérée à diverses reprises et sous diverses formes. Ainsi, les enregistrements de MSA (MethaneSulfonic Acid ou acide méthane sulfonique) de Pôle Sud montrent la présence de pics significatifs qui semblent corrélés avec les ENSO majeurs au cours des 60 dernières années (Legrand et Feniet-Saigne, 1991). Des études portant sur l'étendue de la glace de mer ont montré que l'utilisation d'une technique d'analyse harmonique à fenêtres multiples pour s'affranchir du signal saisonnier permettait de mettre en évidence des oscillations quasi-biennales et quasi-quadriennales dans ce signal, en bon accord avec les variations de ENSO (Gloersen, 1995). Deux autres études (Enomoto, 1991 ; Smith et Stearns, 1993) nous semblent plus particulièrement probantes dans notre cas, car elles incluent toutes les deux des données météorologiques de sites proches de DSS, dans la terre de Wilkes. Dans son étude, Enomoto, (1991) montre qu'il existe une corrélation entre la pression au niveau de la mer dans les moyennes latitudes



(40°- 50° S) et l'accumulation en Antarctique de l'Est. Plus particulièrement, le site S-2 (le plus proche de DSS) montre une corrélation positive entre l'accumulation locale et les variations de pression au niveau de la mer sur une large zone de l'océan pacifique (figure 3-III-5-c). Cette corrélation s'accompagne d'une migration vers le Sud de la haute pression subtropicale centrée au Sud Ouest de l'Australie. Ces conclusions restent valables dans le cas de Dôme C, qui constitue un second site « proche » de DSS (figure 3-III-5-b).

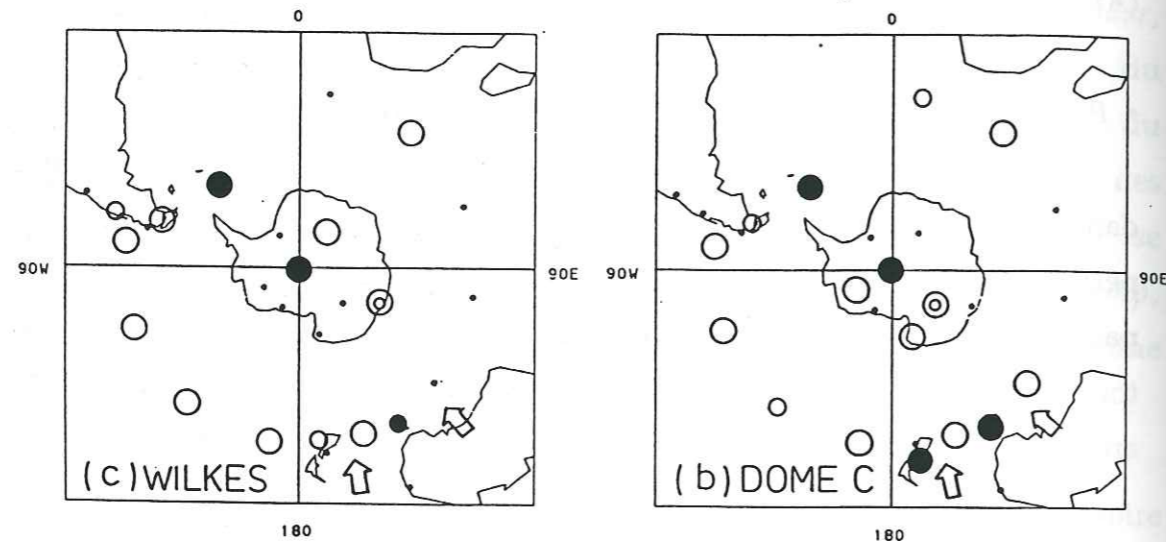


Figure 3-III-5 : Distribution des coefficients de corrélation. Le cercle double désigne le point de référence (ici S-2, (c) et Dôme C, (b)). Les corrélations positives avec les autres sites sont marquées par un cercle vide, et les corrélations négatives par un cercle plein. La taille des cercles reflète le niveau de confiance de la corrélation (respectivement 1%, 5% pour les gros et moyens cercles). Les points indiquent que la corrélation n'est pas significative.

Enfin, *Smith et Stearns*, (1993) ont établi une série de corrélations entre l'indice de SOI et les enregistrements de température et de pression issus des relevés météorologiques des stations Antarctiques. Il montre ainsi qu'il existe une corrélation significative à plus de 99.9 % entre la pression à Casey et l'indice de SOI, ce dernier précédant le signal de pression de près de 12 mois. Ces résultats sont de plus confirmés par la figure 3-III-6 issue de l'étude de *McGlone, et al.*, (1992).

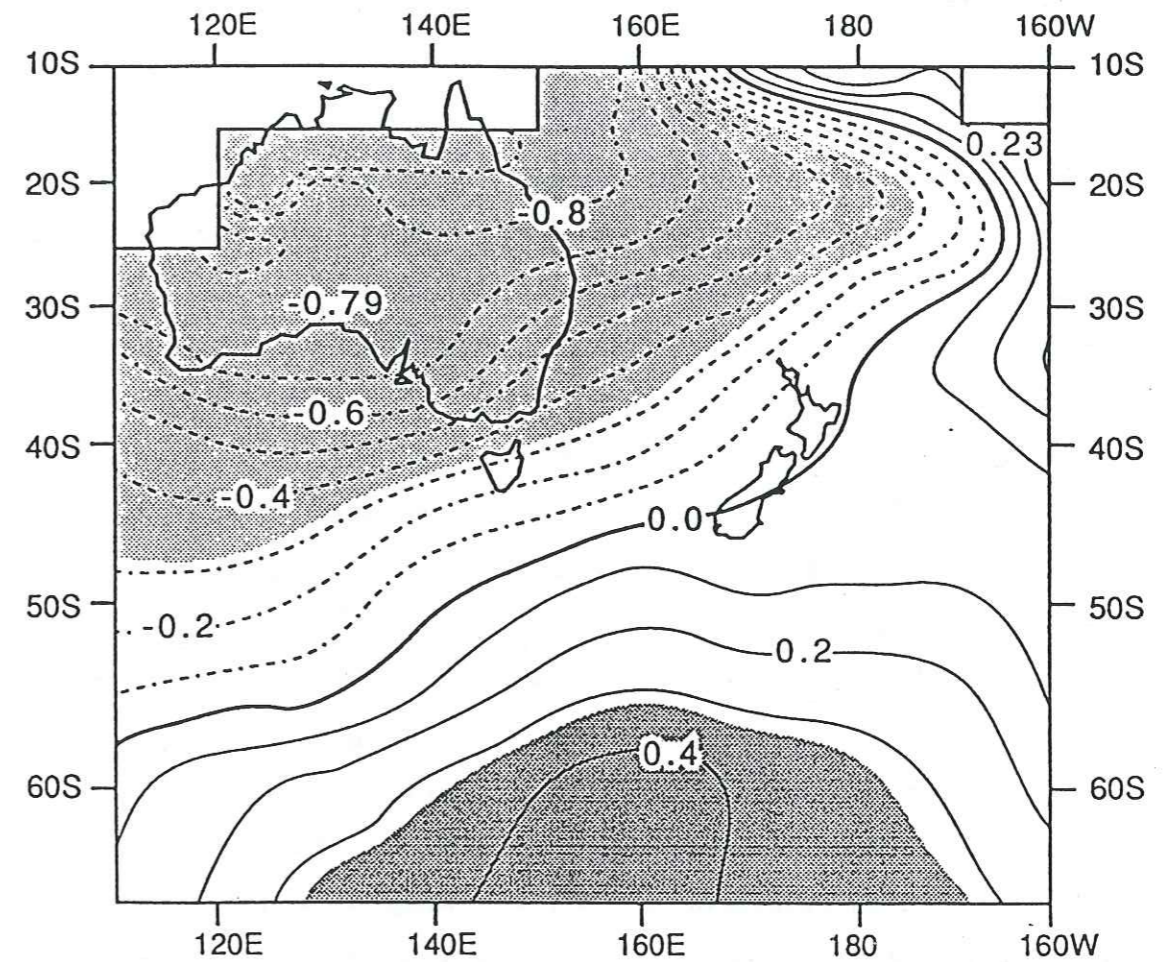


Figure 3-III-6 : Coefficients de corrélation entre la pression moyenne au niveau de la mer et la moyenne contemporaine (Tahiti moins Darwin) du SOI pour la période septembre-novembre 1957-1984 et pour la zone sud de l'Australie. D'après *McGlone et al.*, (1992).

Cette étude montre également l'existence d'une corrélation significative sur la zone de l'océan austral concernée. Par ailleurs, dans la suite de leur article, *Smith et Stearns*, (1993) montrent que l'Antarctique de l'Est et plus particulièrement la terre de Wilkes constituent des zones privilégiées pour les vents catabatiques issus de la calotte polaire. Les fluctuations dans les champs de pression et de température associées aux années précédant et succédant aux événements majeurs d'ENSO que ces auteurs mettent en évidence,



semblent en mesure de modifier la structure verticale de l'atmosphère et par là même de bloquer ou de favoriser l'écoulement de ces vents vers le Sud de l'Australie. Dans ce cadre, les auteurs suggèrent que le continent Antarctique contribuerait alors directement à la modulation (amplitude) voire à l'initiation du phénomène ENSO.

• *Autres éléments pouvant contribuer à la variabilité de l'Hémisphère Sud :*

Deux autres éléments peuvent également contribuer à la variabilité climatique de l'hémisphère Sud : la circulation dans l'océan Austral (en particulier la zone de convergence circumpolaire) et l'onde Antarctique circumpolaire (ACW, Antarctic Circumpolar Wave). Dans les deux cas, il existe une liaison directe entre ces phénomènes et ENSO (White et Peterson, 1996 ; Fletcher, et al., 1982), même si une étude plus récente de l'ACW semble montrer que ENSO ne serait pas responsable de plus de 30 % de la variabilité rencontrée pour l'ACW (Christoph, et al., 1997).

L'ACW est caractérisée par des anomalies des variables météorologiques (vent, pression, température de surface de l'océan entre autres), qui sont propagées d'Ouest en Est tout autour du continent Antarctique par le courant circumpolaire et avec une période de l'ordre de 8-10 ans, voire 12-16 ans. Localement, une périodicité de 4-5 ans apparaît également associée à ce phénomène (White et Peterson, 1996 ; Christoph, et al., 1997). Ces fréquences ne sont pas sans rappeler certaines des fréquences mises en évidence dans notre étude sur DSS, en particulier la période de huit ans. Concrètement, le déplacement de cette onde circumpolaire autour du continent résulte en une modification de la disposition des zones de hautes (anticyclones) et de basses pression (dépression) dans les zones adjacentes au courant circumpolaire. La région située au Sud Ouest de l'Australie, que nous avons déjà identifiée comme un point sensible dans le paragraphe précédent apparaît une fois de plus comme une zone déterminante. Le caractère côtier du site et l'influence importante de l'océan circumpolaire au niveau des précipitations qui y tombent (cf. chapitre 2) indiquent que l'ACW est un sans aucun doute un élément majeur à l'explication de la variabilité rencontrée à DSS.

Finalement, il nous apparaît important de mentionner le rôle joué par la circulation océanique. Deux composantes de cette circulation semblent plus spécifiquement concernées : la circulation de l'océan austral qui contrôle une part importante des échanges de chaleur entre les eaux froides antarctiques et les eaux plus chaudes des océans adjacents (Fletcher, et al., 1982), et le courant des Aiguilles qui semble répondre indirectement au phénomène ENSO (Allan, et al., 1995). Ces deux composantes sont représentées sur la figure 3-III-7.

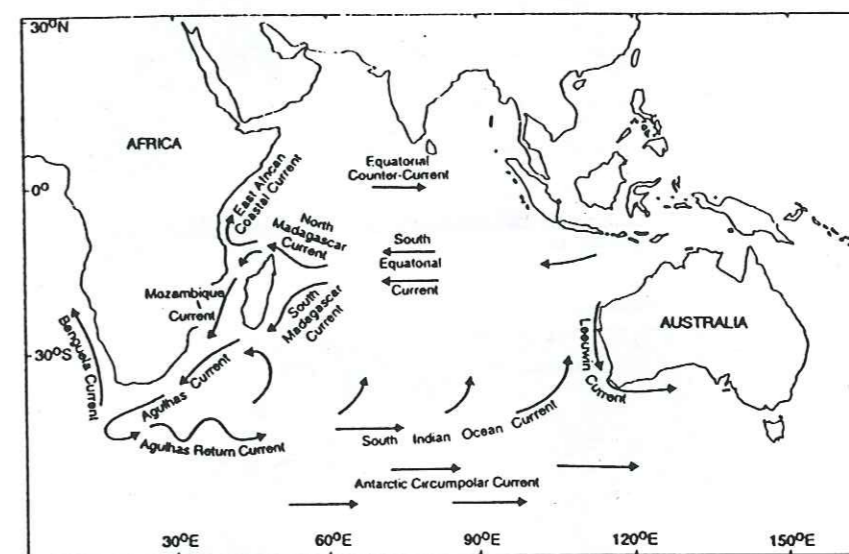


Figure 3-III-7 : Schéma des courants océaniques moyens annuels pour l'océan Indien (d'après Allan, et al., 1995).

Le courant des Aiguilles semble plus particulièrement important pour le site de DSS car un changement dans le régime de ce courant (lié lui-même indirectement à une modification de ENSO) se manifeste par une modification de la température de surface de l'océan Indien particulièrement marquée entre 30 et 50°S, ainsi que par une modification ponctuelle dans l'océan côtier entre 100 et 120° Est, zone dans laquelle se localise DSS (figure 3-III-8). Ces résultats sont issus d'un modèle de circulation générale de l'océan.

Suivant ce raisonnement, nous pouvons alors proposer une hypothèse pour l'événement rapide vers 1000 B.P. que nous avons mis en évidence dans le profil d'excès en deutérium. En effet, nous pouvons supposer qu'une modification importante et rapide du courant des Aiguilles ait pu modifier de manière significative la température de l'océan Indien à cette époque et puisse être en partie responsable du signal que nous avons obtenu. L'influence très



localisée de ce courant pourrait expliquer le fait que cet « accident » ne soit pas présent dans d'autres enregistrements paléoclimatiques.

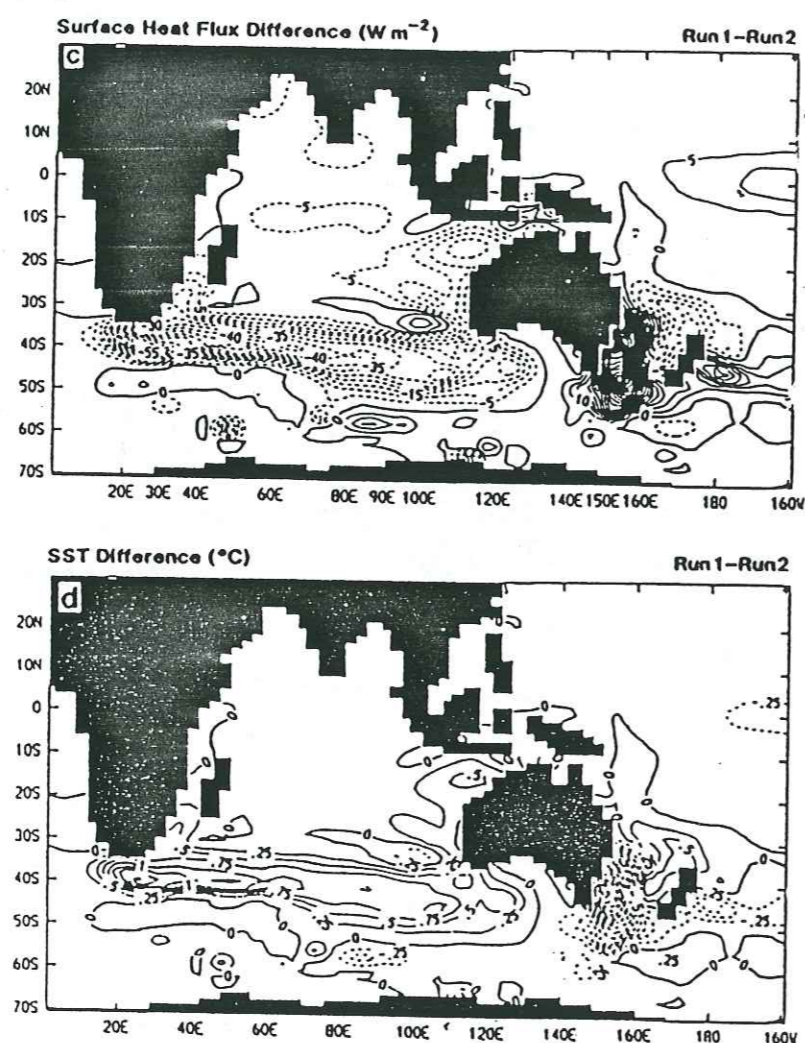


Figure 3-III-8 : Résultats des simulations obtenues avec un modèle de circulation générale de l'océan par Hirst et Godfrey (1993) pour la zone de l'océan Indien. La figure montre les anomalies de SST et de flux de chaleur obtenues lors de l'ouverture ou de la fermeture de la zone de passage Indonésienne (lien avec le Pacifique, i.e. ENSO). Nous noterons les anomalies sur la côte Antarctique, entre 100 et 120°E qui correspondent à la localisation de DSS. Adaptée de Allan et al., (1995).

Par ailleurs, Anderson, (1992) montre que la période 900-1000 ans constitue une période critique pour les événements El Niño, puisque qu'il s'agit d'une

période de transition entre deux régimes. L'un précédant cette période est caractérisé par un maximum absolu de récurrence du phénomène. L'autre suivant cette période, est caractérisé par un minimum absolu (cf. figure 3-III-9).

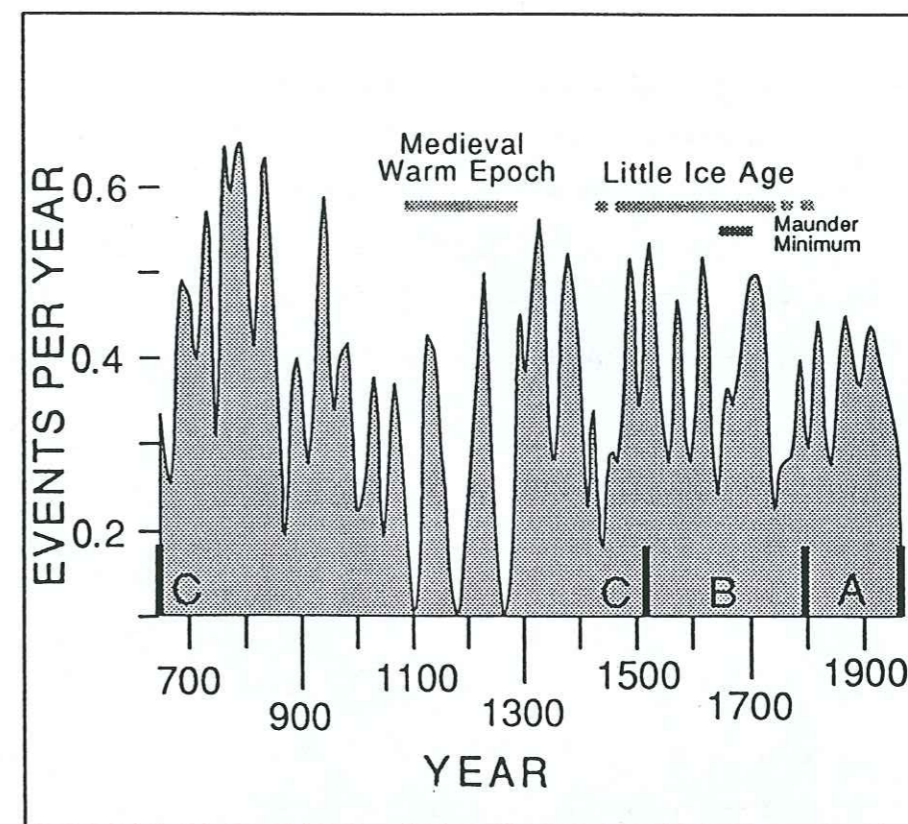


Figure 3-III-9 : Série temporelle de récurrence des événements El Niño depuis l'an 622. Cette reconstitution a été composée à partir des données de Quinn, et al., (1987) ; Quinn, (1992). D'après Anderson, (1992).

3-III-3) Conclusion :

L'analyse spectrale des enregistrements isotopiques de DSS a permis de mettre en évidence la présence de deux modes oscillatoires distincts. Un premier mode est constitué d'oscillations hautes fréquences dont les périodes forment un quasi-continuum entre 2 et 7-8 ans. Le second mode est caractérisé par une variabilité multidécennale (périodes proches de 21 et 50 ans), et est le mode dominant. La récurrence et la redondance de ces fréquences dans chacune des méthodes d'analyse spectrale que nous avons utilisées leur confèrent une fiabilité certaine. De plus, nous avons montré au travers de notre discussion qu'un



certain nombre de mécanismes s'accordent à suggérer l'existence de phénomènes oscillatoires similaires dans l'hémisphère Sud, au premier desquels figure ENSO et l'ACW.

Plusieurs éléments plaident en faveur d'une relation étroite entre le site de DSS et la variabilité du système climatique de l'hémisphère Sud :

- l'existence de deux modes oscillatoires de fréquence similaire ;
- la situation géographique de notre site qui apparaît être aux confins d'une zone particulièrement sensible (zone de convergence du courant des Aiguilles, connexion avec les hautes pressions du Sud de l'Australie, influence de la circulation circumpolaire, zone d'écoulement des vents catabatiques);
- l'existence de corrélations significatives entre les anomalies de pression à Casey (et plus généralement sur l'Antarctique de l'Est) et l'indice de SOI.

Il est vraisemblable que les fluctuations climatiques révélées par l'analyse spectrale des enregistrements isotopiques de DSS ne soient pas représentatives d'un unique phénomène mais plutôt d'une combinaison de plusieurs d'entre eux, au premier rang desquels figurent l'ACW et ENSO. Toutefois, compte-tenu de la complexité du système climatique dans cette région, il convient d'être prudent avant d'affirmer l'existence d'un lien direct entre les enregistrements isotopiques du site de DSS et les phénomènes précédemment mentionnés. En particulier, tant que nous ne disposerons pas d'un mécanisme clairement établi qui vienne supporter les résultats des seules analyses spectrales, nous ne pourrons que suggérer l'existence d'un tel lien.

Dans l'avenir, il serait intéressant de chercher à corréler le signal isotopique avec des indicateurs de l'ENSO ou de l'ACW, tel que le SOI par exemple, en utilisant des techniques statistiques appropriées (analyse spectrale temporelle pour tenir compte des effets de déphasage) afin de voir si une telle corrélation peut être mise en évidence. Dans le cas où les résultats seraient positifs, l'utilisation du forage de DSS comme un indicateur pour la reconstruction de ces événements sur le long terme pourrait alors être éventuellement envisagée.



## CHAPITRE 4 :

### **VARIATIONS DE LA TENEUR EN AIR A DSS POUR L'HOLOCÈNE ET LA DERNIERE DEGLACIATION**

Les informations climatiques délivrées par les glaces polaires ne se limitent pas uniquement aux enregistrements isotopiques ; en particulier ces glaces sont les uniques archives atmosphériques dont nous disposons. En effet, au cours de son processus de formation, la glace emprisonne des petites bulles d'air qui sont autant de témoignages sur l'état de l'atmosphère au moment de la fermeture des pores (cf. 4-I-1). En analysant l'air contenu dans ces bulles, nous pouvons accéder directement à la composition de l'atmosphère, et ainsi reconstituer l'évolution des concentrations des composés gazeux atmosphériques qui jouent un rôle au niveau des mécanismes du climat. C'est notamment le cas de gaz à effet de serre tels que le méthane, le gaz carbonique ou le  $N_2O$ . Leur concentration, en constante augmentation depuis la révolution industrielle, a atteint des niveaux records, dont une large part peut être directement attribuée aux émissions liées au développement des activités humaines (industrie, agriculture intensive et combustion extrême des énergies fossiles). L'impact d'une telle augmentation (80 ppbv de  $CO_2$  en 200 ans) est susceptible de modifier l'évolution future du climat. Les études menées sur les glaces polaires contribuent à la compréhension des mécanismes mis en jeu et ont permis de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre la concentration de ces gaz et les grands changements climatiques (Barnola, et al., 1987 ; Raynaud, et al., 1993 ; Chappellaz, 1990 ; Barnola, et al., 1991).



La composition de l'atmosphère n'est pas la seule information que nous pouvons dériver de l'analyse des bulles d'air de la glace : ces dernières nous permettent aussi de recouvrer des indications sur la pression atmosphérique, et par conséquent, l'altitude qui régnait sur le site de formation de la glace *via* la mesure d'un autre paramètre : la teneur en air, V (Raynaud et Lebel, 1979 ; Herron et Langway, 1987 ; Raynaud, et al., 1997). Néanmoins, des études récentes ont montré que d'autres paramètres glaciologiques et météorologiques semblent également jouer un rôle important au niveau des fluctuations de V (Raynaud, et al., 1997 ; Martinerie, et al., 1994) et compliquer sensiblement l'interprétation de ces enregistrements.

Ce chapitre sera consacré à l'étude des variations du volume total de gaz piégé dans la glace, au cours de l'Holocène et de la dernière déglaciation, sur le site de DSS.

Les intérêts d'une telle étude pour notre site sont multiples. Tout d'abord, la teneur en air peut fournir une indication utile à l'interprétation du profil isotopique de DSS. En effet, pour pouvoir déconvoluer le signal isotopique et ne garder que l'information climatique qui nous intéresse, il est nécessaire de tenir compte des éventuelles variations d'altitude du site qui vont aussi influencer la température en surface et donc la teneur isotopique de la précipitation (Raynaud, 1977). Par ailleurs la situation géographique du Law-Dome lui confère des particularités originales pour ce type d'étude ; il s'agit d'un petit dôme situé dans une région côtière (non loin de la zone d'ablation), et qui de plus, est indépendant de la calotte principale antarctique. Néanmoins, des changements climatiques importants tel celui qui s'est produit lors du dernier épisode glaciaire peuvent modifier notablement le régime des précipitations, ce qui va se répercuter sur l'accumulation des calottes et par voie de conséquence sur leur écoulement et leur structure. Il est donc possible que le Law-Dome ait été absorbé par la calotte principale antarctique et si tel est le cas il pourrait avoir subi des variations marquées d'altitude. L'étude des variations de V peut donc nous apporter des éléments de réponse.

Enfin, ce site est privilégié pour l'étude des variations saisonnières de la teneur en air, de par son fort taux d'accumulation qui autorise une bonne résolution temporelle pour la période récente de l'Holocène.

Après quelques rappels, nous exposerons la méthode expérimentale et nous discuterons la qualité et la précision des mesures obtenues. Ensuite, nous rappellerons les principes de la méthode qui permet de reconstruire les variations d'altitude du site d'origine de la glace à partir des mesures de V, et nous en discuterons la validité et les limites d'application. Dans une dernière partie, nous appliquerons cette méthode aux résultats obtenus pour DSS et nous les interpréterons. Nous distinguerons les variations à court terme mises en évidence sur la partie Holocène de l'enregistrement, la dernière transition glaciaire-interglaciaire et l'étude menée sur la glace basale.

## 4-I GENERALITES - DEFINITIONS :

### 4-I-1) Processus de densification de la neige :

Pour comprendre les mécanismes de piégeage de l'air, il est nécessaire de rappeler les processus de formation de la glace.

Nous pouvons distinguer trois zones qui sont délimitées par leur densité et qui obéissent à des mécanismes différents : la zone de neige, puis le névé et enfin la glace.

Au cours d'un premier stade, les cristaux de neige vont progressivement s'arrondir pour former des grains. Sous l'effet de leur propre poids, ces grains vont se compacter jusqu'à une densité d'environ  $0.55 \text{ g.cm}^{-3}$ . A ce niveau, le processus de densification devient plus lent et se réalise par frittage. La surface de contact entre les grains augmente et il y a formation de ponts de glace. Lorsque la densité atteint une valeur de l'ordre de  $0.80 \text{ g.cm}^{-3}$ , l'air atmosphérique qui jusqu'à présent pouvait circuler librement depuis la surface, se retrouve progressivement piégé et isolé dans des petites cavités que nous appelons pores. C'est le phénomène de fermeture, plus connu sous sa dénomination anglaise de « close-off ». Nous atteignons alors la transition névé-glace et les cavités se rétrécissent progressivement et prennent une forme plus sphérique. Les bulles d'air ainsi formées sont donc maintenant complètement isolées du reste de l'atmosphère. Lorsque la densité devient supérieure à  $0.83 \text{ g.cm}^{-3}$ , l'effet du poids de la colonne de neige et de glace compresse les bulles et leur pression tend à s'équilibrer avec la pression de la glace. Il peut arriver que les bulles finissent par



disparaître totalement et forment des clathrates (passage de l'air dans le réseau cristallin de la glace).

La figure 4-I-1 résume ce phénomène de densification.

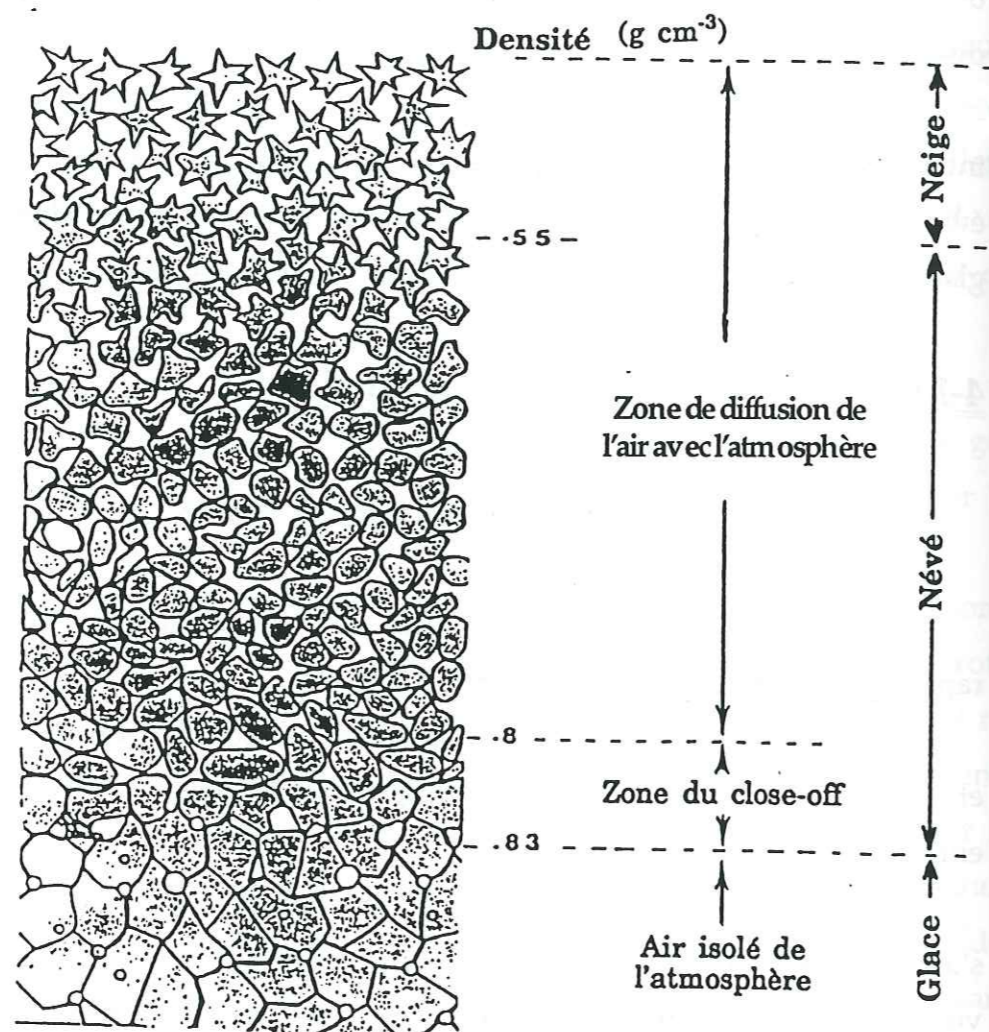


Figure 4-I-1 : Processus de densification : transformation progressive de la neige en glace.

La profondeur et la durée du close-off sont fonction des caractéristiques de chaque forage et en particulier de la température et de l'accumulation propre au site d'étude (de l'ordre de la centaine de mètres et de quelques dizaines à quelques milliers d'années). Ces deux éléments jouent un rôle primordial dans l'évaluation de l'âge de l'air par rapport à celui de la glace. Pour DSS, la profondeur du close-off est de 66 m et sa durée de 21 ans (Etheridge, et al., 1996).

#### 4-I-2) Définition :

L'application de la loi des gaz parfaits à une unique bulle d'air, dans les conditions Standards de Température et de Pression (STP) conduit à la formule suivante pour la teneur en air ( $v$ ) de cette bulle :

$$v = v_c \frac{P_c}{t_c} \frac{T_0}{P_0} \quad (1)$$

où  $v_c$  désigne le volume du pore au close off,  $t_c$  et  $p_c$  la température et la pression de la bulle au moment du close off, et  $P_0$  et  $T_0$  les conditions standards de température et de pression (1013 mbar et 273 °K respectivement).

Raynaud, (1976) et Martinerie, et al., (1992) ont montré que compte-tenu de la faible variabilité de la température et de la pression pendant toute la durée du close-off, la relation (1) peut se généraliser à un ensemble de bulles. Nous définirons donc la teneur en air ( $V$ ), ramenée à 1 g de glace (STP) de la façon suivante :

$$V = V_c \frac{P_c}{T_c} \frac{T_0}{P_0} \quad (2)$$

avec  $V_c$  volume total des pores au close-off ;  $T_c$  température in situ au moment du close off et  $P_c$  pression in situ au moment du close off.

La teneur en air dépend donc directement des conditions climatiques qui règnent sur le site d'étude, et en particulier de la pression atmosphérique  $P_c$ , de la température  $T_c$  et de la porosité au close-off  $V_c$ .  $P_c$  étant liée à l'altitude par la loi hydrostatique, la teneur en air est donc apparue comme un outil privilégié pour l'étude des fluctuations d'altitude des calottes polaires. Cette interprétation classique suppose que  $V_c$  varie peu, et que ce paramètre, de même que  $T_c$  peut être décrit à partir d'autres variables connues. Néanmoins, de nouvelles études effectuées sur le forage de Vostok (Martinerie, et al., 1994), et plus récemment encore à GRIP (Raynaud, et al., 1997), montrent de façon évidente que l'interprétation de  $V$  est plus complexe, et qu'une part importante de ces variations est liée à des variations de la porosité,  $V_c$ . Martinerie, et al., (1994) ont



ainsi pu mettre en évidence une corrélation entre l'intensité du vent et les fluctuations de  $V_c$ . L'évaluation de  $T_c$ , bien que dans une moindre mesure, peut également influencer sur l'interprétation du signal de teneur en air. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au paragraphe 4-III.

## 4-II MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET QUALITÉ DES MESURES :

### 4-II-1) Méthodes de mesure de la teneur en air :

Différentes techniques sont utilisées pour la mesure de la teneur en air ; nous allons décrire brièvement leur principe et leur précision.

La plus ancienne consiste à extraire le gaz par fusion de la glace sous un liquide et à mesurer le volume d'air ainsi recueilli dans une burette. Les principales sources d'erreurs de cette méthode viennent de la difficulté à évaluer la quantité d'air dissoute dans le fluide utilisé. Selon le choix du fluide et la taille de l'échantillon, la précision obtenue varie de 3.5-4 % (reproductibilité de  $\pm 0.5$  %) (Martinerie, et al., 1994) à 4-5 % (Kameda, et al., 1990).

La plupart des autres méthodes utilisées font appel à la technique dite de « fusion-regel ». La méthodologie est la suivante : dans un premier temps, l'air atmosphérique introduit dans l'enceinte en même temps que l'échantillon est pompé, et le vide résiduel avant la fusion est de l'ordre de quelques  $10^{-3}$  mbar. Ensuite, l'échantillon est fondu (le mode de fusion utilisé est variable selon la méthode expérimentale, mais la plupart du temps il consiste à plonger la cellule contenant l'échantillon dans de l'eau chaude). Lorsque la fusion est complète, le regel est effectué, soit à l'aide d'un frigatron (appareil constitué d'éléments à effet Peltier), soit en plongeant le fond de la cellule dans un bain d'alcool porté à une température de l'ordre de  $-30^\circ\text{C}$ . Cette phase de regel permet de libérer en partie l'air qui a pu se dissoudre dans l'eau lors de la fusion. Elle est d'autant plus efficace, que le regel s'effectue lentement, en commençant par la base de la cellule (Bernier, et al., 1975). Lorsque l'opération de fusion-regel est terminée, la quasi totalité de l'air contenu initialement dans l'échantillon de glace est libéré. Typiquement, la méthode que nous avons utilisée (méthode barométrique cf. 4-II-2) conduit à un rendement de 98.5 % pour un seul cycle de fusion-regel,

avec un bain à alcool à  $-30^\circ\text{C}$ , pour des échantillons de 25 à 35 g introduits dans une cellule de  $145\text{ cm}^3$ , et pour une durée moyenne de regel de l'ordre de 40 minutes.

La mesure proprement dite peut être effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse. Pour ce faire, le gaz est détendu vers une colonne chromatographique qui sépare ses divers composants sous forme de pics de concentration associés à chaque espèce. En mesurant les pics des constituants majeurs de l'air, nous pouvons en déduire la teneur en air. Cette méthode est un sous-produit de la mesure de la concentration en méthane et peut donc être effectuée en même temps, sur un échantillon unique (Chappellaz, 1990). Par contre la précision absolue de la mesure n'est guère meilleure que 5 %. Cette relative imprécision est liée au fait que la température dans l'enceinte porte échantillon n'est pas contrainte, ni mesurée. Nous n'avons donc pas ici une estimation absolue de  $V$ .

La méthode classiquement utilisée au LGGE pour la mesure de  $V$  est la méthode volumétrique. Cette dernière a été mise au point et décrite par Raynaud, (1977) et Lebel, (1978), puis recalibrée et réutilisée par Martinerie, (1990). Nous pouvons résumer cette méthode de la façon suivante : après le processus de fusion-regel, l'air contenu dans la cellule est séché dans des pièges à anhydride phosphorique granulé disposés dans une ligne à vide, puis est récupéré dans une burette à l'aide d'une pompe Toepler. Le volume d'air recueilli dans la burette est mesuré précisément, ainsi que la température et la pression dans la pièce. Cette méthode est fiable et permet d'obtenir une mesure absolue de la teneur en air à  $\pm 1.5$  % (Martinerie, 1990).

Bien que très satisfaisant du point de vue de la précision des mesures, ce mode opératoire présente de nombreux désavantages au nombre desquels nous pouvons citer l'utilisation de produits dangereux (mercure, anhydride phosphorique), le temps nécessaire à une unique mesure et les difficultés pour mettre en oeuvre une telle expérience sur le terrain, le cas échéant.

Aussi, une nouvelle méthode a été développée au LGGE, dont les objectifs sont de permettre une mesure simple et précise de la teneur en air des échantillons de glace (Lipenkov, et al., 1995). Le principe retenu est celui d'une mesure de pression à l'aide d'un barocel de précision (méthode barométrique).

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre est issu de cette méthode, excepté quelques analyses réalisées par chromatographie gazeuse.



Avant de procéder à nos mesures, nous avons repris et approfondi quelques tests expérimentaux, afin de valider définitivement la nouvelle méthode récemment mise au point. Ceci nous a également permis d'évaluer plus précisément les différents paramètres qui entrent en jeu lors du calcul final de V.

#### 4-II-2) La méthode barométrique :

Dans ce paragraphe nous présentons la technique utilisée qui est décrite en détail par Lipenkov, et al., (1995), puis nous mettrons l'accent sur les processus de calibration et le travail qui a été effectué pour déterminer avec précision les valeurs des paramètres nécessaires au calcul final de V.

##### • Principe de la méthode :

Avec cette technique, la teneur en air d'un échantillon est déduite d'une mesure précise de pression dans des conditions de température fixées. Cette pression est déterminée à l'aide d'un barocel de précision (type 590, Datametrics). Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 4-II-1.

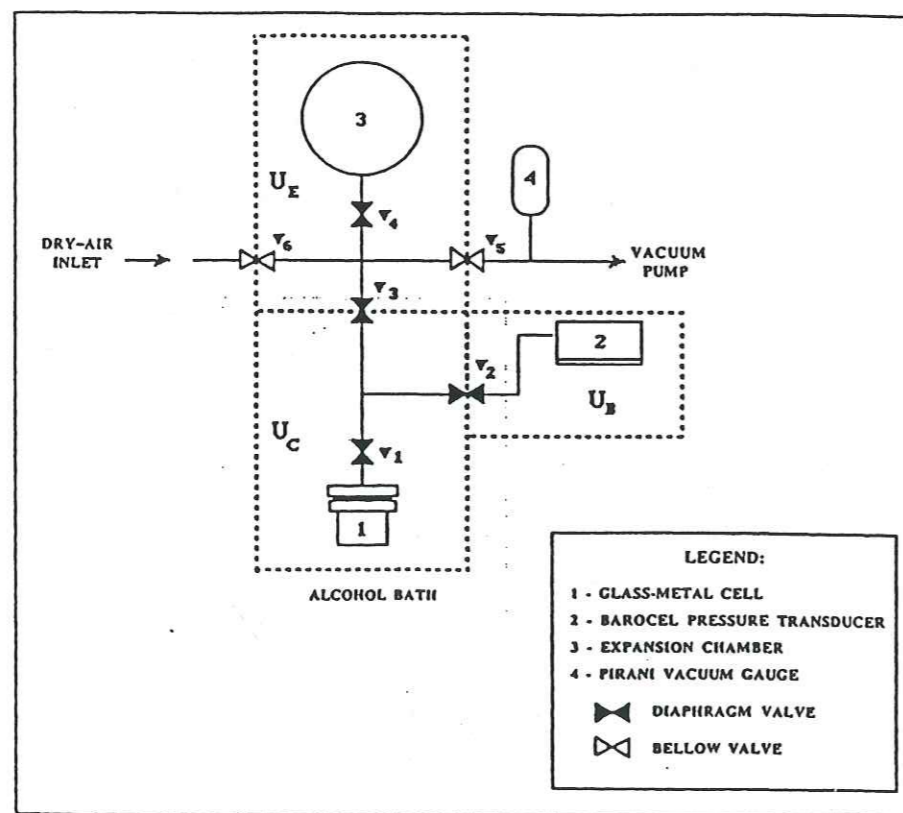


Figure 4-II-1 : Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de V (d'après Lipenkov et al., 1995)

Lorsque la fusion-regel a eu lieu, l'ouverture de la vanne V1 permet de libérer l'air enfermé dans la cellule vers le barocel (vanne V3 fermée) et la partie de la ligne associée. Nous pouvons alors effectuer la mesure de pression.

En appliquant de nouveau la loi des gaz parfaits, nous déduisons la teneur en air (STP) ramenée à 1 g d'échantillon de la formule suivante :

$$V = \frac{UPT_0}{MTP_0} \quad (3)$$

V = teneur en air de l'échantillon (cm<sup>3</sup>/g);

U = volume occupé par l'air échantillon (cm<sup>3</sup>);

P = pression de l'air sec (mbar);

T = température de l'ensemble ligne et cellule (fixée, °K);

M = masse de l'échantillon de glace après fusion-regel (g);

P<sub>0</sub> = 1013 mbar (pression standard);

T<sub>0</sub> = 273 K (température standard).

Nous avons donc trois paramètres à déterminer pour pouvoir calculer V à partir de la pression lue au barocel : U, T, et M. Il est également à noter que la pression P<sub>mes</sub>, lue sur le barocel ne correspond pas à la pression d'air sec P de la formule (3), mais à la pression du mélange air sec plus vapeur d'eau provenant de la fusion.

Si nous considérons l'air présent dans la cellule comme un mélange unique de deux gaz parfaits (air et vapeur d'eau), alors la formule (3) est applicable et nous pouvons exprimer P de la façon suivante :

$$P = P_{mes} - P_{H_2O} \quad (4)$$

où P<sub>mes</sub> est la pression lue ou mesurée au barocel (en mbar) et P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T (en mbar).

Nous avons donc un paramètre supplémentaire à déterminer, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> qu'il faudra prendre en compte pour le calcul de V.



• Détermination expérimentale des paramètres nécessaires au calcul de V :

Parmi nos quatre inconnues, la température est fixée, et des tests expérimentaux très simples permettent de déterminer M et  $P_{H_2O}$ . L'évaluation du volume U, nécessite de recourir à une procédure de calibration plus complexe que nous exposerons ensuite.

La température T est fixée égale à  $-30^{\circ}\text{C}$ . Plusieurs raisons ont motivé ce choix. Tout d'abord d'un point de vue expérimental, il est aisé d'obtenir une telle température à l'aide d'un cryostat plongé dans un bain d'alcool (solution que nous utilisons ici). Ensuite, la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température est très faible (0.3802 mbar), et ne risque donc pas de perturber notablement la mesure de P. Pour porter la cellule et la ligne expérimentale à cette température, nous plongeons l'ensemble dans le bain d'alcool pendant 30 minutes, temps nécessaire pour réaliser l'équilibre thermique, avant de libérer le gaz de la cellule et de procéder à la mesure de P.

La température T étant fixée,  $P_{H_2O}$  est donnée. Afin de nous assurer du bon fonctionnement de notre appareillage et de vérifier que la méthode n'introduit aucun biais dans la mesure, nous avons vérifié expérimentalement la valeur de  $P_{H_2O}$ . Pour ce faire nous utilisons de la « glace sans bulles », fabriquée au laboratoire. Nous suivons le protocole expérimental comme pour un échantillon classique. Les résultats obtenus sont présentés dans la table 4-II-1.

	Date du test	P (mbar)	dP (mbar)	Valeur usuelle (mbar)
	31/01/1996	0.38	$\pm 0.01$	0.3802
	16/06/1995	0.38	$\pm 0.01$	0.3802
<b>Moyenne</b>		<b>0.38</b>	<b><math>\pm 0.01</math></b>	<b>0.3802</b>

Table 4-II-1 : Comparaison des résultats expérimentaux de mesure de la pression de vapeur d'eau saturante à  $-30^{\circ}\text{C}$  à la valeur issue du *Handbook of chemistry and physics*, 64<sup>th</sup> edition 1983-1984 CRC PRESS (pression de vapeur d'eau au dessus d'une surface de glace).

Les résultats obtenus expérimentalement sont en parfait accord avec la valeur usuelle, et notre méthode de mesure n'induit pas de biais. Pour l'ensemble des calculs de V nous avons donc adopté la valeur  $P_{H_2O} = 0.38$  mbar.

M est un autre paramètre nécessaire au calcul de V. Cette quantité représente la masse de glace qui subsiste dans la cellule après l'épisode de fusion-regel ; elle est différente de la masse initiale de l'échantillon. En effet, lorsque nous faisons le vide dans la cellule, l'échantillon de glace subit une légère sublimation et perd donc une partie de sa masse. La quantité de matière perdue est surtout fonction du temps de pompage (cf. figure 4-II-2), mais la forme et la température initiale de l'échantillon peuvent aussi influencer. Nous pouvons donc écrire que

$$M = M_i - dm \quad (5)$$

les paramètres M,  $M_i$  et dm désignant respectivement la masse de l'échantillon de glace après fusion-regel, la masse initiale de l'échantillon avant la mise en place de la cellule et la masse perdue lors du pompage ; chacune des masses étant exprimée en gramme.

$\Delta t$ (mn)	Nombre de mesures	Géométrie de l'échantillon	dm moyen (g)	Ecart type (g)	Expérience
10	8	*	0.141	0.022	Cette étude
10	4	*	0.120	0.050	Lipenkov
10	6	+	0.102	0.025	Cette étude
15	3	*	0.270	0.057	Cette étude
15	1	*	0.210	-	Lipenkov
25	1	*	0.511	-	Cette étude

Table 4-II-2 : Résultats comparatifs des tests de sublimation effectués au cours de notre étude et de l'étude préliminaire menée par V. Lipenkov (communication personnelle, 1995). Les astérisques (\*) dans la troisième colonne indiquent un échantillon de forme parallélépipédique rectangle, tandis que les croix indiquent une forme pyramidale à base rectangle.



Pour évaluer la quantité  $dm$ , nous avons réalisé une série d'expériences avec pesée de l'échantillon initial (échantillon seul), puis pompage pendant une durée  $\Delta t$  et nouvelle pesée de l'échantillon résiduel, en prenant soin d'éviter toute fusion supplémentaire (les pesées se font en chambre froide par  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans la table 4-II-2 ainsi que sur la figure 4-II-2.

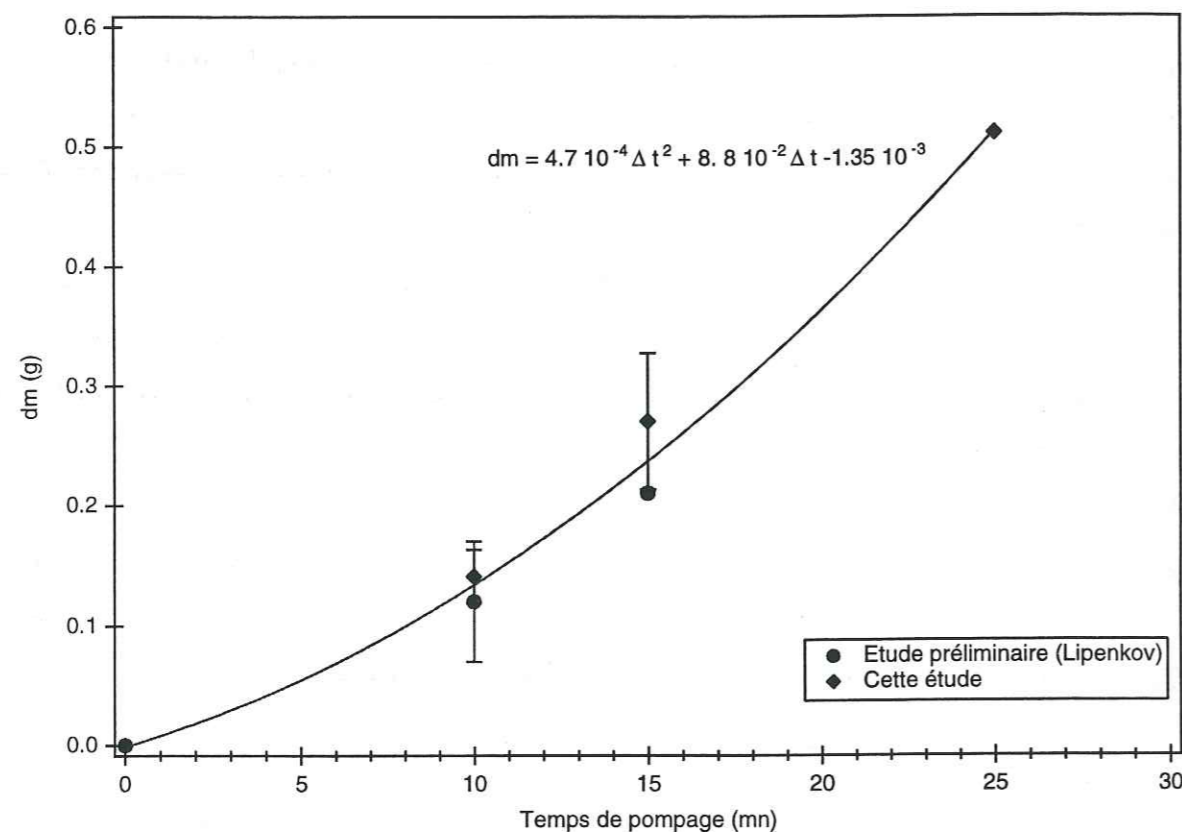


Figure 4-II-2 : Variation de la perte de masse en fonction du temps de pompage.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- pour l'ensemble des résultats, il y a bon accord entre notre étude et les résultats préliminaires obtenus par V. Lipenkov. Les mesures les plus récentes montrent généralement des valeurs de  $dm$  légèrement supérieures à celles précédemment obtenues qui peuvent s'expliquer par une variation de température de la chambre froide (où sont préparés les échantillons), ou un changement dans l'efficacité du pompage. Pour ces raisons, nous avons utilisé les valeurs déterminées par notre étude pour le calcul de  $V$  (en outre la précision de nos déterminations est meilleure).

- si nous comparons les résultats obtenus pour un même temps de pompage mais pour des échantillons de forme différente, nous remarquons une différence importante dans la quantité de glace sublimée. Des tests auxquels nous avons procédé tendent à prouver que c'est la forme (i.e. la surface totale de l'échantillon) et non la masse de glace initiale qui est en cause ici. Aussi, nous avons utilisé la valeur appropriée pour chaque type d'échantillon (dans notre cas la forme de l'échantillon est liée à la quantité de glace disponible pour les analyses).

- enfin, le temps de pompage apparaît comme le paramètre le plus sensible pour la sublimation.

La quantité de glace sublimée croît avec le temps de pompage comme l'illustre la figure 4-II-2. La meilleure approximation des mesures est obtenue avec un polynôme du second degré dont l'équation est reportée sur la figure. Nous avons utilisé un temps de pompage de 10 minutes qui associe un bon vide (quelques millibars) dans la cellule et une masse de glace sublimée raisonnable ( $dm/M_i \sim 0.5\%$ ).

Le dernier paramètre nécessaire au calcul de  $V$  est la valeur de  $U$ , volume occupé par l'air de l'échantillon ( $\text{cm}^3$ ).  $U$  tient compte du volume occupé par la glace après regel et peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$U = U_{\text{cal}} - M/\rho \quad (6)$$

avec,  $U_{\text{cal}}$  le volume de la cellule calibrée et  $M/\rho$ , le volume de glace pure regelée, de densité  $\rho = 0.921\text{ g.cm}^{-3}$ .

La détermination de  $U_{\text{cal}}$  passe par une procédure de calibration spécifique. Sur la figure 4-II-1, les traits pointillés délimitent trois volumes calibrés qui permettent d'accéder à  $U_{\text{cal}}$  :

$$U_{\text{cal}} = U_C + U_B \quad (7)$$

$U_C$  représente la somme du volume de la cellule vide, du volume interne de la vanne V1 et des tubulures jusqu'aux vannes V2 et V3, et  $U_B$  le volume interne du barocel et des tubulures jusqu'à V2.



La procédure de calibration des volumes  $U_E, U_B, U_C$ , est similaire à celle décrite par (Schwander, 1984) et requiert l'utilisation de deux volumes standards. Nous avons utilisé une sphère et un cylindre en métal (indéformables) de volumes respectifs  $U_I$  et  $U_{II}$  connus à mieux que  $\pm 0.02\%$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Expérimentalement, nous déterminons les volumes en procédant à des détentés successives de l'air atmosphérique emprisonné dans la cellule ( $U_C$ ), dans le volume  $U_E$  d'abord, puis dans le volume  $U_B$  (volumes préalablement mis sous vide). Nous mesurons alors la pression résultante avec le barocel. Nous reproduisons l'expérience trois fois : la première fois les volumes  $U_C$  et  $U_E$  sont vides (nous mesurons  $P_1$ ), puis dans une seconde expérience, nous ajoutons  $U_I$  dans l'enceinte  $U_C$  (mesure de  $P_2$ ) et enfin dans la dernière phase, nous insérons le volume  $U_{II}$  dans la cellule (volume  $U_E$ ) en conservant  $U_I$  dans l'enceinte  $U_C$  et nous mesurons  $P_3$ . De cette façon nous avons un système de trois équations à trois inconnues qui nous permet de déterminer les volumes cherchés et la pression atmosphérique, et d'en déduire  $V_{cal}$  (cf. Lipenkov, et al., 1995).

Lors de son travail de mise au point, V. Lipenkov avait procédé à la calibration des deux cellules porte-échantillon que nous utilisons pour les mesures.

n° cellule	Nombre de mesures	U cal (cm <sup>3</sup> )	Ecart type 1σ (cm <sup>3</sup> )	ΔU/U (%)	Expérimentateur
1\1	3	146.49	0.25	0.17	Lipenkov
1\1	3	145.99	0.26	0.18	Cette étude
2\2	2	145.97	0.69	0.47	Lipenkov
2\2	2	146.74	0.29	0.20	Cette étude
3\2	2	147.52	0.39	0.26	Lipenkov
1\1	6	146.24	0.27	0.19	Moyenne
2\2	4	146.36	0.44	0.30	Moyenne

Table 4-II-3 : Détermination expérimentale de  $U_{cal}$ ; comparaison des résultats des calibrations. Dans la colonne 1, le premier chiffre représente le numéro du couvercle de la cellule et le second celui de la cellule elle-même. Dans les deux dernières lignes de la table, nous avons calculé les  $U_{cal}$  moyens déduits des deux études pour chaque cellule.

Nous avons effectué de nouvelles calibrations dont les résultats sont présentés dans la table 4-II-3. Les résultats obtenus au cours de notre étude confirment les précédents. Les petits écarts que nous pouvons constater entre les deux mesures pour chacune des cellules sont cohérents avec l'erreur expérimentale ( $2\sigma$ ), et une partie de ces écarts pourrait s'expliquer par une variation du taux d'écrasement du joint en cuivre inséré entre le couvercle et la cellule lors de sa fermeture. En tout état de cause, l'erreur relative reste faible, de l'ordre de  $\pm 0.2\%$ .

Afin d'évaluer l'impact de la valeur de  $U_{cal}$  dans le calcul de  $V$ , nous avons effectué deux calculs pour chaque échantillon, l'un en utilisant notre valeur pour  $U_{cal}$  et l'autre en utilisant la valeur moyenne donnée dans la table ci-dessus. L'écart obtenu entre les deux méthodes de calcul ne dépasse pas  $0.04\%$ , ce qui est négligeable compte-tenu des autres facteurs d'erreur expérimentaux (voir paragraphes suivants). Nous avons donc retenu les valeurs issues du calcul effectué avec notre calibration.

#### 4-II-3) Erreur expérimentale - Reproductibilité de la méthode :

##### • Evaluation de l'erreur expérimentale :

L'estimation de l'erreur expérimentale a fait l'objet d'une étude théorique approfondie menée par Lipenkov, et al., (1995) et J. Ravoire (communication personnelle, 1995). Le calcul est basé sur une simple évaluation des erreurs individuelles des différents éléments du calcul de  $V$  dans la formule (3), à l'aide de la formule générale (8). Pour  $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , nous avons :

$$(\Delta Y)^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2 \quad (8)$$

Si nous appliquons cette formule à l'équation (3), nous obtenons :

$$\frac{\Delta V}{V} = \sqrt{\frac{(\Delta U)^2}{U^2} + \frac{(\Delta P)^2}{P^2} + \frac{(\Delta M)^2}{M^2} + \frac{(\Delta T)^2}{T^2}} \quad (9)$$

où les différents termes  $\Delta U, \Delta P, \Delta M$  sont évalués de façon identique (formule 8).

Les études précédemment citées montrent qu'il existe une configuration optimale pour laquelle le calcul théorique donne une précision relative de l'ordre



de 0.2 - 0.3 %. Dans sa version opérationnelle, le dispositif expérimental a été conçu de façon à se placer dans des conditions aussi proches que possible des conditions optimales théoriques (Lipenkov, et al., 1995). Cependant, diverses corrections tels que la variation de volume de la ligne lors de l'immersion dans le bain froid, ou les effets de déplacement du diaphragme du barocel en fonction de la pression doivent être prises en compte. Lorsque tous ces paramètres sont considérés, ces auteurs concluent à une mesure absolue de la teneur en air, avec une précision relative de 0.6 % (Lipenkov, et al., 1995).

Pour notre étude nous avons calculé l'erreur associée à chaque mesure de V, en utilisant la formule (9) et en prenant en compte les effets précédemment mentionnés. Les résultats donnent une erreur relative de l'ordre de 0.55 % ce qui corrobore l'étude précédente et confirme la très bonne précision de la méthode employée. Si nous considérons les différentes sources d'erreurs (cf. équation (9)), le terme prépondérant est le premier, lié à la détermination du volume totale de la ligne et de la cellule qui fait intervenir plusieurs paramètres mesurés (les incertitudes s'accumulent) d'une part, et à la détermination de la masse de glace dont la mesure est peu précise compte-tenu de l'approximation de la quantité de glace sublimée lors du pompage. Le petit gain de précision (0.05 %) que nous obtenons par rapport à l'étude de Lipenkov, et al., (1995), peut d'ailleurs être attribué à la meilleure précision de la détermination de cette dernière variable dans notre étude (cf. table 4-II-2). Les autres ordres de grandeurs que nous avons obtenus sont comparables à ceux donnés par cet auteur.

• *Reproductibilité de la méthode :*

Une autre façon d'estimer la qualité des mesures (i.e. la fiabilité et la validité de la méthode) est de procéder à des intercalibrations avec un autre dispositif analytique ou bien de dupliquer les mesures. Tout au long de nos travaux, nous avons pris soin de réaliser des doubles (les deux échantillons sont issus d'une même tranche de glace), soit sur nos propres échantillons quand la quantité de glace le permettait, soit sur d'autres échantillons pour lesquels nous disposions des données (mesure par la même méthode ou par la méthode volumétrique). Ceci nous a permis d'estimer la reproductibilité de la méthode sur un grand nombre d'échantillons, et le cas échéant de mettre en évidence des problèmes expérimentaux.

La table 4-II-4 résume les résultats obtenus pour les intercalibrations effectuées avec la méthode volumétrique.

Site de forage	Label échantillon	V1 (cm <sup>3</sup> /g)	V2 (cm <sup>3</sup> /g)	V*=(V1+V2)/2 (cm <sup>3</sup> /g)	ΔV=V2-V1 (%)	ΔV/V* (%)
Vostok	1937 T2	0.0881	0.0897	0.0889	0.16	1.80
Vostok	1628 T3	0.0845	0.0855	0.0850	0.10	1.20
KM 400	5	0.0895	0.0913	0.0904	0.18	1.99
KM 400	10	0.0907	0.0919	0.0913	0.12	1.31
KM 400	22	(0.0901)	0.0938	(0.0920)	(0.37)	(4.02)
KM 400	23	0.0962	0.0960	0.0961	-0.02	-0.21
KM 100	15	0.1143	0.1146	0.1145	0.03	0.26

Table 4-II-4 : Etude comparative des résultats obtenus par la méthode barométrique (V1) et par la méthode volumétrique (V2). Les résultats V2 sont issus de P. Martinerie (1990) pour Vostok, et de communications personnelles de V. Lipenkov pour les KM 100 et 400.

La reproductibilité des résultats est bonne, puisqu'elle reste dans la limite d'erreur associée à chacune des deux méthodes (0.55 % pour V1 et 1.5% pour V2), excepté pour l'échantillon 22 de KM 400 (après vérification, cette mesure est fautive, le barocel était mal calibré). Si nous calculons la reproductibilité moyenne de cette série, nous obtenons une valeur de +1.48 % en tenant compte de toutes les valeurs, et +1.06 % si nous supprimons la valeur de l'échantillon 22. Ces nouveaux résultats attestent donc de la validité de la méthode et confirment ceux déjà obtenus par Lipenkov et al. (1995), qui donnaient des variations du même ordre (0.1 à 1.7 %) et une valeur moyenne meilleure (+ 0.16 %), mais avec un mode de calcul légèrement différent ( $\Delta V = V^* - V1$ ). Au vu de nos nouveaux résultats, nous pouvons donc en déduire une erreur absolue sur la détermination de V, de l'ordre de  $\pm 0.8$  %.



Echantillon	Prof (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	Commentaire	$\Delta V$ (cm <sup>3</sup> /g)	Vm (cm <sup>3</sup> /g)	$\Delta V / V_m$ (%)
T3	591.900	0.1189	chgt vanne	0.0027	0.1175	2.33
T6-1	591.995	0.1161				
		0.1232				
T7-1	592.025	0.1224		0.0008	0.1228	0.64
		0.1165				
T8-1	592.055	0.1167	fuite vanne	0.0003	0.1166	0.24
T8-1	592.055	0.1187				
		0.1143				
T9-1	592.085	0.1172		0.0044	0.1165	3.74
		0.1154				
T10-1	592.115	0.1177		0.0018	0.1163	1.57
		0.1160				
T11-1	592.145	0.1171		0.0017	0.1168	1.49
		0.1164				
T12-1	592.175	0.1182		0.0007	0.1168	0.59
		0.1184				
T13-1	592.205	0.1184		0.0001	0.1183	0.11
		0.1172				
T14-1	592.235	0.1189		0.0012	0.1178	0.98
		0.1181				
T15-1	592.265	0.1194		0.0008	0.1185	0.71
		0.1176				
T16-1	592.295	0.1185		0.0018	0.1185	1.49
		0.1181				
T17-1	592.325	0.1188		0.0005	0.1183	0.41
		0.1178				
T18-1	592.355	0.1178		0.0010	0.1183	0.88
		0.1229				
T19-1	592.385	0.1232		0.0003	0.1230	0.23
		0.1193				
T21-1	592.445	0.1196		0.0003	0.1195	0.27
		0.1154				
T1-1	903.495	0.1141		0.0013	0.1148	1.12
		0.1170				
T2-1	903.525	0.1155		0.0015	0.1162	1.28
		0.1178				
T3-1	903.555	0.1181		0.0003	0.1179	0.28
		0.1196				
T4-1	903.585	0.1186	éch brisé	0.0010	0.1191	0.87
T4-1	903.585	0.1232				
		0.1192				
T5-1	903.615	0.1174		0.0040	0.1212	3.27
		0.1157				
T6-1	903.645	0.1171		0.0017	0.1166	1.42
		0.1171				
T7-1	903.675	0.1167		0.0003	0.1169	0.28
		0.1193				
T8-1	903.705	0.1180		0.0013	0.1186	1.09
		0.1173				
T1-1	1172.793	0.1164		0.0009	0.1169	0.77
		0.1111				
		0.1111		0.0000	0.1111	0.04
				<b>Moyenne</b>	<b>(ss pb)</b>	<b>0.73</b>
				<b>Ecart type</b>	<b>(ss pb)</b>	<b>0.48</b>

Table 4-II-5 : Reproductibilité obtenue avec la méthode barométrique, pour des échantillons issus d'une même tranche de glace. Vm représente la valeur moyenne des deux mesures, et les problèmes éventuels rencontrés lors de la mesure expérimentale sont signalés en colonne 4.

La table 4-II-5 illustre la variabilité obtenue avec la seule méthode barométrique, pour des échantillons issus d'une même tranche de glace. Les résultats obtenus sur une série conséquente de mesures (50 déterminations) montrent une reproductibilité de 0.73 % ce qui s'accorde bien avec l'intercalibration que nous venons de discuter, mais est légèrement supérieur à l'erreur expérimentale déterminée précédemment et d'une façon indépendante. Cet écart peu être lié aux conditions expérimentales qui varient légèrement entre deux déterminations de V, en particulier la température de la chambre froide où est préparé l'échantillon et la température de la pièce de mesure qui peuvent changer de quelques degrés et modifier la quantité de glace sublimée. Il est toutefois remarquable que toutes les valeurs de reproductibilité soient inférieures à 1.6 %, et les valeurs supérieures apparaissent directement liées à un problème expérimental. Ici encore, notre étude corrobore les tests menés par *Lipenkov, et al.*, (1995), avec une valeur légèrement différente mais pour un nombre d'échantillons représentatifs beaucoup plus important. Enfin, nous mentionnerons également que la distribution des bulles à l'intérieur d'une même tranche de glace, peut expliquer à elle seule une part importante des variations constatées expérimentalement. Des tests de sensibilité effectués avec un modèle simple ont montré une dispersion des résultats pouvant aller jusqu'à 1%, uniquement en modifiant de façon aléatoire la distribution des bulles dans l'échantillon de glace (*Martinerie, et al.*, 1990). Une part de la variabilité rencontrée d'une mesure à l'autre, pour une même tranche est donc directement liée à cette inhomogénéité de distribution des bulles.

Nous avons donc montré que la méthode que nous utilisons permet de déterminer la teneur en air d'un échantillon de glace de manière absolue et avec une précision et une reproductibilité meilleure que 1%.

#### 4-II-4) Correction des bulles coupées :

Indépendamment des erreurs liées au mode opératoire, il est nécessaire d'apporter une autre correction aux valeurs mesurées : la correction des bulles coupées. En effet, lors de la découpe d'un échantillon de glace, l'air contenu dans les bulles des faces externes de l'échantillon s'échappe et n'est pas pris en compte dans la mesure. *Martinerie, et al.*, (1990) ont montré que cette correction peut représenter de 1 jusqu'à 10 % de la teneur en air mesurée sur un échantillon. Il



est donc important de ne pas négliger cette correction, et nous l'avons appliquée à l'ensemble de nos résultats.

Différentes méthodes ont été proposées pour évaluer la perte de gaz liée aux bulles coupées (Martinerie, 1990). Pour notre étude, nous avons considéré l'approche statistique classique telle qu'elle a été développée par Lipenkov, et décrite par (Martinerie, et al., 1990). Ces auteurs ont montré que la correction des bulles coupées  $(V_{cor}-V)/V$  pouvait s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\frac{(V_{cor} - V)}{V} = \frac{1}{2} \frac{n_c}{n_t} \frac{S}{V} \quad (10)$$

Dans cette équation, les notations désignent les paramètres suivant :  $V_{cor}$  est la teneur en air corrigée des bulles coupées ;  $V$  est la teneur en air mesurée ;  $S$  et  $V$ , la surface et le volume total de l'échantillon. Nous désignerons par  $n_c$ , le nombre de bulles coupées par unité de surface et par  $n_t$ , le nombre de bulles par unité de volume.

L'application de la relation statistique de Saltikov, (1976) à une bulle convexe permet d'écrire :

$$\frac{n_c}{n_t} = \langle H \rangle \quad (11)$$

avec  $\langle H \rangle$  égale à la distance moyenne entre deux plans parallèles orientés aléatoirement et tangents à la bulle.

Nous avons donc trois éléments à déterminer ici, la surface et le volume de l'échantillon, et  $\langle H \rangle$ . Les deux premiers paramètres sont évalués en mesurant directement la taille de chaque échantillon (mesure individuelle de chaque arête du rectangle ou de la pyramide). La valeur de  $\langle H \rangle$  dépend de la forme des bulles.

Nous avons préparé des lames minces de nos échantillons et pour chaque profondeur nous avons étudié la forme et la taille des bulles. Ces observations permettent de conclure que la forme des bulles pour l'ensemble de nos échantillons est sphérique. Il en résulte que  $\langle H \rangle = \langle D \rangle$ , avec  $D$  diamètre des bulles sphériques. Il nous suffit donc de déterminer expérimentalement le diamètre moyen des bulles pour pouvoir calculer  $V_{cor}$  à l'aide de (10) et (11).

Dans la pratique, nous avons utilisé les lames minces pour mesurer le diamètre moyen des bulles associé à chaque niveau de profondeur. Nous avons évalué ce diamètre à partir de diapositives des lames, selon la méthode préconisée par Martinerie, (1990). Nous avons mesuré le diamètre de deux séries distinctes de 80 bulles, et selon deux directions (horizontale et verticale) à l'aide d'un pied à coulisse. A partir de ces 320 mesures de diamètre, nous avons calculé un diamètre moyen de bulle pour chaque niveau de profondeur. Afin de vérifier que l'épaisseur des lames minces n'influe pas sur les mesures (problème de superposition d'image), nous avons comparé des mesures faites pour une même diapositive, prise en lumière directe ou en lumière transmise. La différence de contraste de ces deux images permet d'évaluer différemment la profondeur de champ. Nous n'avons constaté aucune différence notable dans les mesures.

Les résultats que nous avons obtenus sur DSS indiquent un diamètre moyen de bulle qui décroît de 0.30 mm à 201 m de profondeur à 0.20 mm pour 1170 m. Ils s'inscrivent dans l'ordre de grandeur couramment rencontré pour des bulles dans les glaces polaires et la diminution de la taille des bulles est conforme à notre attente (augmentation de la pression liée au poids de la glace avec la profondeur).

La mesure « manuelle » de la taille des bulles d'air étant fastidieuse et longue, nous avons été tenté par l'utilisation d'une technique de traitement d'image pour déterminer le diamètre moyen des bulles. Le principe consiste à numériser l'image obtenue de la lame mince à l'aide d'une caméra CCD, puis un traitement informatique de cette image, basé sur un algorithme de reconnaissance de forme, permet de déterminer un certain nombre de caractéristiques géométriques de cette forme telles que sa surface, son rayon de courbure, ses dimensions ... (M. Gay, communication personnelle, 1996). Nous avons donc procédé à un tel traitement pour nos lames minces, puis nous avons confronté les résultats avec ceux obtenus par la méthode classique (table 4-II-6). Comme l'illustre très clairement ce tableau, les résultats obtenus par la méthode du traitement d'image ne sont pas satisfaisants. Nous pouvons remarquer que l'erreur associée à la détermination de  $D_i$  (diamètre des bulles obtenu par traitement d'image) augmente avec la profondeur et conduit à une différence de plus en plus importante entre les deux méthodes (100 % pour la dernière profondeur !).



Profondeur (m)	$D_i$ (mm)	$dD_i$ (mm)	$D_c$ (mm)	$dD_c$ (mm)	$D_m = D_i - D_c$ (mm)	$D_m/D_c$ (%)
591.84	0.28	0.08	0.28	0.02	0	0
592.54	0.31	0.09	0.27	0.01	0.04	14.82
903.50	0.28	0.08	0.25	0.01	0.03	12
903.71	0.30	0.08	0.26	0.02	0.04	15.38
1101.06	0.30	0.07	0.21	0.02	0.09	42.86
1138.82	0.36	0.13	0.18	0.05	0.18	100

Table 4-II-6 : Comparaison des mesures de diamètre des bulles pour la méthode classique ( $D_c \pm dD_c$ ) et la méthode de traitement d'image ( $D_i \pm dD_i$ ). Les colonnes  $dD_c$  et  $dD_i$  représentent l'écart type ( $1\sigma$ ) de l'ensemble des mesures de diamètre, et les deux dernières colonnes montrent la différence absolue et relative entre les deux méthodes.

A cela nous avons trouvé plusieurs explications : tout d'abord le nombre de mesures représentatives de la valeur moyenne pour chaque niveau n'est pas constant dans la méthode du traitement d'image (la quantité de bulles va en diminuant avec la profondeur) et est beaucoup plus faible que pour la méthode classique (50 à 100 contre 360). En outre, la taille et la forme des bulles varient avec la profondeur, et ceci est particulièrement sensible pour la glace profonde, où des étoiles se sont formées autour des bulles lors de la relaxation de la glace (voir figure 4-II-3). Lors de la détermination manuelle, nous avons pris soin de prendre en considération une zone sphérique moyenne représentative de l'étoile. Or il apparaît ici clairement que l'algorithme de reconnaissance de forme prend systématiquement en considération la globalité de la forme, ce qui biaise les résultats (surestimation systématique) et entraîne une erreur importante. Même si notre estimation manuelle est loin d'être parfaite (la faible quantité de glace dont nous disposons ne nous permettait pas de faire une étude semblable à celle menée par *Martinerie*, (1990), et d'étudier les rapports surface sur volume pour deux échantillons issus d'une même tranche de glace), un simple examen des lames mince montre que le nombre et le diamètre des bulles pour les profondeurs basses est beaucoup plus faible que pour les autres profondeurs.

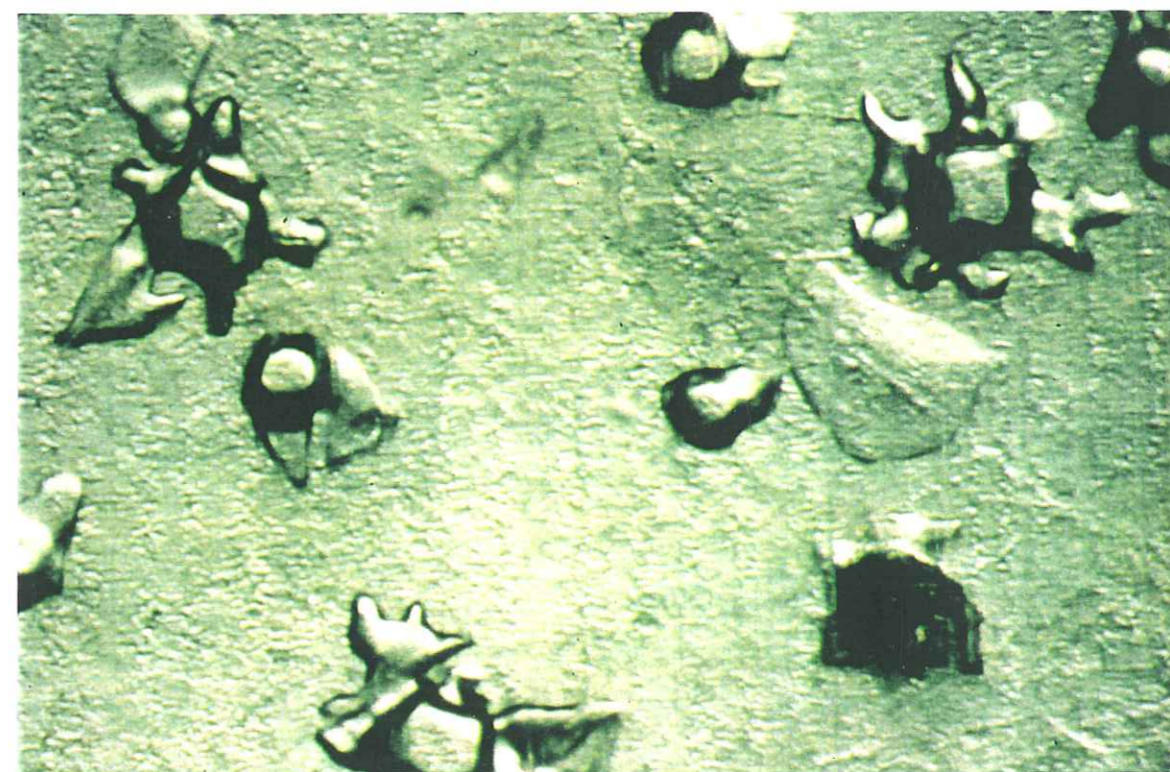
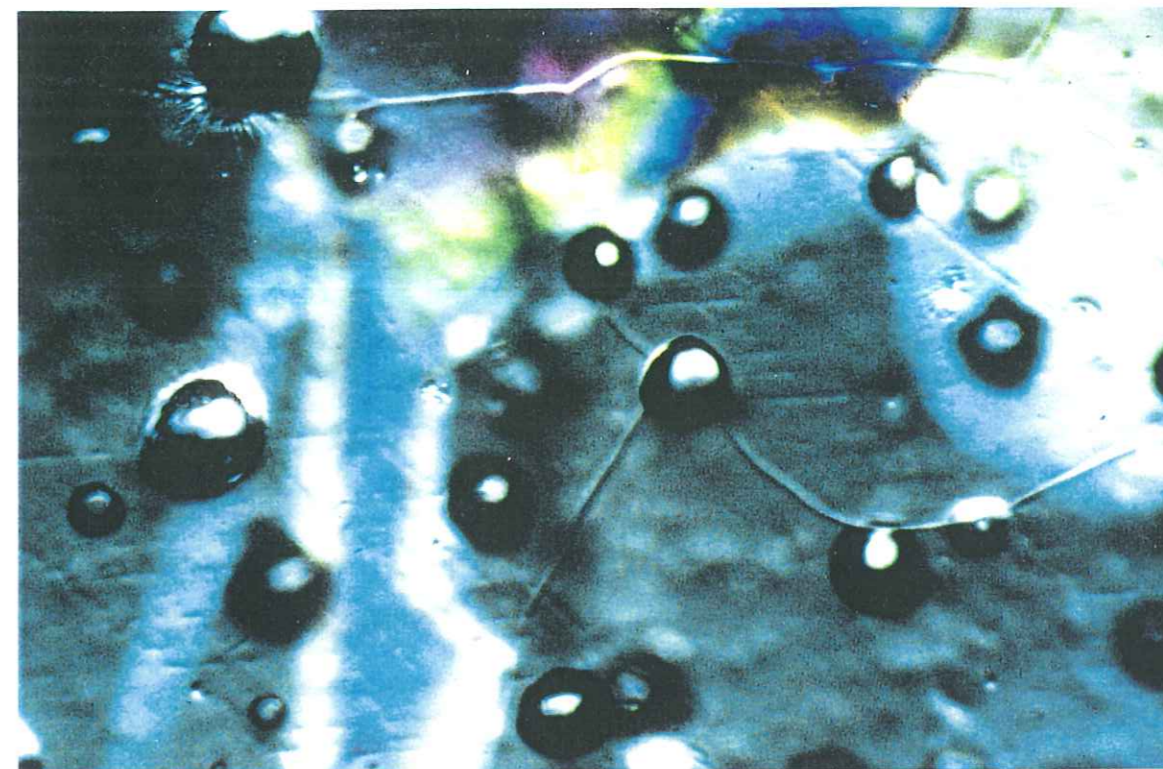


Figure 4-II-3 : Détails de la forme des bulles de DSS : photographies des lames minces, en haut pour le niveau 394 m et en bas pour la profondeur 1172 m.



Il en résulte que les pertes en surface lors de la préparation de l'échantillon sont nécessairement moins importantes voire négligeables. Or les résultats fournis par la méthode de traitement d'image vont dans le sens contraire !

Cette comparaison nous a donc conduit à ne retenir que la méthode classique pour notre calcul de  $V_{cor}$ . Il nous paraît néanmoins intéressant de poursuivre les essais avec la méthode de traitement d'image. Une modification ou une adaptation de l'algorithme de reconnaissance de forme ainsi que la prise en compte d'un plus grand nombre d'éléments représentatifs pour le calcul de la valeur moyenne de  $D$  devrait permettre d'améliorer sensiblement la précision et la justesse de la méthode.

#### 4-II-5) Conclusions :

L'ensemble du travail expérimental mené au cours de notre étude a non seulement permis de confirmer le travail préliminaire effectué par *Lipenkov, et al.*, (1995) mais constitue une validation définitive de la nouvelle technique de mesure de teneur en air. Nous avons évalué l'erreur « expérimentale théorique » à environ 0.55 %, et les multiples tests de reproductibilité et d'intercalibration effectués confirment le caractère absolu de notre mesure et situe son incertitude à  $\pm 0.8$  %.

D'un point de vue purement expérimental, nous avons montré l'importance des différentes procédures de calibration. Il apparaît en particulier important de procéder à ces calibrations pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil, au début d'une nouvelle série de mesures. Ce travail nous a permis d'affiner voire de définir un nouveau protocole de mesure plus précis. L'impact que peuvent avoir la forme de l'échantillon, ou le temps de pompage sur les paramètres mis en jeu dans le calcul final de la teneur en air, montre l'importance qu'il faut apporter à l'ensemble de ces paramètres lors de modifications dans le protocole expérimental, ou lorsque nous travaillons dans des conditions particulières (i.e. test de sublimation nécessaire). Il nous apparaît également important de recommander aux futurs utilisateurs de procéder régulièrement à des tests de reproductibilité, à partir d'échantillons provenant d'une même tranche de glace, ou bien d'autres échantillons pour lesquels des mesures existent déjà (issues de mesure volumétriques ou barométriques), afin



de vérifier la fiabilité des mesures et le bon fonctionnement de l'appareil le cas échéant (c'est un très bon diagnostic en cas de problème, cf. table 4-II-5).

Enfin, nous avons initié une nouvelle approche pour la détermination des caractéristiques géométriques des bulles d'air dans la glace, indispensable au calcul de correction des bulles coupées. Les premiers résultats, bien qu'assez peu satisfaisants pourraient être améliorés par une meilleure définition de l'algorithme de reconnaissance de forme et la méthode permettrait ainsi un gain de temps appréciable dans l'évaluation du diamètre des bulles et du calcul de la correction des bulles coupées. A terme une estimation directe du volume des bulles (en trois dimensions) est également envisageable.

Nous allons donc maintenant nous focaliser sur l'interprétation des résultats obtenus, dont l'ensemble des valeurs numériques figurent en annexe.

#### 4-III TENEUR EN AIR ET VARIATIONS D'ALTITUDE DES CALOTTES POLAIRES :

##### 4-III-1) Méthode de reconstruction :

Les premières études menées sur les variations de la teneur en air ont conduit à une interprétation des données en termes de variations d'altitude du site de formation de la glace (Raynaud et Lorius, 1973, Budd et Morgan, 1975). Elles ont aussi permis de soustraire cet effet d'altitude au signal isotopique, afin de n'en garder que la composante climatique (Raynaud, 1976 ; Lebel, 1978 ; Raynaud, et al., 1978). A partir de l'équation (2) et de la mesure de  $V_c$ , nous pouvons calculer  $P_c$ , sous réserve de disposer d'une méthode indépendante pour évaluer  $T_c$  et  $V_c$ .

La mesure de la teneur isotopique des glaces polaires nous permet une estimation de la température de surface de dépôt de la neige. En première approximation nous pouvons considérer cette température comme représentative de celle de la glace. Il ne nous reste donc plus qu'une seule inconnue :  $V_c$ .

Dans les premières études mentionnées ci-dessus, ce paramètre a été considéré comme constant (i.e. égal à sa valeur actuelle) ; les quelques données

disponibles à l'époque semblaient abonder dans ce sens (Raynaud et Lorius, 1975). Mais déjà ces auteurs faisaient remarquer la sensibilité de ce paramètre, puisqu'une augmentation de 1 % de la densité au close-off se traduisait par une diminution de 10 % de la teneur en air ( $V_c$  peut s'exprimer sous la forme suivante :  $V_c = (1/\gamma_0 - 1/\gamma_1)$ , avec  $\gamma_0$  : densité au close-off et  $\gamma_1$  : densité de la glace pure). Les études qui ont suivi, ont mis en évidence une forte corrélation entre température et volume des pores au close-off pour les périodes actuelles (Raynaud et Lebel, 1979 ; Martinerie, et al., 1994 ; Martinerie, et al., 1992). Différentes paramétrisations pour  $V_c$  ont été proposées, déduites de mesures de  $V_c$  en des sites soumis à des conditions climatiques et d'altitudes les plus variées possibles. Les résultats les plus complets montrent une variation linéaire de  $V_c$  avec la température du close-off et sont discutés par (Martinerie, et al., 1994). Ces résultats sont présentés sur la figure 4-III-1 que nous avons complétée par deux nouveaux points : DSS (notre étude) et GRIP (Raynaud, et al., 1997).

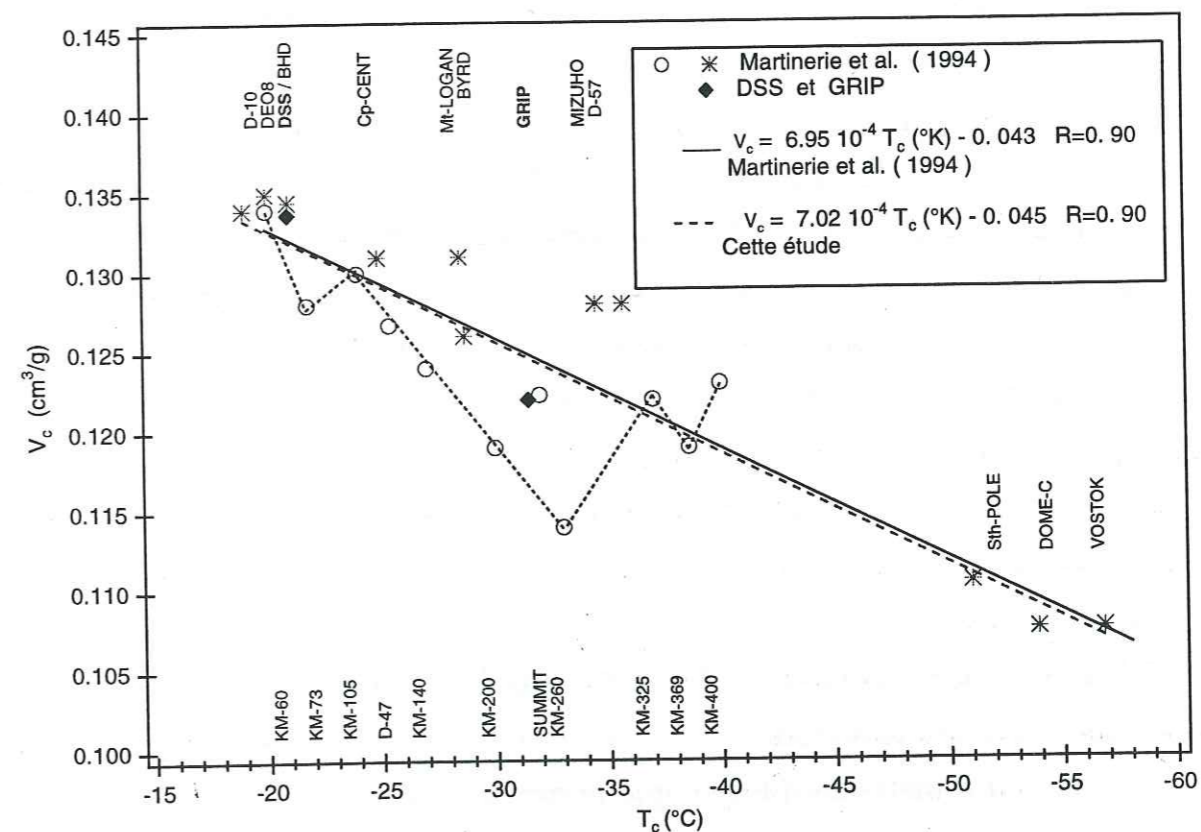


Figure 4-III-1 : Variation de la porosité au close-off en fonction de la température au close-off. Paramétrisation de  $V_c$  pour les périodes récentes.



Les deux nouveaux points s'insèrent de façon cohérente vis à vis des précédents. En particulier DSS se confond pratiquement avec le site de BHD, qui est situé lui aussi sur le site de Law-Dome (proche de DSS) et est en excellent accord avec les mesures de DE08, un autre forage du Law-Dome effectué à une dizaine de kilomètres de DSS et qui présente un très fort taux d'accumulation (~120 cm de neige par an, soit presque le double de DSS). De même, le site de GRIP vient se caler sur la mesure de Summit, qui représente des mesures effectuées sur la carotte EUROCORE au sommet de la calotte Groenlandaise.

La paramétrisation proposée par *Martinerie, et al.*, (1994) semble donc bien adaptée pour notre étude, et la prise en compte des deux points supplémentaires ne la modifie pas sensiblement comme le montrent les deux droites de la figure 4-III-1, ainsi que leur équation. Dans les deux cas, le coefficient de corrélation est identique ( $R=0.90$ ), et l'écart maximum d'évaluation de  $V_c$  à partir de l'une ou l'autre des deux paramétrisations ne dépasse pas 0.05 %. Par la suite, nous utiliserons donc notre paramétrisation qui prend en compte tous les sites et est a priori plus complète.

En utilisant la relation  $V_c = f(T_c)$ , nous pouvons maintenant accéder à  $P_c$ . Cette démarche suppose toutefois que notre paramétrisation, vérifiée pour l'actuel soit aussi applicable au passé, et en particulier, pour des conditions climatiques très différentes, tel que le dernier épisode glaciaire. Quelques arguments plaident en faveur de cette hypothèse comme par exemple l'absence de lien direct entre  $V_c$  et le taux d'accumulation (*Martinerie et al.*, 1992).

Dans une seconde étape, l'utilisation de la relation hydrostatique ou du gradient local pression/altitude permet de traduire les variations de pression déduites de  $V$  en termes de variations d'altitude du site de formation de la glace. Enfin, si nous combinons cette étude avec un modèle d'écoulement de la glace du site considéré, nous pouvons en déduire les variations d'altitude de la calotte. Dans notre cas, le forage de DSS étant situé au sommet d'un dôme, nous n'aurons pas besoin de tenir compte de l'écoulement, le site de formation de la glace coïncidant avec le site d'étude.

Une autre méthode, plus simple encore a été proposée par *Kameda, et al.*, (1990). Elle consiste à traduire directement la mesure de  $V$  en termes d'altitude, à l'aide de la relation empirique entre teneur en air et altitude qui a été mise en évidence pour les périodes récentes et différents sites géographiques (*Raynaud et Lebel*, 1979 ; *Martinerie, et al.*, 1992 ; *Kameda, et al.*, 1990). En supposant cette

relation applicable pour les conditions passées, nous pouvons en déduire l'altitude de formation des glaces fossiles (*Kameda, et al.*, 1990). Néanmoins, la validité de cette méthode reste discutable. En effet, le caractère linéaire de la relation entre  $V$  et  $P_c$  (ou l'altitude) suppose implicitement que le rapport  $V_c / T_c$  varie peu, comparé aux variations de  $P_c$ . Or, les études menées sur Vostok (*Martinerie, et al.*, 1994) ou sur GRIP (*Raynaud, et al.*, 1997) montrent des fluctuations rapides et importantes de  $V$ . Une part importante de cette variabilité est sans doute liée à celle de  $V_c$ , qui met en jeu des processus indépendants de la température. Le rapport  $V_c / T_c$  n'est donc pas forcément constant même pour une période qui subit peu de variation de température, et à fortiori dans le cas d'importants changements de température (*Martinerie, et al.*, 1992).

#### 4-III-2) Discussion :

Comme nous venons de l'exposer, les variations de teneur en air peuvent a priori s'interpréter en termes de variations d'altitude du site de formation de la glace. Néanmoins, l'enregistrement de  $V$  obtenu pour le forage de Vostok en Antarctique (*Martinerie, et al.*, 1994), montre les limites de cette interprétation et met en exergue la complexité du signal de teneur en air. Dans ce cas précis, il apparaît qu'une part importante de la variabilité de  $V_c$  est probablement liée directement à des processus physiques indépendants de la température moyenne (limite de la paramétrisation de  $V_c$ ), et que la vitesse du vent, par exemple, puisse aussi avoir une influence non négligeable sur le signal  $V$ .

Récemment, un nouvel enregistrement de  $V$  couvrant plus d'un cycle climatique complet a été obtenu pour le forage GRIP (Greenland Ice Core Project). Il permet d'apporter des informations supplémentaires pour l'interprétation du signal de teneur en air (*Raynaud, et al.*, 1997). Dans cet enregistrement (figure 4-III-2), nous pouvons constater qu'aux tendances générales de la teneur en air (qui suivent sensiblement les variations de température données par l'isotope), se surimposent des variations rapides pouvant atteindre plus de 15 % du signal. Ces résultats viennent donc confirmer ceux déjà obtenus de façon encore plus évidente à Vostok (*Martinerie, et al.*, 1994). Pour ce site, même en supprimant l'écoulement et en empilant les couches de neige successives, il n'est pas possible d'expliquer les variations de  $V$  par un simple changement d'altitude. De telles



variations sont donc plus vraisemblablement liées à des processus prenant place lors du close-off mais n'ayant aucun lien avec la température (paramètre V).

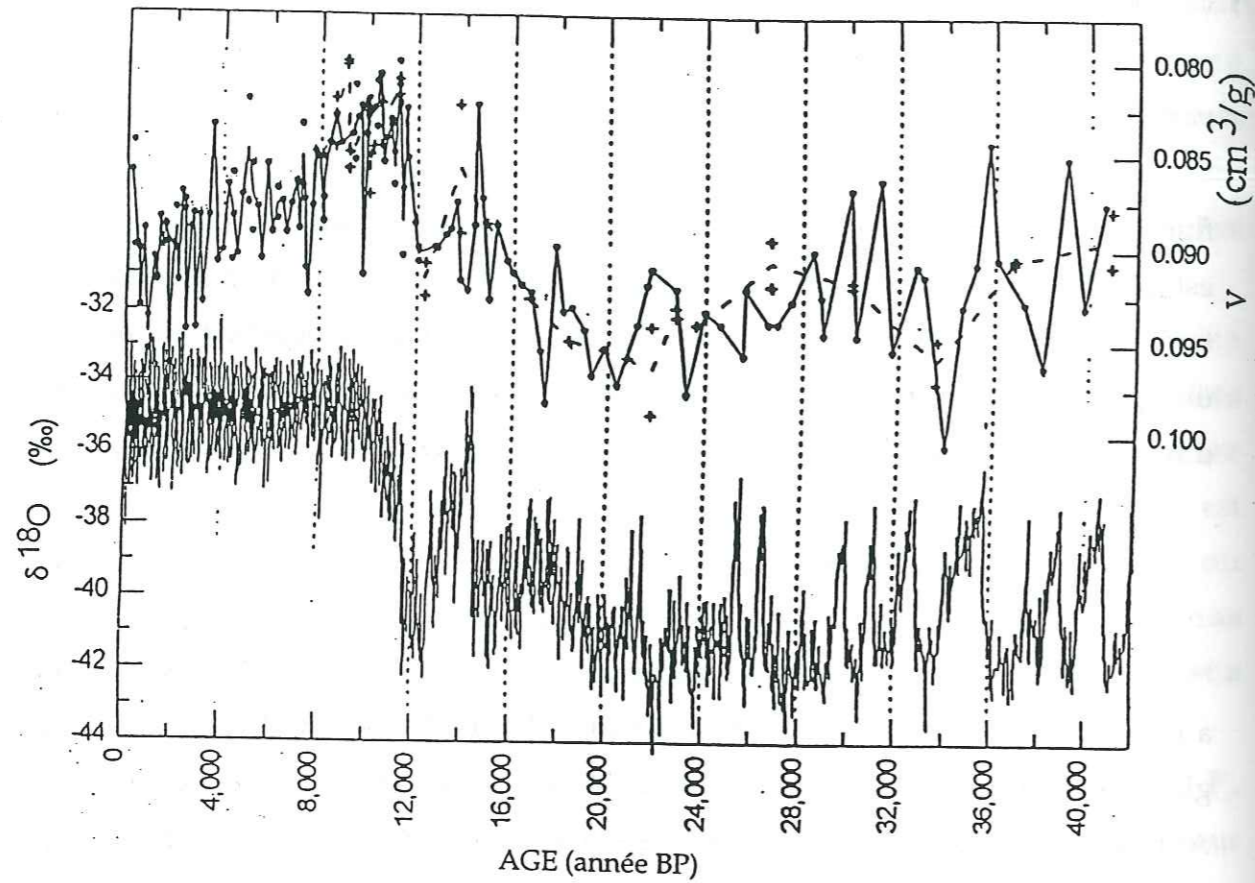


Figure 4-III-2 : Teneur en air et profil isotopique pour les 40000 dernières années à GRIP (Raynaud et al., sous presse). Les points désignent les mesures obtenues par la méthode chromatographique, et les croix les résultats de la méthode barométrique.

En ce qui concerne les grandes tendances du profil de GRIP, une partie du signal peut s'expliquer par un effet d'altitude, en accord avec les simulations d'écoulement de la glace données par les modèles glaciologiques. Ces résultats sont illustrés dans la table 4-III-1. De cette étude nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- l'ensemble des modèles s'accorde pour indiquer que l'altitude de la calotte Groenlandaise a augmenté au cours de la dernière transition glaciaire interglaciaire, et qu'elle a ensuite diminué au cours de l'Holocène. Les variations de V sont en accord avec ces tendances ;

- d'un point de vue quantitatif, si nous regardons les résultats fournis par les modèles, il y a des disparités importantes pouvant aller jusqu'à 150 m. Elles sont en partie liées à la capacité des modèles à plus ou

MODELE D'ÉCOULEMENT	ACTUEL - DMG (m)	ACTUEL - BOREAL (m)	BOREAL - DMG (m)
ANANDAKRISHNAN ET AL., 1994	+ 50	-200	+250
CUFFEY ET AL. DL = 50 KM	+210	-10	+220
DL = 100 KM	+100	-40	+140
DL = 200 KM	-90	-220	+130
(SOU MIS À JGR)			
JOHNSEN ET AL., 1995	-70	-190	+120
LETREGUILLY ET AL., 1991	+150	-30	+180
FABRE ET AL., 1995	+200	-40	+240
(DIFFERENCES D'ÉPAISSEUR)			
RITZ ET AL., 1997	+210	-15	+225
TENEUR EN AIR (RAYNAUD ET AL., 1997)	+310 à +610	-330 à -530	+640 à +1140

Table 4-III-1 : Comparaisons des variations d'altitude de la calotte Groenlandaise dérivées de modèles glaciologiques et de l'interprétation des mesures de teneur en air. Les résultats de Cuffey et al. supposent une importante variation de température pour la dernière transition glaciaire-interglaciaire (issue des profils de température dans les trous de forages).  $\Delta L$  représente l'amplitude de migration de la calotte. Figure adaptée de Raynaud et al. (sous presse).



moins bien simuler le comportement des marges de la calotte lors de changements climatiques importants. Si nous comparons maintenant ces résultats avec ceux de la teneur en air, nous constatons qu'une interprétation de  $V$  uniquement en termes de variation d'altitude conduit à une surestimation systématique des changements d'altitude de la calotte.

#### 4-III-3) Conclusions :

Les résultats précédents ainsi que les études menées par *Martinerie, et al.*, (1994) et *Martinerie, et al.*, (1992) nous amènent aux conclusions suivantes : la teneur en air apparaît clairement comme un paléobaromètre sensible aux variations d'altitude du site de formation de la glace et peut donc être utilisée comme un indicateur de ces variations. Néanmoins, une simple interprétation de ces résultats en termes de variation d'altitude apparaît difficile, compte-tenu du rôle important joué par certains processus non pris en compte par la relation  $V_c = f(T_c)$ . Il est également à noter qu'une part du signal de pression obtenu par la méthode de la teneur en air peut être liée à un changement de circulation atmosphérique et à une modification des champs de pressions lors de changements climatiques majeurs.

C'est donc dans cet esprit que nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus pour le forage de DSS.

#### 4-IV PROFIL DE TENEUR EN AIR DU FORAGE DSS :

Pour le forage de DSS, nous nous intéresserons plus particulièrement à deux périodes, l'Holocène pour lequel nous avons étudié la tendance générale et les variations à court terme de  $V$ , et la dernière transition glaciaire-interglaciaire pour laquelle nous avons mis en évidence une variation significative de  $V$ . Celle-ci est sans doute liée, au moins en partie à une variation d'altitude du dôme. Enfin, l'étude menée sur des échantillons de glace profonde a révélé une teneur en air quasi nulle et pose la question de l'origine et de l'histoire de cette glace.

#### 4-IV-1) Teneur en air à l'Holocène :

##### • Variations à court terme :

Pour la période Holocène, nous avons analysé quatre niveaux de profondeur, sur des morceaux de carotte d'environ 80 centimètres à un mètre (sauf le dernier niveau : 26 cm). Compte-tenu du fort taux d'accumulation (0.7 m équivalent de glace par an en surface) et du taux d'amincissement pour notre site (*Morgan, et al.*, 1997), les différents niveaux de profondeurs que nous avons sélectionnés ont produit des enregistrements représentatifs d'au moins deux années successives avec une très bonne résolution (échantillonnage tous les 3 cm). Les résultats sont présentés sur les figures 4-IV-1 a) et b). Nous avons également tracé en regard de la teneur en air, la teneur isotopique en  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré sur les mêmes échantillons.

Pour chaque niveau considéré nous constatons l'existence de variations importantes de  $V$ , généralement bien corrélées avec le signal isotopique. Les maxima de  $V$  se produisent pendant la période estivale ( $\delta^{18}\text{O}$  plus important), et leur valeur absolue est remarquablement stable autour de  $0.123 \text{ cm}^3/\text{g}$ , exception faite du premier pic de  $V$  pour le niveau 200 m, beaucoup plus marqué. Si nous nous intéressons à l'amplitude de ces variations que nous définissons ici comme l'écart entre le maximum et le minimum du cycle considéré, et ramené à la valeur minimale de  $V$  (cf. *Martinerie, et al.*, 1992), nous obtenons des variations extrêmes de 5 à 12 %. Si nous considérons l'amplitude moyenne associée à chaque niveau, nous obtenons 9.6 % pour le premier (200 m), 6.97 % pour 400 m, 6.41 % pour 600 m, et 6.02 % pour 900 m. Ces variations à court terme s'atténuent donc très lentement et il est remarquable de noter qu'elles sont si bien préservées même à une profondeur de 900 m (ce qui confirme la très bonne résolution temporelle du site de DSS pour la période de l'Holocène). L'importance de ces variations confirme également la nécessité de prendre en compte ce phénomène, lors d'interprétation de profils de teneur en air par exemple, ou pour l'établissement de la paramétrisation de  $V_c$ .

Nous pouvons comparer nos résultats à des études antérieures effectuées sur le site de Law-Dome, en particulier à BHD (1969) forage très proche de DSS



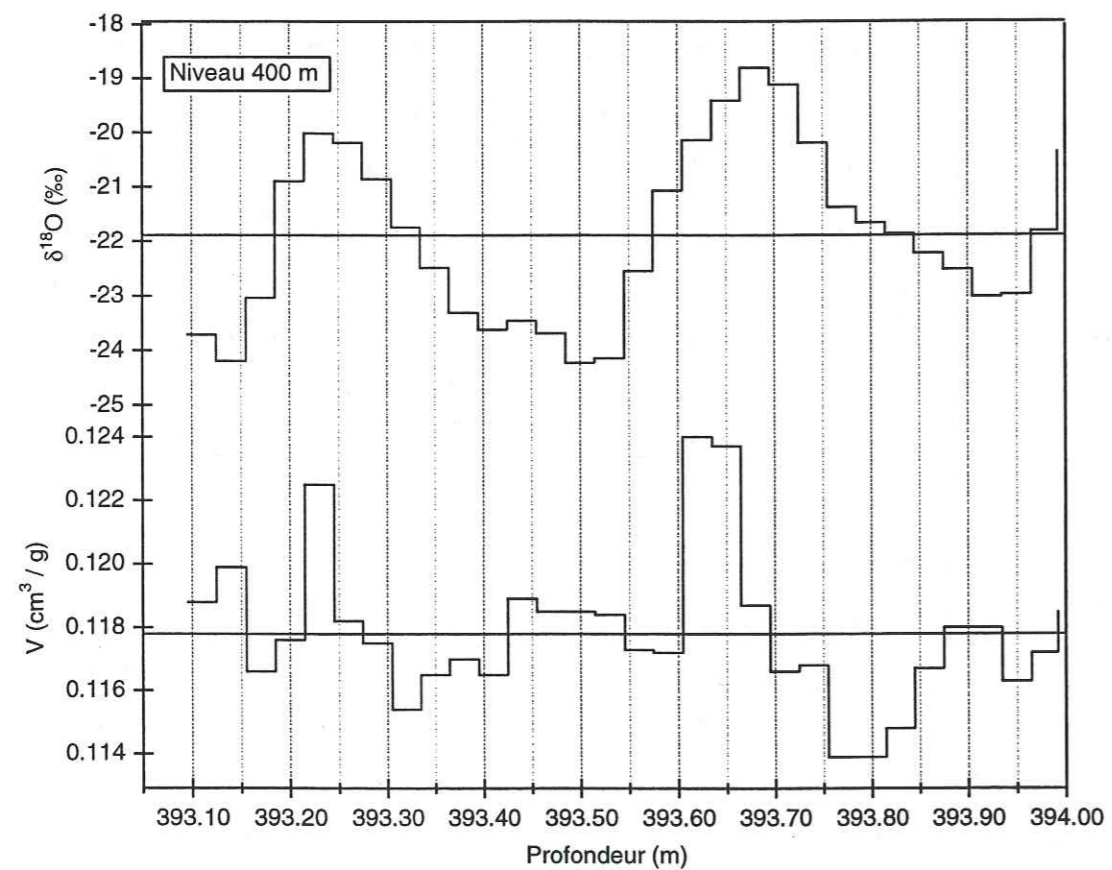
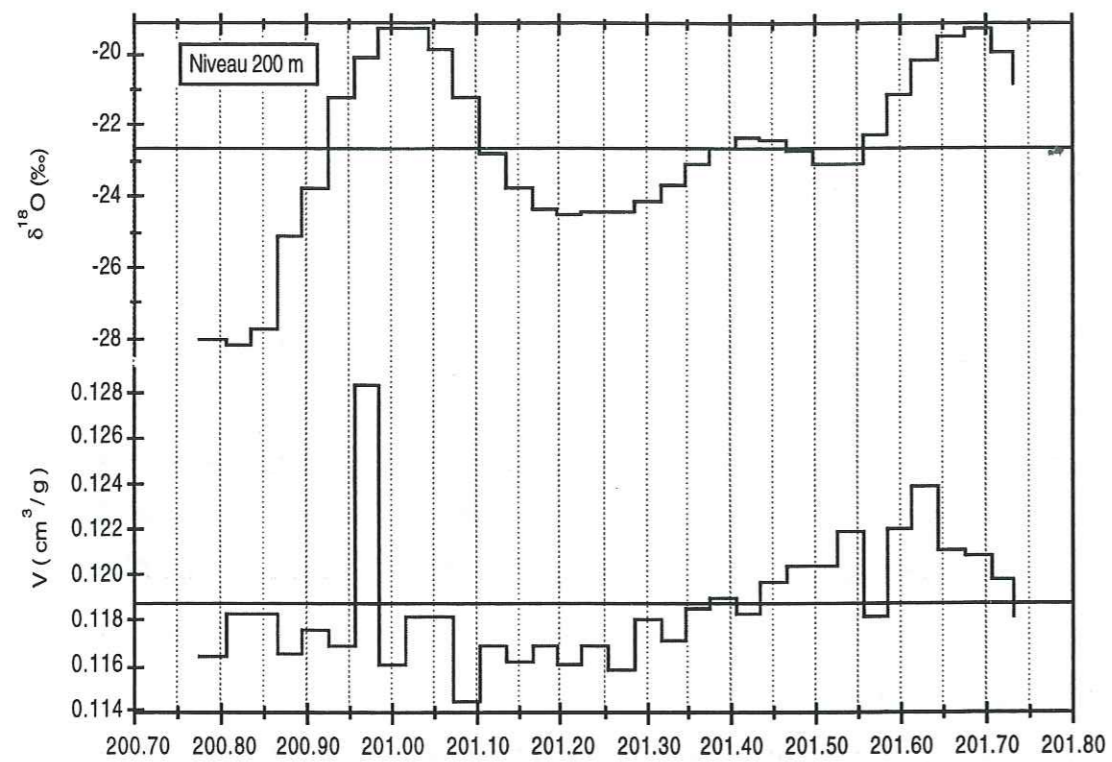


Figure 4-IV-1 a) : Variations à court terme de  $V$  pour les niveaux 200 et 400 m. Le trait plein continu illustre la valeur moyenne pour le niveau de profondeur considéré.

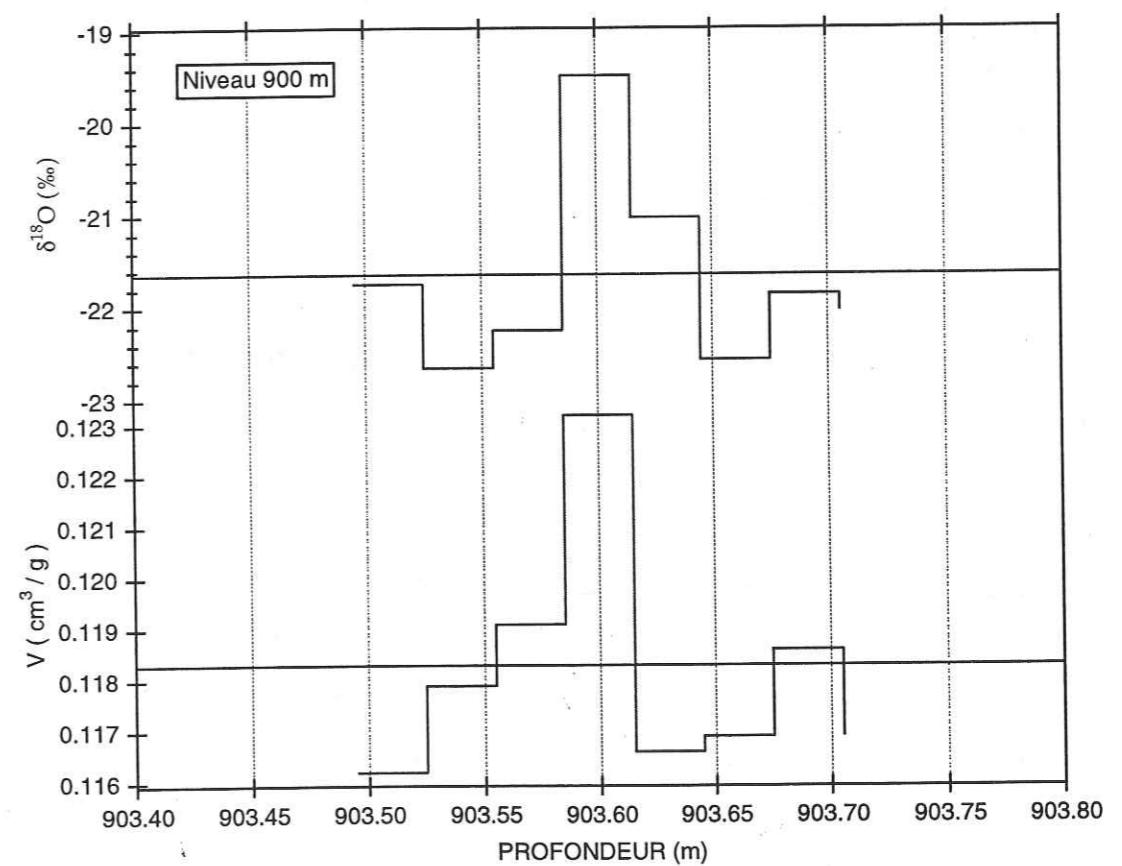
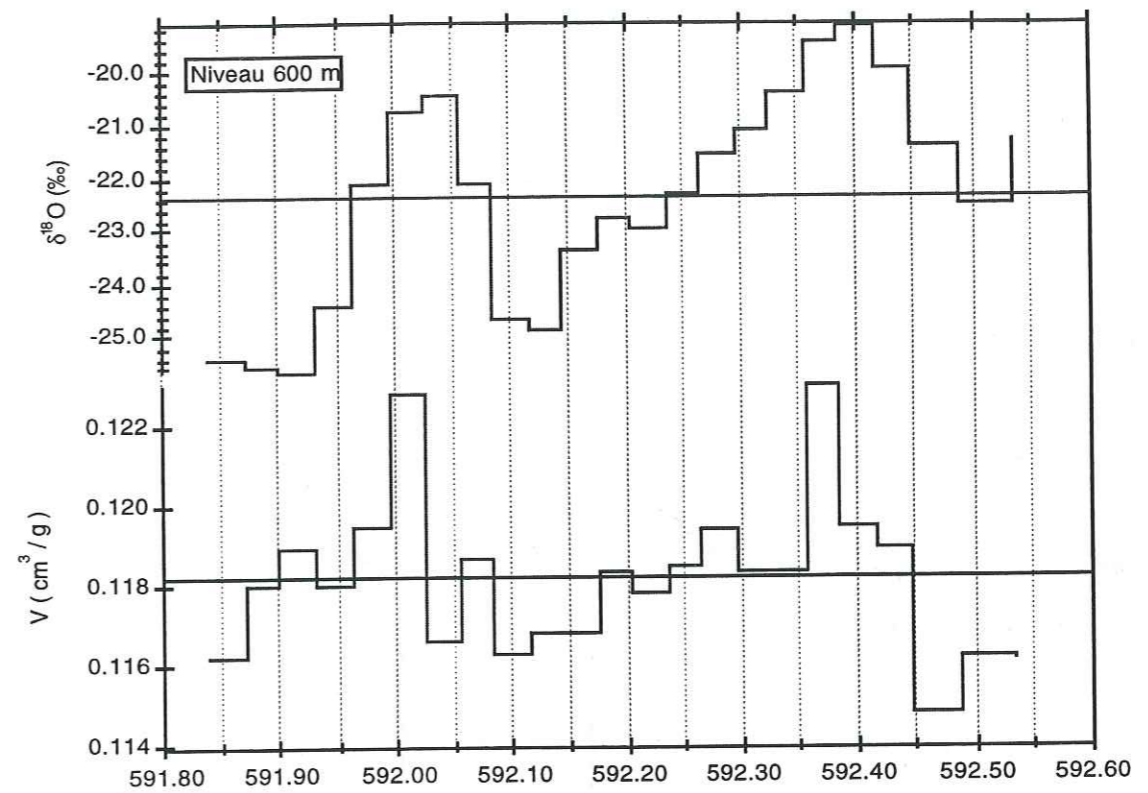


Figure 4-IV-1 b) : Variations à court terme de  $V$  pour les niveaux 600 et 900 m. Le trait plein continu illustre la valeur moyenne pour le niveau de profondeur considéré.



(résultats de *Raynaud et Lebel*, (1979) ; *Lebel*, (1978) et de *Martinerie*, (1990)).

La table 4-IV-1 présente une comparaison de ces études et de la notre et met en évidence la bonne concordance des résultats. La différence constatée pour les mesures de V moyen est attribuable à la correction des bulles coupées qui est effective dans notre étude mais pas dans les deux autres. Si nous ne tenons pas compte de cette correction (~3% pour notre étude), nous obtenons une valeur de V moyen = 0.1150 cm<sup>3</sup>/g ce qui est en accord avec les résultats précédents.

Site	Profondeur (m)	$\Delta V$ (%)	V moyen (cm <sup>3</sup> /g)	Références
DSS	201	9.6	0.1186	Cette étude
DSS	393	7	0.1178	Cette étude
DSS	591	6.4	0.1182	Cette étude
DSS	903	6.0	0.1183	Cette étude
BHD	232	8	0.1155 (*)	Lebel (1978)
BHD	209	7.2	0.1157 (*)	Martinerie (1990)

Table 4-IV-1: comparaisons des résultats obtenus pour DSS et BDH sur le site de Law-Dome. Les astérisques (\*) désignent des mesures non corrigées de l'effet de bulles coupées.

De telles variations à court terme de V ont déjà été observées pour de nombreux autres sites, tels D10 (*Raynaud et Lebel*, 1979), Dye 3 (*Herron et Langway*, 1987), Camp Century (*Berner, et al.*, 1978), ou DE08 (*Martinerie, et al.*, 1992). L'ensemble de ces études s'accordent pour dire que les fluctuations sont importantes (variations pouvant atteindre jusqu'à 25 % du signal à BHD, (*Martinerie*, 1990)) et que les maxima de teneur en air sont toujours associés avec des maxima de teneur isotopique (donc période estivale). Notre étude s'inscrit donc en parfait accord avec ces dernières et confirme les résultats précédents.

Différentes interprétations ont été données pour ces variations à court terme. L'aspect cyclique et régulier des variations de V et l'importante corrélation avec l'isotope nous conduisent naturellement à raisonner en termes de variations saisonnières. *Berner, et al.*, (1978) ont réalisé une analyse harmonique

des données de Camp Century par la méthode du maximum d'entropie et ont montré qu'une part statistiquement significative (63.3 %) de la variance de V peut s'expliquer par des effets météorologiques saisonniers. Cet effet saisonnier peut également être mis en évidence en comparant les enregistrements de V avec d'autres paramètres saisonniers. Ainsi la conductivité électrique de la glace ou la concentration en peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) confirment la présence des pics estivaux de V (*Martinerie, et al.*, 1992).

La figure 4-IV-2 montre ces corrélations pour les niveaux 200 m et 400 m de DSS. Pour le niveau 200 m, les pics de V sont globalement bien en phase avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la conductivité électrique (I), comme ils l'étaient déjà avec l'isotope. Pour le niveau 400 m, nous noterons que le signal de conductivité est beaucoup plus bruyant que sur le niveau précédent et que les variations saisonnières sont beaucoup moins nettes. L'étude comparative du signal de conductivité et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur une dizaine de cycles à cette profondeur confirme généralement ce résultat (il manque des pics pour I et certains maxima apparaissent en anti-phase avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). De plus, la proximité de l'océan austral est susceptible de modifier notablement le signal de conductivité par un apport conséquent de particules d'origine marine et donc de compliquer l'interprétation de ce signal. Des phénomènes de diffusion ou de migration de certains composés (MSA) des couches d'été vers les couches d'hiver peuvent également se produire (*M. Legrand*, communication personnelle, 1997). Pour la profondeur de 400 m, le conductivité n'est donc plus un bon indicateur saisonnier, et d'une manière générale, il convient d'être prudent dans l'interprétation de ce signal en zone côtière (*M. Legrand* communication personnelle, 1997).

Plus généralement, les maxima de V se produisent juste après les maxima isotopiques et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (en phase) et donc à la fin de l'été - début de l'automne. Par ailleurs, les maxima de V sont caractérisés par des pics très étroits, comparativement à ceux des autres enregistrements.



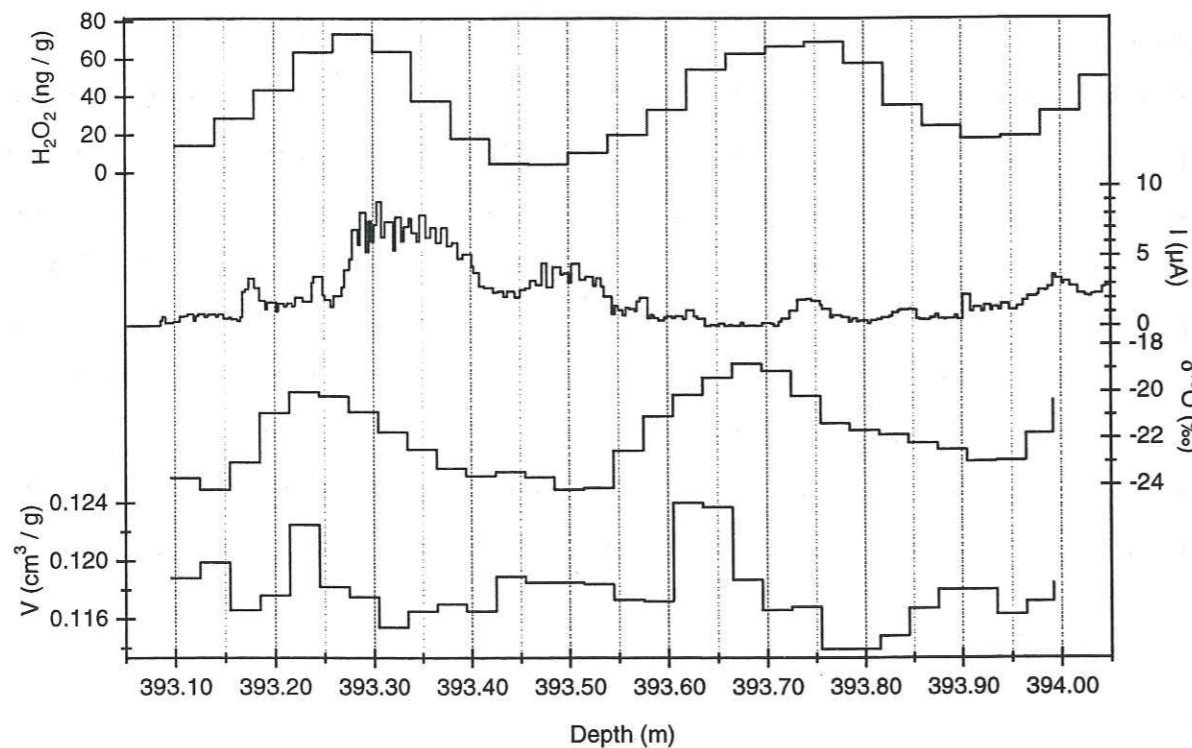
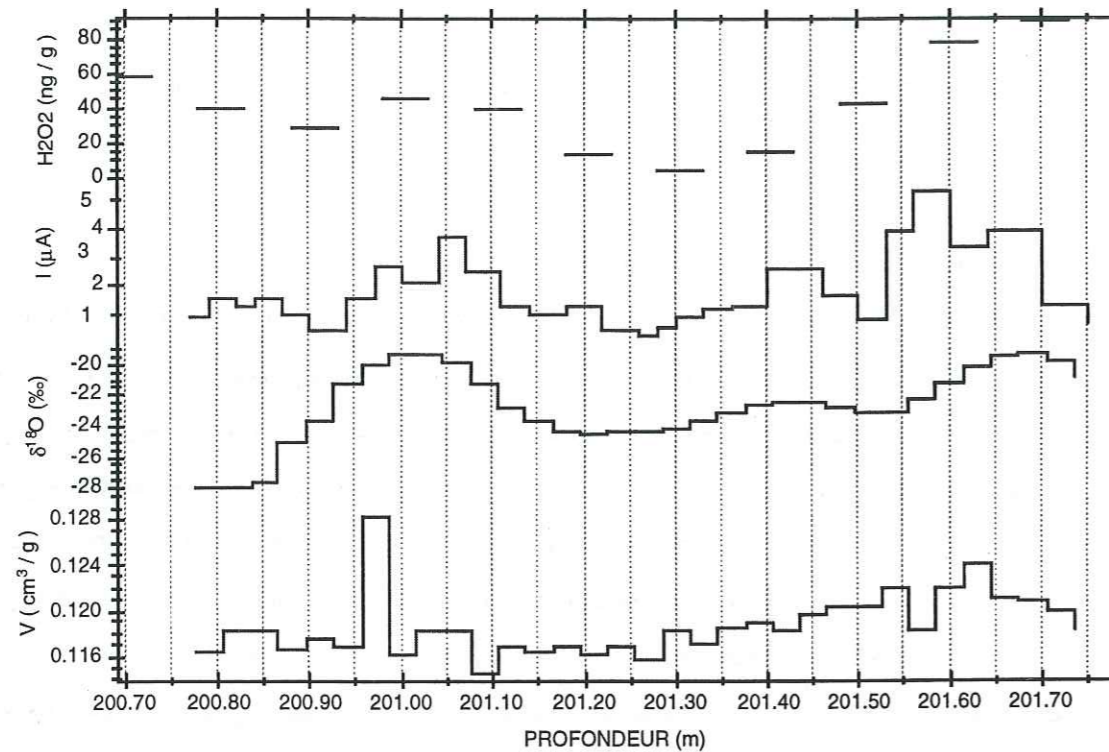


Figure 4-IV-2 : Mise en évidence du caractère saisonnier de V sur le site de DSS : en haut, niveau 200 m et en bas, niveau 400 m.

Pour essayer d'expliquer l'origine de ces variations saisonnières, nous pouvons remonter à l'équation (2) :

$$V = V_c \frac{P_c}{T_c} \frac{T_o}{P_o} \quad (2)$$

Dans cette équation, seuls deux termes peuvent être responsables du cycle saisonnier de V, la porosité au close off, ou le rapport  $P_c/T_c$ .

Compte-tenu de la profondeur du close-off à DSS (66 m), les variations saisonnières de température et de pression en surface n'apparaissent plus, en raison des processus de diffusion au sein de la porosité ouverte du névé. En particulier,  $T_c$  peut être approximé de façon satisfaisante par la température mesurée à 10 m dans la neige (Martinerie, 1990), et  $P_c$  est calculé à partir de la pression de surface, moyennant une correction liée à la différence d'altitude entre la surface et la profondeur du close-off.

Il en résulte que  $V_c$  doit être responsable de la majeure partie de ces variations.

Dans un premier temps, nous supposons que  $V_c$  dépend uniquement de la température. Si nous utilisons la nouvelle relation  $V_c-T_c$  que nous avons établie sur la figure 4-III-1 (avec les deux nouveaux points), nous pouvons estimer l'amplitude des variations thermiques saisonnières que produit cette paramétrisation et les comparer aux données météorologiques dont nous disposons. Si nous effectuons le calcul pour le niveau 400m (représentatif des variations moyennes de V), nous obtenons une variation de  $V_c$  de  $0.0114 \text{ cm}^3/\text{g}$  qui se traduit par un écart de température de l'ordre de  $16^\circ\text{C}$ . Si nous prenons comme niveau de référence le niveau 200 m qui montre l'amplitude maximale de V, nous en déduisons une variation maximale de  $V_c$  égale à  $0.0159 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Traduit en termes de température, nous obtenons une variation de l'ordre de  $23^\circ\text{C}$ .

Les écarts maximaux moyens entre températures d'été et d'hiver enregistrés au Law-Dome pour la période 1986-1990 sont de l'ordre de  $16^\circ\text{C}$ , mais si nous considérons l'année 1987, nous obtenons un écart été-hiver de  $22.7^\circ\text{C}$  ce qui corrobore notre calcul même dans un cas extrême.



Notre étude semble donc montrer qu'un effet thermique suffit à expliquer les variations saisonnières de  $V_c$ . Toutefois, la comparaison avec les températures atmosphériques n'est valable que dans l'hypothèse où les précipitations ont lieu de façon uniforme toute l'année, car sinon la valeur moyenne ne représente pas la température du moment de dépôt de la neige. De ce point de vue, une approche alternative peut être proposée, en utilisant les teneurs isotopiques pour évaluer les gradients thermiques saisonniers. En effet, ces teneurs reflètent la température des événements précipitants. Nous avons donc évalué ces gradients pour les mêmes niveaux (200 et 400 m), à partir des deux fonctions de transferts  $\delta$ -T dont nous disposons pour Law-Dome, le gradient spatial classique (Morgan, et al., 1997), et le gradient saisonnier (Van Ommen et Morgan, 1997). Nous avons résumé les résultats dans la table 4-IV-2 pour le cas moyen (niveau 400 m) et pour le cas extrême (niveau 200 m).

Gradient Thermique	Niveau 200 m	Niveau 400 m
Relation $V_c$ - $T_c$	23 °C	16 °C
Température isotopique :		
Gradient spatial :	12 °C	6.6 °C
Gradient saisonnier :	20 °C	11 °C

Table 4-IV-2 : Comparaison du gradient thermique saisonnier induit par la relation  $V_c=f(T_c)$  et par la reconstruction isotopique, dans un cas moyen (niveau 400 m) et dans un cas extrême (niveau 200 m).

Au vu des résultats, il apparaît que le gradient thermique saisonnier obtenu avec la paramétrisation de  $V_c$  surestime les estimations données par l'isotope et ce quelle que soit la fonction de transfert  $\delta$ -T choisie (le gradient saisonnier donne tout de même un ordre de grandeur très proche). Si nous tenons compte de la diffusion des isotopes avec la profondeur qui atténue l'amplitude des signaux d'environ 30 % dans cette zone (Van Ommen et Morgan, 1997), nous parvenons à expliquer une large part des fluctuations de  $V$  par un effet thermique, en particulier dans le cas du gradient saisonnier qui paraît le mieux adapté pour une étude saisonnière. Nous en arrivons donc à la conclusion que les variations saisonnières de température peuvent à elles seules expliquer tout ou partie des

variations à court terme de  $V_c$  (i.e.  $V$ ). Néanmoins, l'explication physique de l'influence de la température sur  $V_c$  n'est pas triviale et n'a, à ce jour pas encore pu être mise en évidence. Par contre, il est vraisemblable que d'autres paramètres gouvernant les fluctuations saisonnières de  $V_c$  puissent être influencés par des variations saisonnières de température. En effet, la température en surface peut influencer la porosité des couches superficielles: les couches d'été à gros grains auront une porosité différente des couches d'hiver à grains plus fins et ces variations existant proche de la surface vont induire une variabilité saisonnière de la structure du névé jusqu'au close-off. Celle-ci peut conduire par exemple à l'effet d'isolement prématuré des couches d'été par celles d'hiver. Ce mécanisme a été proposé par Martinerie, et al., (1992) pour expliquer les variations saisonnières de  $V$ . En effet, des mesures de densité de la neige dans la zone du close-off ont révélé des fluctuations de ce paramètre. Sur le site de Siple, Schwander et Stauffer, (1984) ont pu identifier les minima de densité pour les couches d'été et les maxima pour les couches d'hiver. Les mesures de porosité fermée effectuées à Summit dans chacune des couches de densité différente révèlent que la fermeture des pores correspondants aux densités maximales (couche d'hiver) s'effectue chronologiquement avant celle des couches d'été (densité minimale).

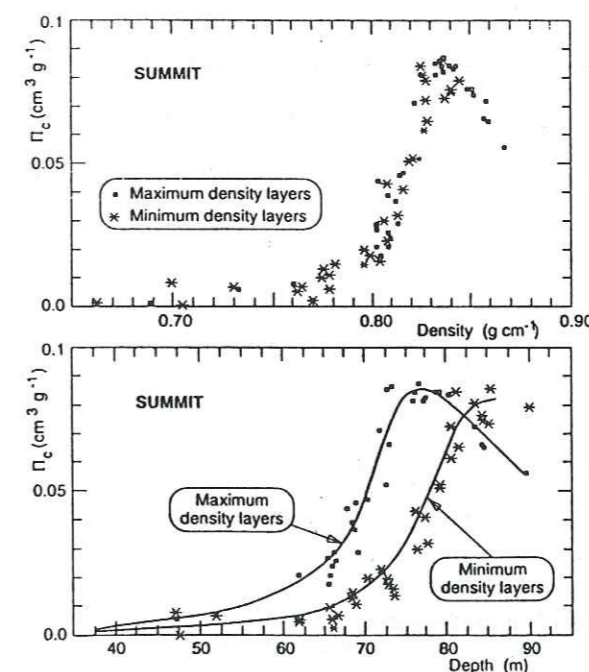


Figure 4-IV-3 : Porosité fermée des couches d'été (densité minimale) et des couches d'hiver (densité maximale) en fonction de la profondeur à Summit. D'après Martinerie (1992).



Il se produit donc un effet de bouchage ou « sealing effect » des couches d'été par les couches d'hiver (cf. figure 4-IV-3). Cet effet de bouchage permet en outre d'expliquer le caractère brutal des variations de teneur en air (pics très étroits).

Nous noterons également que d'autres paramètres (saisonniers ou non) peuvent influencer la porosité de la neige en surface. A ce titre, le vent peut jouer un rôle sur la structure des couches superficielles. En particulier, *Martinerie, et al.*, (1994) ont mis en évidence un rôle important du vent dans le cas où sa vitesse moyenne annuelle dépasse 6 m/s. A DSS, le vent moyen annuel vaut de 7 à 8 m/s (*Allison communication personnelle, 1997, Allison, et al.*, 1993), ce qui laisse à penser qu'il peut dans notre cas aussi avoir un impact non négligeable sur  $V_c$ . Toutefois les données mensuelles dont nous disposons (*I. Allison communication personnelle, 1997*) ne montrent pas de variations saisonnières, le vent étant à peu près constant tout au long de l'année et les tentatives de corrélation effectués avec les variations à court terme de  $V$  ne sont pas significatives.

Pour conclure, nous pouvons dire que les variations à court terme de la teneur en air présentent un caractère saisonnier. Ces variations sont liées à des processus physiques complexes qui prennent place pendant toute la durée du close-off et qui dépendent à la fois des propriétés physiques et mécaniques de la glace (tailles et forme des grains, densité de la neige, vitesse d'écoulement). Ces mécanismes influent directement sur la porosité de la glace  $V_c$ . Ils sont dépendants des conditions climatiques (en particulier la température, mais aussi le vent, l'accumulation qui va jouer sur les phénomènes de densification). Les effets thermiques ne sont donc pas des effets directs sur  $V$ , mais ils modulent ces variations *via* les différents mécanismes mis en jeu. La forte accumulation et la durée très courte du close-off (~60 ans) expliquent sans doute l'aspect prépondérant des effets thermiques sur notre site.

• *Tendance générale pour l'Holocène :*

Pour l'Holocène, nous constatons une remarquable stabilité des valeurs moyennes de  $V$  (cf. les valeurs moyennes associées à chaque niveau dans la table 4-IV-1). Ceci reflète sans doute un état stable des conditions climatiques et de surface du Law-Dome au cours de cette période. Nous avons porté les résultats sur la figure 4-IV-3 en fonction de la profondeur et en regard du profil isotopique.

La valeur moyenne résultante de  $V$  pour l'Holocène est  $0.1182 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Nous avons vu au paragraphe 4-III-1 que le site de DSS (et GRIP) se plaçait de façon satisfaisante par rapport à la droite de corrélation entre  $V_c$  et  $T_c$ .

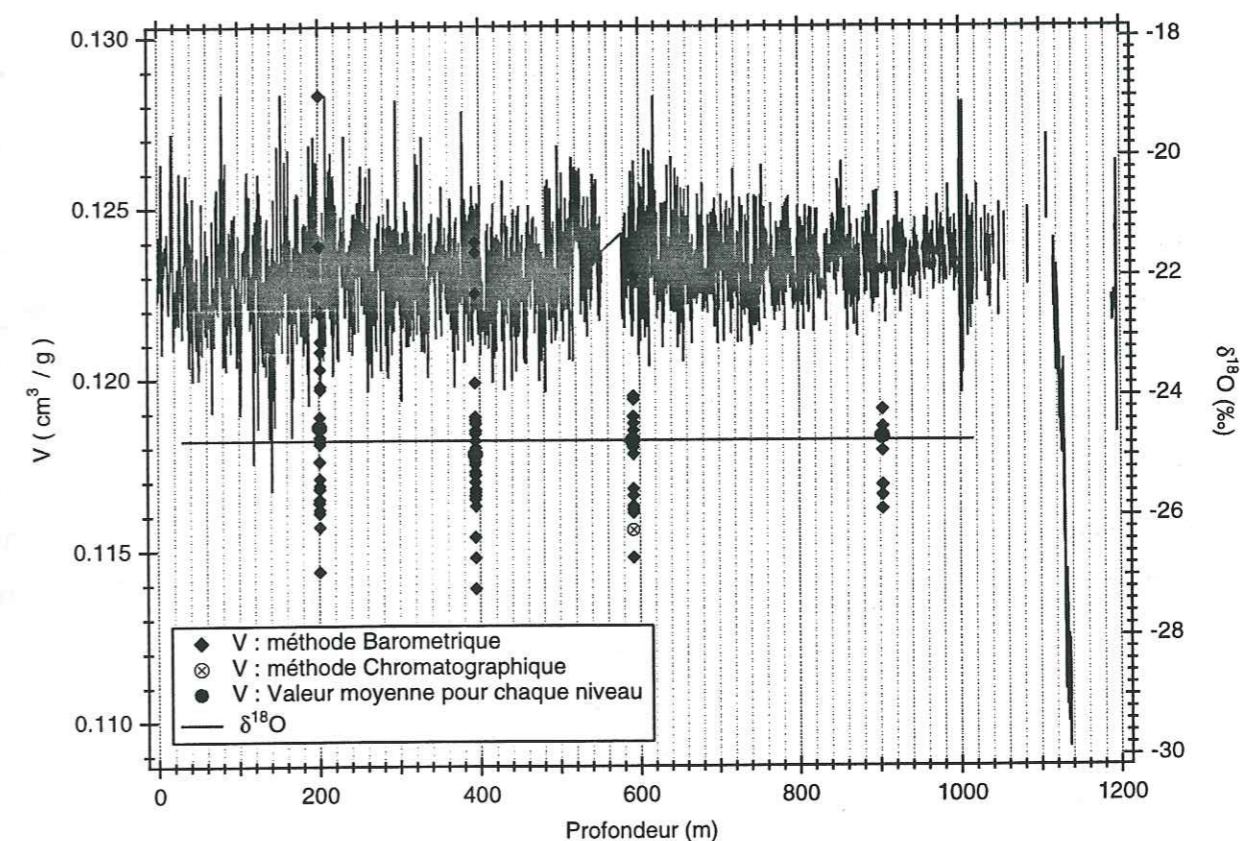


Figure 4-IV-4 : Teneur en air (moyenne par niveau) et profil isotopique pour les 1000 premiers mètres à DSS (Holocène).

Afin d'évaluer l'erreur induite par l'utilisation de la relation  $V_c = f(T_c)$ , nous avons calculé les « valeurs théoriques » de  $V$  et de  $V_c$  et nous les avons comparées avec les mesures. Pour le calcul de  $V_c$  nous avons utilisé l'équation suivante :

$$V_c = 7.02 \cdot 10^{-4} T_c - 0.045 \quad (3)$$

Le calcul théorique de  $V$  se fait donc en utilisant l'équation classique (2), dans laquelle nous remplaçons  $V_c$  par la formule (3). Les résultats sont présentés dans la table 4-IV-2 pour DSS et pour GRIP (à titre indicatif). Les résultats de cette table montrent que la paramétrisation proposée en (3) n'induit pas d'erreur significative dans l'évaluation de  $V$  et de  $V_c$  et qu'elle constitue donc une bonne approximation, au moins pour les périodes actuelles. Nous utiliserons cette paramétrisation dans la suite de notre étude, en particulier pour interpréter le signal obtenu pour la dernière transition glaciaire.



	Calcul	théorique	Résultats	des mesures
	$V_c$	V	$V_c$	V
GRIP	0.125	0.092-0.093	0.122	0.090-0.091
DSS	0.131	0.1165	0.133	0.1182

Table 4-IV-3 : Comparaison des valeurs de V et de  $V_c$  issues de la paramétrisation de  $V_c$  et des mesures obtenues pour notre site, pour l'Holocène moyen.

4-IV-2) Teneur en air pour la dernière transition glaciaire - interglaciaire :

• *Interprétation du profil :*

Nous avons effectué une vingtaine de mesures de V dans la zone correspondant à la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Ces résultats sont présentés sur la figure 4-IV-4, avec l'enregistrement isotopique.

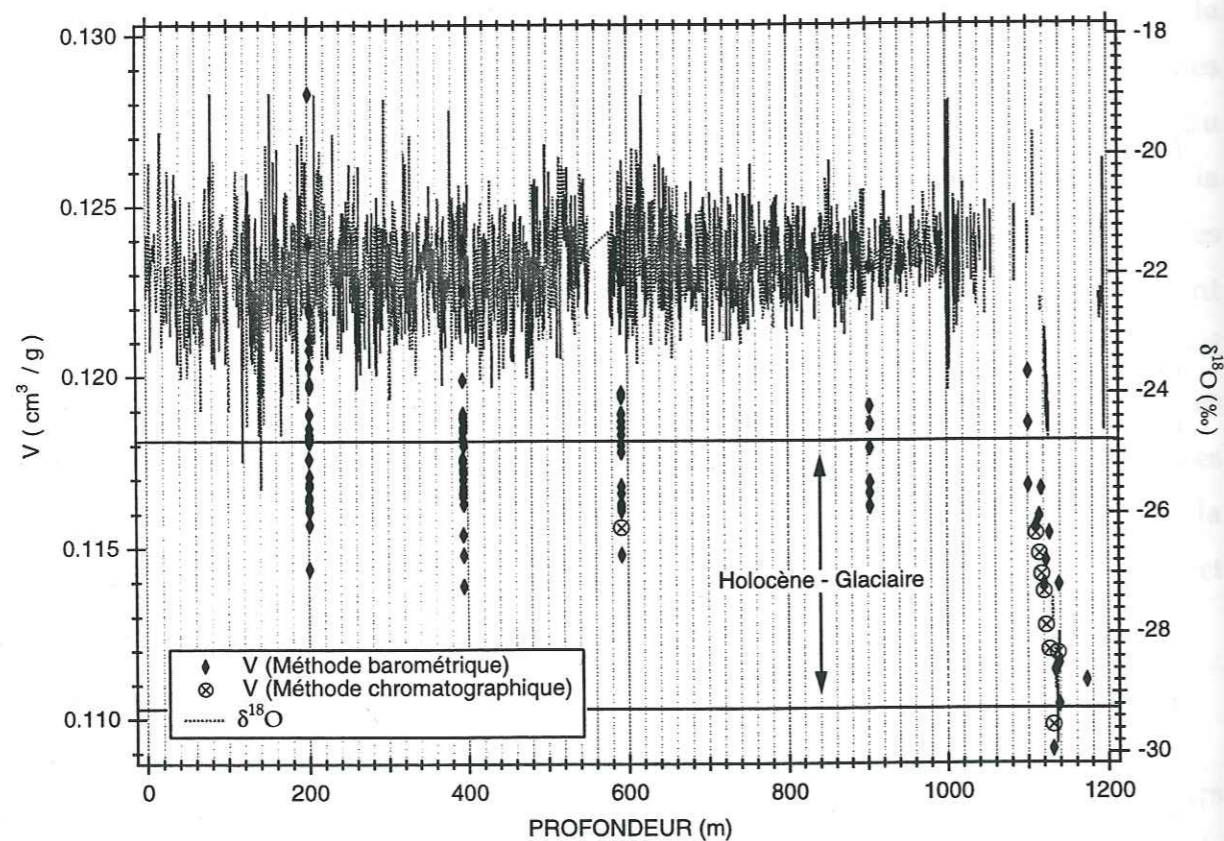


Figure 4-IV-5 : Profil complet de teneur en air et de teneur isotopique pour le forage de DSS. Les deux droites représentent les valeurs moyennes de V respectivement pour l'Holocène et la dernière période glaciaire.

Sur cette figure nous notons une diminution importante de V, parallèlement à la forte diminution de la teneur en  $^{18}\text{O}$  pour une profondeur variant de 1100 à 1140 m. Nous avons vu au chapitre 3 que ces profondeurs correspondent à la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Compte-tenu de l'épaisseur des couches annuelles à ce niveau (Morgan, et al., 1997), toute interprétation de la variabilité du signal en termes de variations saisonnières peut être exclue ; il s'agit de variations à long terme. Nous avons vu dans la troisième partie de ce chapitre que l'interprétation de telles fluctuations n'était pas aisée. D'après l'équation (2), trois paramètres peuvent en être responsable : la pression ( $P_c$ ), la température ( $T_c$ ) et la porosité au close-off ( $V_c$ ). Dans un premier temps nous interpréterons la globalité du signal de V en termes de changement de pression et/ou d'altitude, en supposant que la paramétrisation actuelle de  $V_c$  (équation (3)) reste valable pour la transition glaciaire-interglaciaire et le dernier épisode glaciaire. Ensuite nous discuterons la validité de ces résultats, en termes de variations de pression et/ou altitude, de température et de porosité au close-off.

Les caractéristiques du site de Law-Dome sont les suivantes :

- pression de surface : 819 mbar (AWS 1987-1990)
- profondeur du close-off : 66 m (Etheridge, et al., 1996)
- température moyenne actuelle:  $-22^\circ\text{C}$  soit 251 K
- $\partial T/\partial z = 1^\circ\text{C}/100\text{ m}$  (Budd et Morgan, 1977)
- $\partial P/\partial z = -0.11\text{ mbar/m}$  (Martinerie, 1990)

Avec l'ensemble de ces données, nous pouvons calculer la variation d'altitude de notre site entre la dernière période glaciaire et l'Holocène. Pour faire ce calcul, nous avons considéré quatre cas différents, dont le dernier constitue plus un test de sensibilité.

Les deux premiers correspondent aux deux reconstructions des températures isotopiques pour le dernier glaciaire. Pour le scénario 1, nous avons utilisé la fonction de transfert  $\delta$ -T classique (gradient spatial de  $\sim 1\text{‰}/1^\circ\text{C}$ , Morgan, et al., 1997), et pour le scénario 2, nous avons utilisé le gradient saisonnier proposé par (Van Ommen et Morgan, 1997) pour Law-Dome. La comparaison de ces deux scénari va nous permettre d'estimer l'influence de la température. Le troisième scénario consiste à utiliser le gradient saisonnier pour



évaluer la température dans l'équation (3) -qui nous permet de calculer  $V_c$ - et d'utiliser le gradient spatial dans l'équation (2). Cette approche se justifie par le fait que  $V_c$  est un paramètre qui dépend des conditions climatiques qui règnent au moment du dépôt de la neige (cf. paragraphe sur les variations à court terme), tandis que la température du close-off est une quantité qui ne varie que sur le long terme (i.e. si sa profondeur varie) et dont la température moyenne annuelle en surface (donnée par le gradient spatial) constitue une bonne estimation.

Enfin, le test de sensibilité consiste à conserver  $V_c$  constant (méthode utilisée par *Kameda, et al.*, 1990).

Nous avons résumé tous les résultats dans la table 4-IV-3.

	V (mesuré) cm <sup>3</sup> /g	Tc (°K)	Vc (équation 3, ou valeur constante) cm <sup>3</sup> /g	Pc (mbar) (équation 2) (mbar)	GLACIAIRE - ACTUEL	
					ΔP (mbar)	ΔE (m)
<b>Scénario 1 :</b>						
Actuel	0.1182	251	0.1312	839	-48	435
Glaciaire	0.1103	244	0.1263	791		
<b>Scénario 2 :</b>						
Actuel	0.1182	251	0.1312	839	-41	375
Glaciaire	0.1103	238	0.1221	798		
<b>Scénario 3 :</b>						
Actuel	0.1182	251	0.1312	839	-21	191
Glaciaire	0.1103	244	0.1221	818		
<b>Sensibilité :</b>						
Actuel	0.1182	251	0.133	828	-77	700
Glaciaire 1	0.1103	244	0.133	751		
Glaciaire 2	0.1103	238	0.133	732		

Table 4-IV-4 : Variations de pression et/ou d'altitude du Law-Dome entre la dernière période glaciaire et l'Holocène, déduite des mesures de V.

Tous les scénarios que nous avons envisagés s'accordent à prédire une altitude plus haute du Law-Dome au cours du dernier maximum glaciaire. L'amplitude du changement d'altitude varie de 200 à 450 m selon l'hypothèse considérée. Une estimation de la précision de notre évaluation peut être donnée par la comparaison de la pression actuelle au close-off (dérivée de la pression en surface en utilisant le gradient pression-altitude, 827 mbar) et de celle donnée par la table ci-dessus par l'équation (3), 839 mbar. L'incertitude ainsi obtenue est de l'ordre de 110 m. Les différents scénari que nous avons envisagés dans la table 4-IV-4 vont nous permettre de discuter l'impact des différents paramètres :  $T_c$ ,  $P_c$  et  $V_c$ .

• Discussion :

Les hypothèses 1 et 2 présentées dans la table 4-IV-4 ne diffèrent que par l'amplitude du changement de température entre l'Holocène et le dernier épisode glaciaire. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que la température seule a peu d'effet sur les variations de V (la différence d'altitude obtenue entre les deux cas est de 60 m et donc non significative). Une étude similaire sur la carotte de GRIP aboutit à la même conclusion (*Raynaud, et al.*, 1997).

L'augmentation de pression entre le dernier glaciaire et l'Holocène mise en évidence par notre étude peut être liée, soit à un changement d'altitude, soit à un changement du champ de pression atmosphérique au dessus du dôme. De récentes investigations des champs de pression menées à l'aide de certains modèles de circulation générale atmosphérique participant au projet PMIP (Paleoclimate Modelling Intercomparison Project), montrent que les pressions au-dessus de l'Antarctique étaient environ 10 millibars plus faibles lors du dernier épisode glaciaire. L'ensemble des modèles considérés (~ une dizaine) s'accordent pour donner la même tendance et une amplitude qui varie peu d'un modèle à l'autre, entre 5 et 15 mbar (*G. Krinner, communication personnelle, 1997*). Même si la résolution et la justesse de ces modèles ne sont pas idéales pour étudier les zones polaires, le consensus obtenu conforte la véracité de la tendance obtenue. Néanmoins, il convient de considérer l'estimation quantitative avec prudence.

En tout état de cause, les variations des champs de pression entre la dernière période glaciaire et l'Holocène ne peuvent à elles seules expliquer les



variations de  $V$ , mais tendent à diminuer l'estimation du changement d'altitude d'environ 90 m.

Il ne reste donc plus que deux hypothèses pour expliquer les variations de  $V$  rencontrées dans notre enregistrement : une variation d'altitude du dôme ou une variation de la porosité au close-off. Les variations d'altitude présentées dans la table 4-IV-4 supposent soit une valeur constante pour  $V_c$  (test de sensibilité) soit une paramétrisation en fonction de la température uniquement (tous les autres cas). La forte dispersion entre les résultats du test et les autres, ainsi que l'étude que nous avons faite sur les variations saisonnières de  $V$ , confirment le caractère thermo-dépendant de  $V_c$ , et montre que l'approche proposée par Kameda ne s'applique pas pour une période de transition climatique marquée.

Comme nous l'avons vu au paragraphe III-2, il convient d'être prudent dans l'interprétation qualitative des profils de  $V$ . Pour mieux contraindre notre estimation, il est souhaitable de confronter nos résultats avec ceux obtenus par d'autres approches. Il n'existe à ce jour aucun modèle d'écoulement glaciologique pour le Law-Dome, qui pourrait nous donner une estimation des changements d'altitude de notre site, mais il existe d'autres estimations issues d'étude de  $V$  sur des sites proches de DSS, ou d'études géomorphologiques.

Les autres profils de teneur en air ont été obtenus pour les sites de BHF et BHD, dont les résultats ont été décrits par *Budd et Morgan*, (1977), et par *Lebel*, (1978). Dans les deux cas la variabilité des résultats de mesure est assez importante et l'interprétation des profils est rendue difficile à cause du fort écoulement dans la zone étudiée (localisation proche de la zone d'ablation du forage profond de BHF). Néanmoins, il apparaît clairement une diminution de la teneur en air associée à la chute brutale des teneurs isotopiques correspondant à la dernière transition glaciaire-interglaciaire. Quantitativement, *Budd et Morgan*, (1977), en déduisent une altitude de formation de la glace supérieure à 3000 m, et *Lebel* donne une altitude de la calotte glaciaire supérieure de 320 m à la calotte actuelle. La différence importante entre ces deux études vient du fait que dans le premier cas, les auteurs supposent une valeur constante pour  $V_c$ , alors que *Lebel* utilise une paramétrisation  $V_c = f(T_c)$  (différente de la notre). Nos résultats confirment la même tendance et le choix du site (sommet du dôme) permet en outre de s'affranchir des problèmes d'écoulement de la glace.

Compte-tenu de sa situation géographique, nous pouvons envisager deux hypothèses qui conduisent à une élévation d'altitude de Law-Dome pendant la

dernière période glaciaire ; soit un recouvrement de la petite calotte par la calotte principale antarctique (*Budd, et al.*, 1971), soit un grossissement de la petite calotte lié à la possibilité d'extension sur les terres émergées. Une fois encore, l'absence de modélisation de la calotte du Law-Dome ne nous permet pas de trancher directement pour tenter d'identifier le bon scénario. Néanmoins nous disposons de certains éléments de réponse.

L'étude des profils isotopiques des différents forages effectués au Law-Dome permet notamment de montrer que l'hypothèse d'un recouvrement de notre site par la calotte principale antarctique est peu probable. En effet, *Morgan, et al.*, (1997) montrent qu'un tel événement conduirait à des teneurs isotopiques en  $^{18}\text{O}$  de l'ordre de -30 ‰ compte-tenu de l'origine plus continentale de la glace. La conséquence directe serait alors un changement de composition isotopique de l'ordre de 14 ‰ entre le dernier maximum glaciaire et l'Holocène. Or l'enregistrement de DSS montre une variation de 7 ‰ seulement. Des études similaires effectuées par *Grootes et Stuiver*, (1987), sur d'autres forages du Law-Dome concluent de la même façon au caractère indépendant de la calotte, avec une configuration quasi-identique à la calotte actuelle. Ces auteurs montrent également que l'altitude du sommet du Law-Dome devait être environ 530 m plus haute pendant la dernière glaciation (leur étude s'appuie uniquement sur les profils isotopiques). Les teneurs en air que nous avons mesurées confirment également cet état de fait puisque nous n'avons pas rencontré de valeurs pouvant s'identifier à celle de glace plus continentale. Nous avons donc de bonnes raisons de supposer que l'hypothèse de stationarité et de non recouvrement du dôme est la plus probable.

De récentes études de *Goodwin*, (1995), effectuées sur les îles Windmill (situées environ 15 km au large de Law-Dome, voir figure 4-IV-6) et s'appuyant sur un ensemble de données géo-morphologiques et glaciologiques révèlent des traces d'érosion glaciaire sur ces îles et concluent à une extension du Law-Dome sur cette zone au cours du dernier épisode glaciaire (extension de l'ordre de 15 km).

Les différents résultats obtenus par cet auteur lui ont permis de proposer une reconstruction de l'altitude du site de Law-Dome pour la période glaciaire (figure 4-IV-5). Les datations  $^{14}\text{C}$  sur les sédiments de différentes îles Windmill montrent que le retrait progressif de la calotte (lié aux variations du niveau de la mer et au réajustement isostatique résultant) est effectif dès le début de la



déglaciation et donc relativement rapide comme le suggère également notre enregistrement. D'un point de vue qualitatif, la différence d'altitude obtenue entre les deux périodes est de l'ordre de 280 m. Ceci est inférieur aux estimations déduites de la teneur en air. Toutefois si nous considérons une variation du champ de pression de l'ordre de 10 mbar comme le prédisent les GCMs, le deuxième scénario s'accorde bien avec cette estimation et donne une variation d'altitude de 282 m. Ce bon accord qualitatif obtenu avec un nouveau mode de calcul demande cependant à être confirmé par des études similaires sur d'autres sites avant de pouvoir en conclure qu'il ne s'agit pas d'un hasard. De la même façon, il conviendrait pour être tout à fait rigoureux, d'estimer l'erreur associée à la reconstruction de Goodwin.

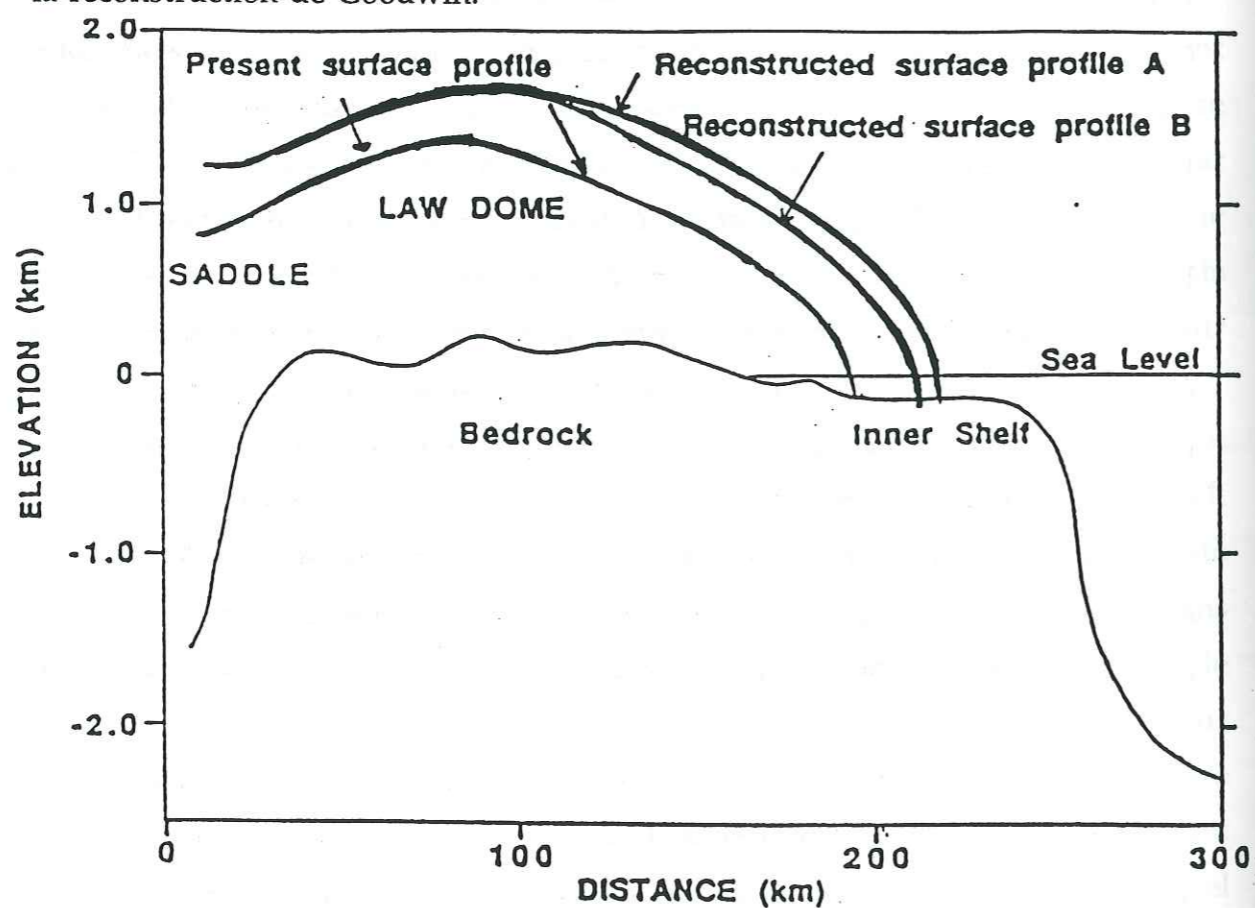


Figure 4-IV-6 : Profil de surface et du socle rocheux pour la calotte actuelle du Law-Dome entre le sommet et Cap Folger. Les reconstructions pour le DMG sont également présentées. Le profil A a été reconstruit en estimant une expansion de la calotte de 25 km (d'après Grootes et Stuiver, 1978) avec environ 730 m de glace au dessus des îles Windmill. Le profil B est reconstruit en supposant une expansion de 15 km avec environ 500 m de glace au dessus des mêmes îles. (D'après Goodwin, 1995).

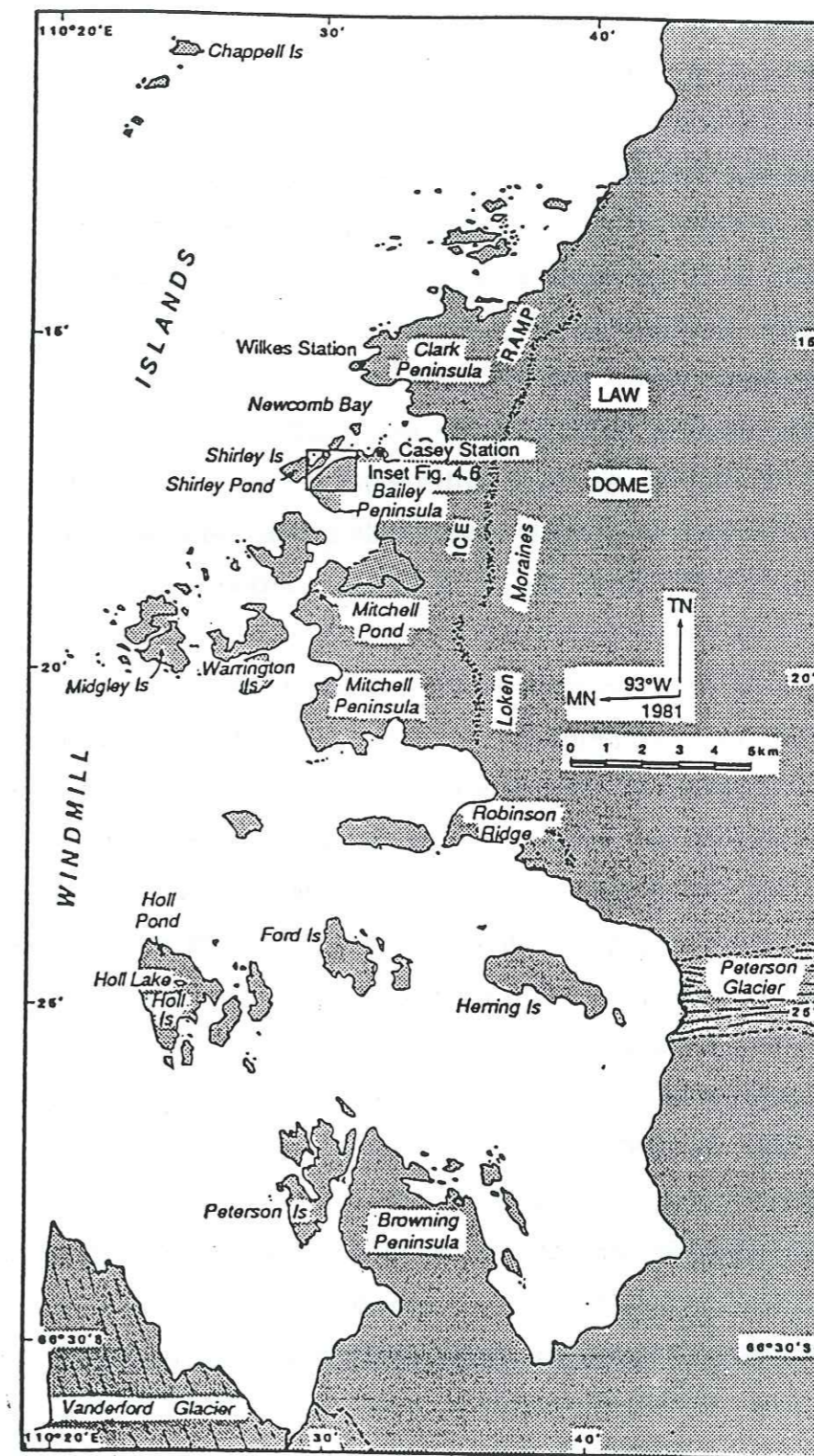


Figure 4-IV-7 : Carte désignant le site des îles Windmill et la zone Ouest d'ablation du Law-Dome.



• *Conclusions* :

Les mesures de teneur en air que nous avons effectuées pour la dernière transition glaciaire-interglaciaire, montrent une variation d'altitude de la calotte du Law-Dome au cours de cette période, le dôme étant plus élevé lors de la dernière période froide. Cette tendance est confirmée par d'autres études et l'ordre de grandeur que nous avons obtenu est raisonnablement en accord avec les reconstructions effectuées par Goodwin par une méthode indépendante (variation de l'ordre de 300 m). Cette estimation semble confirmer le caractère indépendant de la calotte du Law-Dome, la variation d'altitude s'expliquant par une extension du dôme de l'ordre de 15 km par rapport à la position actuelle de sa zone d'ablation.

D'une manière plus générale, nos résultats confirment la complexité du paramètre  $V_c$  qui au premier ordre répond à la température, mais qui est également dépendant d'autres facteurs tels que le vent ou autres paramètres de structures de la neige qui jouent un rôle lors du processus de close-off.

Enfin, si nous considérons cet effet d'altitude, nous devons corriger l'enregistrement isotopique. Compte-tenu du gradient local actuel isotope/altitude (0.5 ‰ / 100 m pour  $^{18}\text{O}$ , (Budd, et al., 1971)), et à supposer qu'il soit resté inchangé au cours du temps, la meilleure estimation du changement d'altitude (i.e. ~300 m) nous permet de déduire la composante purement climatique de ce signal qui est de l'ordre de 5.5 ‰. Cette estimation est à comparer avec celle des enregistrements de Vostok, 6.0 ‰ (Jouzel, et al., 1987), et de Dôme C, 5.4 ‰ (Lorius, et al., 1979). Ces deux derniers sites qui sont situés au sommet de la calotte antarctique de l'Est n'ont pas ou peu subi de changement d'altitude lors du DMG. Le très bon accord qui existe pour la composante climatique sur ces trois sites, constitue donc un nouvel argument en faveur d'un changement d'altitude de 300 m à DSS et renforce la véracité de cette estimation.

4-IV-3) Teneur en air des échantillons de glace basale :

Nous avons effectué quelques mesures de  $V$  sur la glace basale de DSS, pour des profondeurs inférieures à 1190 m (fond du forage à 1196 m). Cette glace possède la particularité d'être pratiquement translucide, et aucune inclusion gazeuse n'est visible à l'œil nu, contrairement aux autres échantillons que nous

avons pu analyser. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté de couches révélatrices de trace sédimentaire (couches marrons ou cailloux). Afin de déterminer l'origine de notre glace, nous avons procédé à quelques études complémentaires, en analysant la composition isotopique, la concentration en méthane, ou encore la structure cristalline de la glace.

Les résultats montrent que la teneur en air de ces échantillons est très faible et diminue avec la profondeur, pour atteindre des valeurs environ 100 fois plus faibles que celles correspondant à la période glaciaire (table 4-IV-4). Les valeurs de concentrations en méthane sont également anormalement élevées, et ne correspondent pas à celles habituellement rencontrées dans les bulles de glace (même pour des périodes industrielles, où les valeurs peuvent atteindre 750 ppbv). De tels résultats ont déjà été obtenus pour les forages de Caroline en Antarctique (Yao, et al., 1990, J-M. Barnola communication personnelle, 1995) ou à GRIP au Groenland (Souchez, et al., 1995). Ces concentrations élevées sont attribuées par les auteurs à un phénomène de diffusion du gaz depuis le socle (supposé marécageux) dans les premiers centimètres de glace. Néanmoins, dans les deux cas auxquels nous faisons référence, les teneurs en air mesurées sont généralement plus fortes (en moyenne d'un facteur 2 à 10) par rapport à celles que nous obtenons pour DSS (les niveaux 1195 m correspondant typiquement aux résultats de  $V$  obtenus avec la glace sans bulle du laboratoire, i.e. pression partielle de l'eau à  $-30^\circ\text{C}$ ). Pour trouver des mesures de teneurs en air comparables aux nôtres, il faut se référer aux quelques études effectuées sur la glace basale des glaciers tempérés, comme par exemple à Dunde au Tibet (Chappellaz, 1990), ou à la glace bleue du glacier d'Argentière dans la vallée du Mont Blanc, en France ( $V \sim 0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ , J. Chappellaz communication personnelle, 1997). Ces faibles valeurs de  $V$  sont généralement interprétées comme la conséquence d'un épisode de fusion regel de la glace et se comparent généralement bien aux calculs théoriques de la quantité de gaz pouvant s'être dissout dans l'eau lors de la fusion.

Les mesures isotopiques des échantillons de glace basale de DSS montrent des teneurs du même ordre de grandeur que pour la période actuelle (environ -22 ‰, contre -28 ‰ en période froide). Ceci permet d'affirmer que cette glace n'est pas d'origine marine ; typiquement le rapport isotopique de l'eau de mer est celui du SMOW, soit environ 0 ‰.



Profondeur (m)	V cm <sup>3</sup> /g	δ <sup>18</sup> O (‰)	δD (‰)	[CH <sub>4</sub> ] ppvb
1190.068	0.0253	-22.58	-179.3	-
1190.11	0.0047	-22.58	-179.3	-
1190.14	0.004	-22.58	-179.4	-
1191.5	0.0158	-	-	250 ± 200
1194.69	0.0011	-	-	10000 ± 3000
1191.828	0.0055	-22.36	-177.7	-
1195.005	0.0001	-21.15	-165.1	-
1195.37	0.0001	-20.62	-159.9	-

Table 4-IV-5 : Teneur en air, teneur isotopique et concentration en méthane de la glace basale de DSS . Les mesures de méthane et de teneur en air associées ont été effectuées par chromatographie par J. Chappellaz.

L'étude des lames minces de ces échantillons révèle que les cristaux sont peu nombreux mais de très grande taille comme le confirme également l'étude de Li, (1995). Des tailles de cristaux similaires ont été observées dans les glaces basales d'autres sites (Souchez et al., 1994). Elles sont généralement attribuées à des glaces stagnantes, non soumises à déformation et dans lesquelles peuvent se développer ces gros cristaux. La distribution des directions des axes des cristaux (multi-maxima) donnée par Li pour ces profondeurs confirme également ce caractère stagnant. Nous avons donc probablement à faire à de la glace très vieille (âge supérieur à 1 million d'année ? Morgan, et al., 1997) qui se situe sous le niveau d'écoulement de la calotte. La topographie du socle sous le forage DSS, telle qu'elle est révélée par les études radars, abonde également dans ce sens, puisque le fond de DSS se situe dans une cuvette (Morgan, et al., 1997). Mais ceci ne permet pas d'expliquer pourquoi l'air initialement contenu dans la glace a disparu.

Une hypothèse simple consiste à supposer que cette glace ait subi à un moment ou un autre de son histoire un épisode de fusion comme le montre également les études que nous avons mentionnées précédemment. Jouzel et Souchez, (1982) et Souchez et Jouzel, (1984) ont montré que la relation linéaire qui lie δ<sup>18</sup>O et δD se trouve modifiée de façon significative si la glace basale subit un épisode de fusion, suivi d'un regel, dans certaines conditions. En particulier, la pente alors obtenue est systématiquement inférieure à la pente météorique classique qui vaut 8 (Craig, 1961). Ces résultats ont été vérifiés à plusieurs reprises

tant pour des glaciers tempérés (Gordon, et al., 1988 ; Stievenard, et al., 1996 ; Iverson et Souchez, 1996) que pour les calottes polaires (Souchez et Jouzel, 1984). Les mesures isotopiques dont nous disposons pour nos échantillons vont donc nous permettre d'étayer ou non l'hypothèse d'un épisode de fusion-regel pour la glace basale de DSS (cf. Figure 4-IV-8).

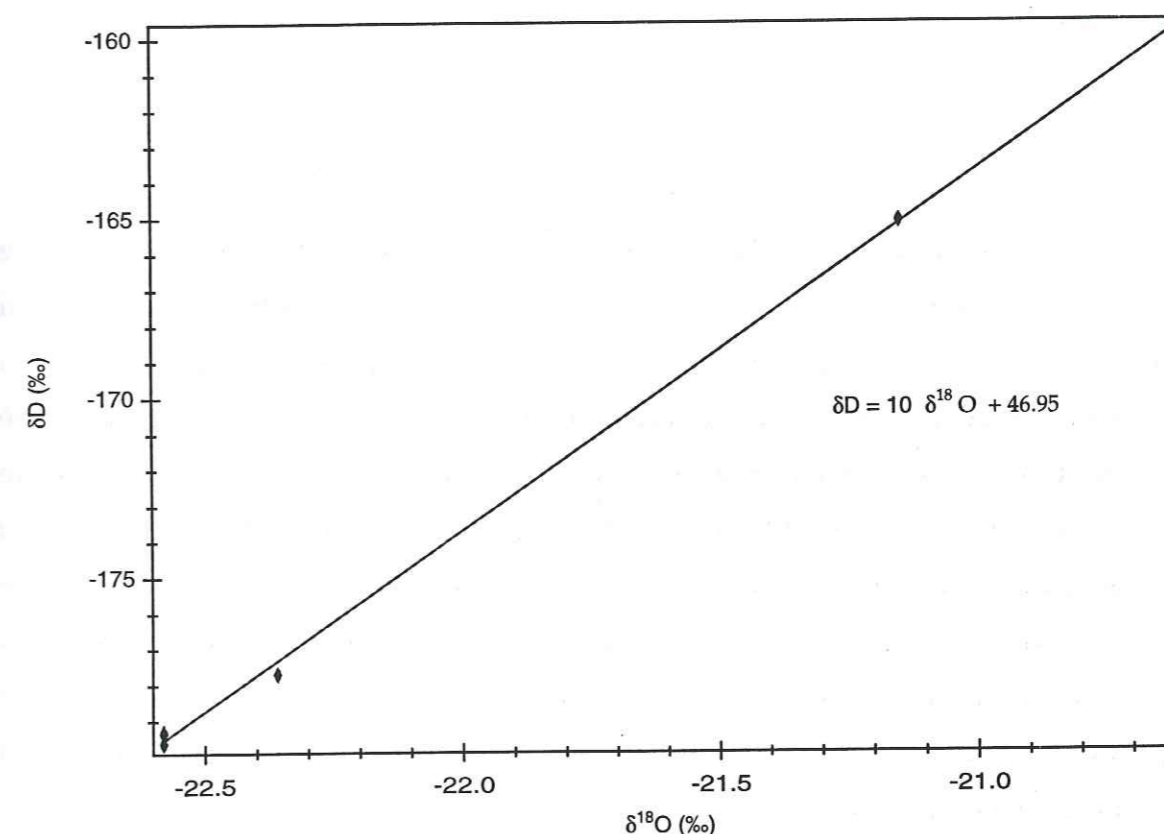


Figure 4-IV-8 : Relation δD - δ<sup>18</sup>O pour la glace basale de DSS.

La pente obtenue indique clairement qu'il n'y a pas eu de fusion de la glace et il est donc nécessaire de rechercher un autre mécanisme pour expliquer la perte de gaz dans cette zone. Une possibilité peut être proposée en liaison avec la recristallisation de la glace et la formation des gros cristaux. En effet, la formation de ces cristaux se fait par migration progressive des bords interstitiels. A l'intérieur de ces bords, peut subsister une sorte de saumure constituée d'eau et de particules dont la concentration est accrue par la présence proche du socle rocheux (c'est le cas ici à partir du niveau 1194,7 m ; Li, 1995). Au cours de la recristallisation, ces bords se déforment et fusionnent pour former les nouveaux cristaux. C'est au cours de ces fusions que les clathrates, encastrés dans le réseau



cristallin peuvent se dissoudre dans la saumure, puis être évacués vers la base du glacier (R. Lorrain, communication personnelle, 1996). La température de la glace basale de DSS étant de  $-6.58\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la présence d'une telle saumure sous forme liquide n'apparaît pas impossible.

Ce mécanisme déjà mis en évidence sur le site de GRIP (Tison, *et al.*, 1994) permettrait d'expliquer les faibles teneur en air que nous avons mesurées dans la glace basale de DSS.

#### **4-IV-4) Conclusions :**

L'étude que nous avons menée sur le site de DSS, a montré une remarquable stabilité du signal pour toute la période de l'Holocène, ce qui confirme la stabilité climatique du site sur cette période. Une variation importante de la teneur en air au cours de la dernière transition glaciaire a été observée. Cette décroissance de  $V$  peut s'expliquer par un changement d'altitude de la calotte, mais aussi par l'influence de certains autres facteurs comme  $V_c$ , des variations du champ de pression, ou des changements de structure de la neige durant le processus de close-off. D'autres études confirment les variations d'altitude du site ainsi que le caractère indépendant du Law-Dome. L'élévation d'altitude du DMG ( $\sim 300\text{ m}$ ) est attribuée à une extension d'environ  $15\text{ km}$  du Law-Dome par rapport à sa marge actuelle.

Enfin, la glace basale de DSS montre toutes les caractéristiques d'une glace stagnante et nous pouvons donc supposer que nous avons ici à faire à une glace très vieille.



## CONCLUSION - PERSPECTIVES :

Les résultats que nous venons de présenter dans cette thèse reposent essentiellement sur un ensemble de données nouvelles que nous avons obtenues au cours de ces quelques trois ans et demi. Le travail expérimental entrepris pour acquérir ces données, ainsi que leur traitement et leur validation a constitué une part importante de ce travail. Nous avons porté une attention particulière à la qualité des mesures présentées : toutes les mesures douteuses ont été systématiquement vérifiées et nous avons régulièrement procédé à des calibrations, qu'il s'agisse de l'acquisition des données isotopiques ou des mesures de teneur en air. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 1, nous avons également effectué des intercalibrations avec d'autres laboratoires utilisant des techniques différentes. Nous nous sommes intéressé aux techniques expérimentales elles-mêmes et nous avons contribué à l'amélioration de ces techniques en procédant à des modifications du système expérimental (chapitre 1) ou à de nouvelles séries de tests qui ont permis d'achever la validation du dispositif de mesure (chapitre 4, § 4-II). Le nouveau système d'injection que nous avons adapté et mis au point sur l'un des spectromètres de masse à hydrogène du LMCE a permis d'accroître le rendement de l'appareil de façon significative, d'augmenter sa fiabilité, tout en conservant la même précision expérimentale voire même en l'améliorant un peu. D'un point de vue pratique, cela a simplifié le protocole de mesure et diminué la charge de maintenance.

Une application directe de ce travail a été l'installation d'un système similaire sur le second spectromètre à hydrogène du laboratoire. Très récemment, l'utilisation conjointe des deux appareils a permis de mesurer près de 800 échantillons en 10 jours, ce qui constitue à ce jour le nouveau record du laboratoire. Le passage à la mesure de 150 échantillons par jour est actuellement envisagé. Quelques problèmes subsistent au niveau de la vanne d'injection qui nécessite une attention toute particulière, mais de nouveaux tests avec une



nouvelle vanne sont actuellement en cours chez nos collègues du Stable Isotope Laboratory de Boulder et laissent à penser qu'une solution devrait rapidement pouvoir être trouvée, qui permettrait d'accroître encore la fiabilité de la méthode (B. Vaughn, communication personnelle, 1997). A plus long terme, la souplesse de ce nouveau dispositif et le nouveau logiciel informatique de pilotage devraient permettre un prétraitement des résultats bruts et un premier diagnostic sur la qualité des données, ce qui constituera un gain de temps appréciable au niveau du traitement final des résultats.

Dans le cadre de la problématique actuelle sur l'interprétation des enregistrements isotopiques, l'étude que nous avons menée sur les échantillons de neige de surface de trois sites géographiques distincts en Antarctique de l'Est apporte quelques informations nouvelles. A partir des nouvelles mesures isotopiques, nous avons tenté d'établir un domaine de variabilité de la fonction de transfert  $\delta/T$  classique et qui est communément utilisée pour reconstruire les profils de paléotempérature (diagramme établi spatialement pour une zone géographique donnée). Les résultats que nous avons obtenus confirment que cette fonction a un caractère régional. Les différentes associations de sites géographiques que nous avons proposées conduisent à une variabilité de l'ordre de 20 % dans l'estimation des différentes fonctions de transfert. La région du glacier Lambert apparaît de ce point de vue particulièrement probante, les deux bassins de ce glacier étant caractérisés par deux fonctions bien distinctes. Les comparaisons entre la fonction de transfert classique (spatiale) et celles que nous avons qualifiées de fonctions temporelles (qu'il s'agisse de diagrammes établis à partir de moyennes annuelles ou mensuelles -i.e. saisonnières-) montrent l'existence de différences de l'ordre de 20 à 30% entre les différents gradients ainsi obtenus, les gradients temporels étant systématiquement plus faibles. Nos études ne remettent pas en doute la validité de la méthode de reconstruction classique, mais mettent l'accent sur l'existence d'une variabilité importante, de l'ordre de 20 à 30%. Cette variabilité pourrait permettre d'expliquer une large part de l'écart qui existe entre les reconstructions de température issues des méthodes d'inversion de profils de température des trous de forage et la méthode classique de l'analogie actuel.

L'analyse conjointe des résultats d'excès en deutérium et des simulations du modèle isotopique simple pour les mêmes sites vient conforter et compléter les résultats déjà obtenus sur d'autres sites Antarctiques (Petit, et al., 1991 ; Ciais, et al., 1995). L'originalité de notre démarche réside dans l'utilisation de nouvelles conditions d'initialisation du modèle simple. De ce point de vue, nous avons initié une comparaison entre les trois modèles de circulation générale de l'atmosphère pour lesquels le cycle des isotopes de l'eau a été implanté. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'un biais significatif entre les différentes estimations des teneurs isotopiques de la vapeur d'eau du premier niveau au dessus des océans. Ce biais demeure par la suite lors des différentes simulations effectuées avec le modèle simple. Il en ressort qu'un effort important de validation des modèles avec des données de teneur isotopique de la vapeur est nécessaire pour pouvoir progresser plus avant. La quasi inexistence de telles données constitue actuellement le facteur limitant de ce type d'études, mais la comparaison avec d'autres GCMs incluant les cycles des isotopes de l'eau (comme par exemple celui du NCAR à Boulder) permettrait sans doute d'apporter de nouvelles précisions. Par ailleurs, nos études confirment l'intérêt du paramètre « excès en deutérium » dans le cadre de l'étude et de la compréhension des phénomènes de circulation et d'origine des masses d'air (en particulier, les fluctuations océaniques semblent jouer un rôle important sur  $d$ , notamment la température de surface).

Pour terminer, nous reviendrons sur les principaux résultats que nous avons obtenus pour le site de DSS qui constitue l'axe central de ce travail. Le thème dominant de toute notre étude est sans aucun doute celui de la variabilité à court terme, qu'il s'agisse de l'aspect purement saisonnier ou bien des fluctuations sur des échelles de temps de quelques années à quelques dizaines d'années. L'existence de variations saisonnières bien marquées nous a ainsi permis de mettre en évidence le rôle de l'océan austral et de la glace de mer dans l'origine des précipitations du Law-Dome.

La qualité de la résolution temporelle de nos enregistrements nous a donné l'opportunité d'étudier en détail le climat des 4000 dernières années et de corrélérer nos résultats avec ceux d'autres enregistrements climatiques pour la même période. Cette époque se caractérise par un refroidissement progressif et par une variabilité à court terme importante. L'existence d'une telle variabilité n'avait à



notre connaissance encore jamais été identifiée dans les forages profonds de l'Antarctique. En particulier, l'analyse spectrale des profils de DSS révèle la présence de deux modes oscillatoires privilégiés, qui caractérisent par ailleurs la variabilité à court terme de l'hémisphère Sud *via* le phénomène ENSO ou celui de l'ACW. Nous suggérons donc l'existence d'un lien entre ces phénomènes et la variabilité climatique observée sur le site de DSS.

A ce titre, le forage de DSS constitue potentiellement un paléoenregistrement de ces phénomènes. Une étude statistique plus poussée, par exemple faisant appel aux méthodes d'analyse en ondelettes qui permettent une analyse en fréquence temporelle devrait permettre de progresser. De même, l'établissement de corrélations (en tenant compte d'éventuels déphasages) entre des indicateurs appropriés (par exemple le SOI pour ENSO) et les anomalies isotopiques présentes dans les signaux de DSS pourrait apporter de nouvelles informations et confirmer l'existence d'un lien avec ENSO et/ou l'ACW. L'utilisation du forage de DE08/2, situé à 16 kilomètres à l'est de DSS dans une zone où l'accumulation est deux fois plus forte, apparaît dans cette optique un excellent outil d'investigation pour de futures études. En effet, ce forage offrirait un enregistrement à très haute résolution couvrant au moins les cent dernières années, qui pourrait être comparé à divers enregistrements disponibles pour cette période. Il permettrait également, le cas échéant, de confirmer les résultats de DSS. Parallèlement, le développement des modèles couplés océan-atmosphère, voire même incluant la glace de mer devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes climatiques qui sont à la base de cette variabilité à court terme, en particulier dans la zone de l'océan Indien, du Sud de l'Australie et de l'océan circumpolaire.

Les mesures de teneur en air que nous avons effectuées confirment le caractère complexe de ce paramètre. En particulier, il apparaît évident que l'interprétation des profils de teneur en air passe par une meilleure compréhension des mécanismes qui font évoluer la porosité du névé au cours de sa transformation. Des résultats récents d'études menées parallèlement à l'aide d'un modèle de densification du névé et d'études des microstructures de la neige suggèrent que la température joue un rôle important dans ces processus, surtout dans la zone de transition neige-névé (Arnaud, 1997). L'interprétation des variations saisonnières que nous proposons pour DSS accorde également un rôle

prépondérant à la température et abonde dans ce sens. L'utilisation des mesures de teneur en air, associée à une étude des microstructures de la neige pour chaque niveau de mesure, devrait permettre de progresser dans la compréhension des phénomènes saisonniers. L'objectif d'une telle étude serait de parvenir à proposer une nouvelle paramétrisation de  $V_e$  à partir des caractéristiques de structure de la neige et de la glace, qui elles-mêmes dépendent des conditions en surface. La forte accumulation et la présence d'oscillations saisonnières bien marquées font de DSS un site privilégié pour ce type d'étude. Enfin, nous noterons que l'estimation de la variation d'altitude issue de profils de teneur en air peut varier de façon substantielle selon le choix des gradients isotopiques utilisés (cf. § 4-IV-2). Il serait intéressant de reproduire des tests de sensibilité tels que ceux que nous avons conduits pour d'autres sites, au Groenland en particulier ou nous disposons d'éléments de comparaison à travers les simulations des modèles de la calotte.

L'ensemble des résultats que nous avons présentés, ainsi que les nouvelles perspectives que nous avons ouvertes, devraient contribuer à motiver la poursuite des travaux glaciologiques sur le site de Law-Dome. Ils justifient, si besoin en était, l'intérêt des forages côtiers quand le site permet de réunir des conditions optimales.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allan R. J., Lindesay J. A. et Reason C. J. C. ; 1995 : Multidecadal Variability in the Climate System over the Indian Ocean Region during the Austral Summer, *Journal of Climate*, **8** , pp. 1853-1873.

Allen M. R., Smith L. A. ; 1995 : Monte Carlo SSA : detecting irregular oscillations in the presence of a coloured noise, *Journal of Climate*, **9** , pp 3373-3404.

Allison I., Wendler G. et Radok U. ; 1993 : Climatology of the East Antarctic Ice Sheet (100°E to 140°E) Derived From Automatic Weather Stations, *Journal of Geophysical Research*, **98** , pp. 8815-8823.

Allison I. et Worby A. ; 1994 : Seasonal changes of sea-ice characteristics of East Antarctica, *Annals of Glaciology*, **20** , pp. 195-201.

Anandakrishnan S., Alley R. B. et Waddington E. D. ; 1994 : Sensitivity of the ice-divide position in Greenland to climate change, *Geophysical Research Letters*, **21** , pp. 441-444.

Anderson R. Y. ; 1992 : Long-term changes in the frequency of occurrence of El Niño events, in *El Niño : Historical and Paleoclimatic Aspects of the Southern Oscillation*, edited by H. F. Diaz and v. Markgraf, pp. 193-200, Cambridge University Press, Cambridge.

Aristarain A. J. ; 1980 : Etude glaciologique de la calotte de l'île de James Ross (péninsule Antarctique), Thèse de troisième cycle, Université scientifique et médicale de Grenoble.

Aristarain A. J., Jouzel J. et Pourchet M. ; 1986 : Past Antarctic peninsula climate (1850-1980) deduced from an ice core isotope record, *Climatic Change*, **8** , pp. 69-89.

Aristarain A. J., Jouzel J. et Lorius C. ; 1990 : A 400 years isotope record of the Antarctic peninsula climate, *Journal of Geophysical Research*, **17** , pp. 2369-2372.

Arnaud L. ; 1997 : Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Grenoble.

Barlow L. K., White J. W. C., Barry R. G., Rogers J. C. et Grootes P. M. ; 1993 : The North Atlantic Oscillation Signature In Deuterium and Deuterium Excess Signals in The Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, 1840-1970, *Geophysical Research Letters*, **20** , pp. 2901-2904.



Barnola J. M., Raynaud D., Korotkevitch Y. S. et Lorius C. ; 1987 : Vostok ice core provides 160.000-year record of atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature*, **329** , pp. 408-414.

Barnola J.-M., Pimienta P., Raynaud D. et Korotkevich Y. S. ; 1991 : CO<sub>2</sub>-Climate relationship as deduced from the Vostok ice core : a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of air dating, *Tellus*, **43B** , pp. 83-90.

Benoist J.-P. ; 1986 : Analyse spectrale de signaux glaciologiques : Etude des glaces sédimentaires déposées à Dôme C (Antarctique). Morphologie du lit d'un glacier. Thèse d'état, Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble, Grenoble.

Berner W., Bucher P., Oeschger H. et Stauffer B. ; 1975 : Analysis and interpretation of gas content and composition in natural ice, in *International Symposium on Isotopes and Impurities in Snow and Ice*, pp. 272-284, Grenoble.

Berner W., Stauffer B. et Oeschger H. ; 1978 : Past atmospheric composition and climate, gas parameters measured on ice cores, *Nature*, **276** , pp. 53-55.

Bigeleisen J., Perlman M. L. et Prosser H. C. ; 1952 : Conversion of Hydrogenic Materials to Hydrogen for Isotopic Analysis, *Analytical Chemistry*, **24** , pp. 1356-1357.

Boyle E. A. ; 1997 : Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O}$  - T relationship : an explanation for the ice core  $\delta^{18}\text{O}$ -borehole thermometry conflict, *Geophysical Research Letters*, **24** , pp. 273-276.

Broomhead D. S., King G. P. ; 1986 : Extracting qualitative dynamics from experimental data, *Physica*, **D20**, pp 217-236.

Budd W., Jenssen D. et Radok U. ; 1971 : Derived physical characteristics of the Antarctic ice sheet, Meteorological Departement, University of Melbourne.

Budd W., F. et Morgan V., I. ; 1975 : Isotopes, climate and ice sheet dynamics from core studies on Law Dome, Antarctica, in *UGGI*, edited by IAHS, pp. 312-321, IAHS, Grenoble.

Candaudap F. ; 1995 : Rapport de mission, LGGE.

Candaudap F. ; 1996 : Rapport de mission, LGGE.

Chappellaz J. ; 1990 : Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace antarctique, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I.

Chappellaz J., Barnola J.-M., Raynaud D., Korotkevich Y. S. et Lorius C. ; 1990 : Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature*, **345** , pp. 127-131.

Chappellaz J., Blunier T., Raynaud D., Barnola J. M., Schwander J. et Stauffer B. ; 1993 : Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 Kyr BP, *Nature*, **366** , pp. 443-445.

Chappellaz J., Brook E., Blunier T. et Malaizé B. ; 1997 : CH<sub>4</sub> and  $\delta^{18}\text{O}$  of O<sub>2</sub> records from Antarctic and Greenland ice : a clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the GRIP and GISP2 ice-cores, *Journal of Geophysical Research*, *sous presse*.

Christoph M., Barnett T. P. et Roeckner E. ; 1997 : The Antarctic Circumpolar Wave in a Coupled Ocean-Atmosphere GCM, Max-Planck-Institut für Meteorologie.

Ciais ; 1991 : Forages profonds et sites cotiers en Antarctique : données isotopiques et climat des 15000 dernières années, Thèse de doctorat, Université Paris 6, Paris.

Ciais P. et Jouzel J. ; 1994 : Deuterium and oxygen 18 in precipitation : isotopic model, including mixed cloud processes, *Journal of Geophysical Research*, **99** , pp. 16793 - 16803.

Ciais P., Jouzel J., Petit J. R., Lipenkov V. et White J. C. W. ; 1994 : Holocene temperature variations inferred from six Antarctic ice cores, *Annals of Glaciology*, **20** , pp. 427-436.

Ciais P., White J. W. C., Jouzel J. et Petit J. R. ; 1995 : The origin of present day Antarctic precipitation from surface snow deuterium excess data, *Journal of Geophysical Research*, **100** , pp. 18917-18927.

Colhoun E. A., Mabin M. C. G., Adamson D. A. et Kirk R. M. ; 1992 : Antarctic ice volume and contribution to sea-level fall at 20000 yr BP from raised beaches, *Nature*, **358** , pp. 316-319.

Cook E., Bird T., Peterson M., Barbetti M., Buckley B., D'Arrigo R., Francey R. et Tans P. ; 1991 : Climatic Changes in Tasmania Inferred from a 1089-Year Tree-Ring Chronology of Huon Pine, *Nature*, **253** , pp. 1266-1268.

Cook E., Bird T., Peterson M., Barbetti M., Buckley B., D'Arrigo R. et Francey R. ; 1992 : Climatic change over the last millenium in Tasmania reconstructed from tree-rings, *The Holocene*, **2** , pp. 205-217.

Cook E. R., Buckley B. M. et D'Arrigo R. D. ; 1996 : Inter-decadal climate oscillations in the Tasmanian sector of the Southern Hemisphere : evidence from tree rings over the past three millennia, in *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years*, edited by P. D. Jones, R. S. Bradley and J. Jouzel, pp. 141-160, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg.

Craig H. ; 1961 : Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, **133** , pp. 1702-1703.

Craig H. ; 1961 : Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters, *Science*, **133** , pp. 1833-1834.



Craig H. et Gordon L. I. ; 1965 : Deuterium and Oxygen 18 Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere, in *Stable Isotopes in Oceanographic studies and Paleotemperatures*, pp. 9-130, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di geologia nucleare - Pisa, Spoleto.

Cuffey K. M., Alley R. B., Grootes P. M., Bolzan J. M. et Anandakrishnan S. ; 1994 : Calibration of the  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic paleothermometer for central Greenland, using borehole temperatures, *Journal of Glaciology*, **40**, pp. 341-349.

Cuffey K. M., Clow G. D., Alley R. B., Stuiver M., Waddington E. D. et Saltus R. W. ; 1995 : Large Arctic Temperature Change at the Wisconsin-Holocene Glacial Transition, *Science*, **270**, pp. 455-458.

Cuffey K. M. et Clow G. D. ; 1997 : Temperature, accumulation, and elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *Journal of Geophysical Research*, sous presse.

Dahe Q., Petit J. R., Jouzel J. et Stievenard M. ; 1994 : Distribution of stable isotopes in surface snow along the route of the 1990 International Trans-Antarctica Expedition, *Journal of Glaciology*, **40**, pp. 107-118.

Dansgaard W. ; 1964 : Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, **16**, pp. 436-468.

Dansgaard W. et Johnsen S. J. ; 1969 : A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland, *Journal of Glaciology*, **8**, pp. 215-223.

Dansgaard W. et Johnsen S. J., Clausen H.B., Dahl-Jensen D., Gundestrup N. S., Hammer C. U., Hvidberg C.S., Steffensen J. P., Sveinbjörnsdottir, A. E., Jouzel J., et Bond G. ; 1993 : Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-record, *Nature*, **364**, pp. 218-220.

Deser C. et Wallace M. ; 1987 : El Niño Events and their Relation to the Southern Oscillation : 1925-1986, *Journal of Geophysical Research*, **92**, pp. 14189-14196.

Dettinger M. D., Ghil M., Strong C. M., Weibel W. et Yiou P. ; 1995 : Software expedites singular-spectrum analyses of noisy time series, *EOS trans. AGU*, **76** (2), pp. 12.

Duplessy J.-C. ; 1997 : Vers un refroidissement de l'Europe ?, *La Recherche*, **295**, pp. 52-56.

Enomoto H. ; 1991 : Fluctuations of snow accumulation in the Antarctic and sea level pressure in the southern hemisphere in the last 100 years, *Climatic Change*, **18**, pp. 67-87.

Epstein S. et Mayeda T. ; 1953 : Variations of O-18 content of waters from natural sources, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **4**, pp. 213-224.

Epstein S., Sharp R. P. et Gow A. J. ; 1970 : Antarctic ice sheet : Stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications, *Science*, **168**, pp. 1570-1572.

Etheridge D. M., Steele L. P., Langenfelds R. L. et Francey R. J. ; 1996 : Natural and anthropogenic changes in atmospheric  $\text{CO}_2$  over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn, *Journal of Geophysical Research*, **101**, pp. 4115-4128.

Fabre A., Letréguilly A. et Ritz C. ; 1995 : Greenland under changing climates : sensitivity experiments with a three-dimensional ice sheet model, *Annals of Glaciology*, **21**, pp. 1-7.

Faure G. ; 1986 : Oxygen and Hydrogen in the hydrosphere and the atmosphere (chapter 24), in *Principles of isotope geology*, edited by Wiley J. And Sons, pp. 429-459  
Chapitre 4, John Wiley and Son's, New York.

Fisher D. A. ; 1991 : Remarks on the deuterium excess in precipitation in cold regions, *Tellus*, **43B**, pp. 401-407.

Fletcher J. O., Radok U. et Slutz R. ; 1982 : Climatic Signals of the Antarctic Ocean, *Journal of Geophysical Research*, **87**, pp. 4269-4276.

Genthon C. ; 1994 : Antarctic climate modelling with general circulation models of the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, **99**, pp. 12953-12961.

Genthon C. et Braun A. ; 1995 : ECMWF Analyses and Predictions of the Surface Climate of Greenland and Antarctica, *Journal of Climate*, **8**, pp. 2324-2332.

Ghil M. et Yiou P. ; 1996 : Spectral methods: what they can and cannot do for climatic time series, in *Decadal Climate Variability : dynamics and predictability*, edited by D. L. T. Anderson and J. Willebrand, pp. 446-481, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Gloersen P. ; 1995 : Modulation of hemispheric sea-ice cover by ENSO events, *Nature*, **373**, pp. 503-506.

Goodwin I. D. ; 1995 : On the Antarctic contribution to Holocene sea-level, thèse, University of Tasmania, Hobart.

Gordon J. E., Darling W. G., Whalley W. B. et Gellatly A. F. ; 1988 :  $\delta\text{D}$ - $\delta^{18}\text{O}$  Relationship and the thermal history of basal ice near the margins of two glaciers in Lyngen, north Norway, *Journal of Glaciology*, **34**, pp. 265-268.

GRIP members et ESF ; 1997 : Greenland Ice Core Project, ESF.

Grootes P. M. et Stuiver M. ; 1987 : Ice sheet elevation changes from isotopic profiles, in *The Physical Basis of Ice sheet Modelling.*, edited by IAHS, IAHS publication n°170, Proceedings of the Vancouver Symposium, August 1987.



Guiot J. ; 1990 : Methodology of paleoclimatic reconstruction from pollen in France, *Palaeogeography ; Palaeoclimatology ; Palaeoecology*, **80** , pp. 49-69.

Guiot J., Pons A., de Beaulieu J. L. et Reille M. ; 1989 : A 140000-year continental climate reconstruction from two European pollen records, *Nature*, **338** , pp. 309-313.

Hagemann R., Nief G. et Roth E. ; 1968 : Mesure absolue du rapport isotopique d'une eau très pauvre en deutérium, Rapport CEA, Direction des matériaux et combustibles nucléaires.

Hagemann R., Nief G. et Roth E. ; 1970 : Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW, *Tellus*, **22** , pp. 712-715.

Hagemann R. et Lohez P. ; 1976 : Twin Mass Spectrometers for simultaneous isotopic analysis of hydrogen and oxygen in water, *Advances in Mass Spectrometry*, **7A** , pp. 504-508.

Halevy E. et Payne B., R. ; 1967 : Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters : Analyses Compared, *Science* , pp. 669.

Hambrey M. J. et Dowdeswell J. A. ; 1994 : Flow regime of the Lambert Glacier-Amery Ice Shelf system, Antarctica : structural evidence from Landsat imagery, *Annals of Glaciology*, **20** , pp. 401-406.

Hammer C. U., Clausen H. B. et Langway C. C. ; 1985 : The Byrd ice core: continuous acidity measurements and solid electrical measurements, *Annals of Glaciology*, **7** , pp. 214.

Hammer C. U., Clausen H. B. et Langway C. C. J. ; 1994 : ECM stratigraphic dating of the Byrd Station ice core, *Annals of Glaciology*, **20** , pp. 115-120.

Hays J. D., Imbrie J., Shackleton N. J. ; 1976 : Variations in the Earth's orbit : Pacemaker of the ice ages, *Science*, **194** , pp. 1121-1132.

Herron S. L. et Langway C. C. ; 1987 : Derivation of paleoelevations from total air content of two deep Greenland ice cores, in *The Physical Basis of Ice Sheet Modelling*, edited by IAHS, pp. 283-295, IAHS, Vancouver.

Highman M. et Craven M. ; 1997 : Surface mass balance and snow surface properties from the Lambert glacier basin traverses 1990-94, Antarctic CRC.

Hoffmann G., Werner M. et Heimann M. ; 1997 : The Water Isotope Module of ECHAM Atmospheric General Circulation Model - A Study on Time Scales from Days to Several Years., *Journal of Geophysical Research, Soumis*.

Hoffmann G. et Heimann M. ; 1997 : Water Isotope modeling in the Asian Monsoon region, *Quaternary International*, **37** , pp. 115-128.

Huet S. ; 1993 : Surprises au fond du glacier, in *Science et Avenir*, pp. 36-42.

Huybrechts P. ; 1990 : The Antarctic ice sheet during the last glacial-interglacial cycle : a three-dimensional experiment, *Annals of Glaciology*, **14** , pp. 115-119.

IAEA ; 1982 : Statistical treatment of data on environmental isotopes in precipitation, *Technical report*, I.A.E.A.

IAEA ; 1993 : Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements, in *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements*, edited by IAEA, pp. 165, IAEA, Vienna.

IPCC ; 1995 : The climate system : an overview, in *CLIMATE CHANGE 1995 : The Science of Climate Change*, edited by J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, pp. 55-64, Cambridge University Press, Cambridge.

Iverson N. R. et Souchez R. ; 1996 : Isotopic signature of debris-rich ice formed by regelation into a subglacial sediment bed, *Journal of Geophysical Research*, **23** , pp. 1151-1154.

Jacka T. H. ; 1987 : Characteristics of the seasonal sea ice of East Antarctica and comparisons with satellite observations, *Annals of Glaciology*, **9** , pp. 85-91.

Johnsen S. J., Dansgaard W., Clausen H. B. et Langway C. C. J. ; 1972 : Oxygen isotope profiles through the Antarctic and Greenland ice sheets, *Nature*, **235** , pp. 429-434.

Johnsen S., Dansgaard W. et White J. ; 1989 : The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions, *Tellus*, **41B** , pp. 452-468.

Johnsen S., Clausen H. B., Dansgaard W., Fuhrer K., Gundestrup N., Hammer C. U., Iversen P., Jouzel J., Stauffer B., et Steffensen J. P. ; 1992 : Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core, *Nature*, **359** , pp. 311-313.

Johnsen S. J., Dahl-Jensen D., Dansgaard W. et Gundestrup N. ; 1995 : Greenland paleotemperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles, *Tellus*, **47B** , pp. 624-629.

Johnsen S. J., Clausen H. B., Dansgaard W., Gundestrup N. S., Sveinbjörnsdottir A. E., Jouzel J., Hammer C. U., Andersen U., Fisher D. et White J. W. C. ; 1997 : The  $\delta^{18}\text{O}$  record along the GRIP deep ice core, *Journal of Geophysical Research, sous presse*.

Joussau S., Jouzel J. et Sadourny R. ; 1984 : A general circulation model of water isotope cycles in the atmosphere, *Nature*, **311** , pp. 24-29.

Joussau S. ; 1993 ; *Climat d'Hier à Demain*, 143 pp., CNRS Editions, Paris.

Joussau S. et Jouzel J. ; 1993 : Paleoclimatic tracers: an investigation using an atmospheric General Circulation Model under ice age conditions. 2. Water Isotopes, *Journal of Geophysical Research*, **98** , pp. 2807-2830.



Jouzel J., Merlivat L. et Lorius C. ; 1982 : Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum, *Nature*, 299 , pp. 688-691.

Jouzel J. et Souchez R. A. ; 1982 : Melting-refreezing at the glacier sole and the isotopic composition of the ice, *Journal of Glaciology*, 28 , pp. 35-42.

Jouzel J., Merlivat L., Petit J. R. et Lorius C. ; 1983 : Climatic Information Over the Last Century Deduced From a Detailed Isotopic Record in the South Pole Snow, *Journal of Geophysical Research*, 88 , pp. 2693-2703.

Jouzel J. et Merlivat L. ; 1984 : Deuterium and Oxygen 18 in Precipitation : Modelling of the Isotopic Effects During Snow Formation, *Journal of Geophysical Research*, 89 , pp. 11749-11757.

Jouzel J., Russel G. L., Suozzo R. J., Koster R. D., White J. W. C. et Broecker W. S. ; 1987 : Simulations of the HDO and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O Atmospheric Cycles Using the NASA GISS General Circulation Model : The Seasonal Cycle for Present-Day Conditions, *Journal of Geophysical Research*, 92 , pp. 14739-14760.

Jouzel J., Lorius C., Petit J.-R., Genthon C., Barkov N. I., Kotlyakov V. M. et Petrov V. M. ; 1987 : Vostok ice core : a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years), *Nature*, 329 , pp. 403-408.

Jouzel J., Raisbeck G., Benoist J. P., Yiou F., Lorius C., Raynaud D., Petit J. R., Barkov N. I., Korotkevitch Y. S. et Kotlyakov V. M. ; 1989 : A Comparison of Deep Antarctic Ice Cores and Their Implications for Climate between 65,000 and 15,000 years ago, *Quaternary Research*, 31 , pp. 135-150.

Jouzel J., Koster R. D., Suozzo R. J., Russell G. L., White J. W. C. et Broecker W. S. ; 1991 : Simulations of the HDO and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O Atmospheric Cycles using the NASA GISS General Circulation Model : Sensitivity Experiment for Present Day Conditions, *Journal of Geophysical Research*, 96 , pp. 7495-7507.

Jouzel J. Et Lorius C. ; 1993 : Utilisation des isotopes stables de l'eau en climatologie et paléoclimatologie : l'exemple des glaces polaires, *Mém. Soc. géol. France*, 162 , pp. 189-198.

Jouzel J., Joussaume S. et Koster R. ; 1993 : Use of General Circulation Models to Follow Climatic Tracers on a Global Scale, in *Global Changes in the Perspective of the Past*, edited by Eddy J. A. and H. Oeschger, pp. 133-142, John Wiley & Sons Ltd.

Jouzel J., Barkov N. I., Barnola J. M., Bender M., Chappellaz J., Genthon C., Kotlyakov V. M., Lipenkov V., Lorius C., R. P. J., Raynaud D., Raisbeck G., Ritz C., Sowers T., Stievenard M., Yiou F. et Yiou P. ; 1993 : Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period, *Nature*, 364 , pp. 407-411.

Jouzel J. ; 1994 : Les enregistrements climatiques du Groënland et de l'Antarctique au cours du dernier cycle climatique, *Il Quaternario*, 7 (1b) , pp. 267-274.

Jouzel J., Koster R. D., Suozzo R. J. et Russell G. L. ; 1994 : Stable water isotope behavior during the last glacial maximum : general circulation model analysis, *Journal of Geophysical Research*, 99 , pp. 25791-52801.

Jouzel J., Vaikmae R., Petit J. R., Martin M., Duclos Y., Stievenard M., Lorius C., Toots M., A. M. M., Burckle L. H., Barkov N. I. et Kotlyakov V. M. ; 1995 : The two-step shape and timing of the last deglaciation in Antarctica, *Climate Dynamics*, 11 , pp. 151-161.

Jouzel J. et Koster R. D. ; 1996 : A reconsideration of the initial conditions used for stable water isotope models, *Journal of Geophysical Research*, 101 , pp. 22933-22938.

Jouzel J., Koster R. et Joussaume S. ; 1996 : Climate reconstruction from water isotopes : What do we learn from isotopic models ?, in *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years*, edited by R. S. B. Phillip D. Jones, and Jean Jouzel., pp. 213-241, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

Jouzel J., Alley R. B., Cuffey K. M., Dansgaard W., Grootes P., Hoffmann G., Johnsen S. J., Koster R. D., Peel D., Shuman C. A., Stievenard M., Stuiver M. et White J. ; 1997 : Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores., *Journal of Geophysical Research*, sous presse.

Kameda T., Nakawo M., Nagoshi M. et Mae S. ; 1990 : Measurements of total gas content of an ice core from Mizuho station, Antarctica, in *Proc. NIPR, Symp. Polar. Meteorol. Glaciol.*, pp. 51-57.

Kameda T., Nakawo M., Shinji M., Watanabe O. et Naruse R. ; 1990 : Thinning of the ice sheet estimated from total gas content of ice cores in Mizuho plateau, East Antarctica, *Annals of Glaciology*, 14 , pp. 131-135.

Karoly D. J., Hope P. et Jones P. D. ; 1996 : Decadal variations of the southern hemisphere circulation, *International Journal of Climatology*, 16 , pp. 723-738.

Koster R. D., Jouzel J., Suozzo R. J. et Russell G. L. ; 1992 : Origin of July Antarctic precipitation and its influence on deuterium content : a GCM analysis, *Climate Dynamics*, 7 , pp. 195-203.

Lebel B. ; 1978 : Porosité et teneur en gaz de la glace polaire récente ; applications à l'étude des carottes prélevées en profondeur., Thèse de troisième cycle, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Grenoble.

Legrand M. et Feniet-Saigne C. ; 1991 : Methanesulfonic acid in south polar snow layers : a record of strong El Niño ?, *Geophysical Research Letters*, 18 , pp. 187-190.

Legrand M., Jouzel J. et Raynaud D. ; 1994 : Past climate and trace gas content of the atmosphere inferred in polar ice cores, in *ERCA*, edited by ERCA, Grenoble.

Letréguilly A., Reeh N. et Huybrechts P. ; 1991 : The Greenland ice sheet through the last glacial-interglacial cycle, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (Global Planetary Change)*, 90 , pp. 385-394.



Le Treut H., Portès J., Jouzel J. et Ghil M. ; 1988 : Isotopic modelling of climatic oscillations : implications for a comparative study of marine and ice core records, *Journal of Geophysical Research*, **93** (D), pp 9365-9383

Li J. ; 1995 : Interrelation between flow properties and crystal structure of snow and ice., Ph. D thesis, University of Melbourne, Melbourne.

Lipenkov V., Candaudap F., Ravoire J., Dulac E. et Raynaud D. ; 1995 : A new device for the measurement of air content in polar ice, *Journal of Glaciology*, **41**, pp. 423-429.

Lohez P., Hagemann R. et Botter R. ; 1970 : Spectromètre de masse automatique pour l'analyse isotopique de l'hydrogène des eaux naturelles, Rapport du Commissariat à l'Énergie Atomique, direction des matériaux et combustibles nucléaires.

Lorius C., Merlivat L. et Hagemann R. ; 1969 : Variation in the Mean Deuterium Content of Precipitations in Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, **74**, pp. 7027-7031.

Lorius C. et Merlivat L. ; 1977 : Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica. Observed changes with depth in a coastal area, in *Isotopes and impurities in snow and ice. Proceedings of the Grenoble Symposium Aug./Sep. 1975*, edited by IAHS, pp. 125-137, IAHS, Vienna.

Lorius C., Merlivat L., Jouzel J. et Pourchet M. ; 1979 : A 30,000-Yr isotope record from Antarctic ice, *Nature*, **280**, pp. 644-648.

Lorius C. ; 1983 : Antarctica : survey of near-surface mean isotopic values, in *The climatic record in polar ice sheets*, edited by G. d. Q. Robin, pp. 52-56, Cambridge University Press, Cambridge.

Lorius C., Raynaud D., Petit J.-R., Jouzel J. et Merlivat L. ; 1984 : Late-Glacial maximum-Holocene atmospheric and ice-thickness from Antarctic ice-core studies, *Annals of Glaciology*, **5**, pp. 88-94.

Lorius C., Jouzel J., Ritz C., Merlivat L., Barkov N. I., Korotkevich Y. S. et Kotlyakov V. M. ; 1985 : A 150,000 year climatic record from Antarctic ice, *Nature*, **316**, pp. 591-596.

Lorius C. ; 1991 ; *Glaces de L'Antarctique : Une mémoire, des passions*, 301 pp., Odile Jacob, Paris.

Lorius C. et Jouzel J. ; 1993 : European project for ice coring in Antarctica (Epica).

Lorius C. et Gendrin R. ; 1997 ; *L'Antarctique*, 128 pp, Flammarion, Evreux.

MacAyeal D. ; 1995 : Challenging an Ice-Core Paleothermometer, *Science*, **270**, pp. 444-445.

Majoube M. et Nief G. ; 1968 : A Mass Spectrometer for the Isotopic Oxygen Analysis of Water, *Advances in Mass Spectrometry*, **4**, pp. 511-520.

Majoube M. ; 1971 : Fractionnement en Oxygène 18 et en Deutérium entre l'eau et sa vapeur, *Journal de Chimie Physique*, **10**, pp. 1423-1436.

Mann M. E., Lees J. M. ; 1996 : Robust estimation of background noise detection in climatic time series, *Climatic Change*, **33**, pp 409-445.

Martinerie P. ; 1990 : Teneur en gaz des glaces polaires. Variations géographiques actuelles, variations au cours du dernier cycle climatique dans la région de Vostok, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I.

Martinerie P., Lipenkov V. Y. et Raynaud D. ; 1990 : Correction of air-content measurements in polar ice for the effect of cut bubbles at the surface of the sample, *Journal of Glaciology*, **34**, pp. 299-304.

Martinerie P., Raynaud D., Etheridge D. M., Barnola J. M. et Mazaudier D. ; 1992 : Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice, *Earth and Planetary Science letters*, **112**, pp. 1-13.

Martinerie P., Lipenkov V., Y., Raynaud D., Chappellaz J., Barkov N., I. et Lorius C. ; 1994 : Air content paleo record in the Vostok ice core (Antarctica) : A mixed record of climatic and glaciological parameters, *Journal of Geophysical Research*, **99**, pp. 10565-10576.

McGlone M. S., Kershaw A. P. et Markgraf V. ; 1992 : El Niño/Southern Oscillation climatic variability in Australasian and South American paleoenvironmental records, in *El Niño : Historical and Paleoclimatic Aspects of the Southern Oscillation.*, edited by H. F. Diaz and V. Markgraf, pp. 435-462, Cambridge University Press, Cambridge.

Merlivat L., Botter R. et Nief G. ; 1963 : Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'eau, *Journal de Chimie Physique*, **60**, pp. 56-59.

Merlivat L. et Nief G. ; 1967 : Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C, *Tellus*, **19**, pp. 122-127.

Merlivat L. et Coantic M. ; 1975 : Study of Mass Transfert at the Air-Water Interface by an Isotopic Method, *Journal of Geophysical Research*, **80**, pp. 3455-3464.

Merlivat L. ; 1978 : Le deutérium et l'oxygène 18 dans l'eau naturelle. Un moyen d'étude de processus physiques, Thèse de l'université Paris Sud, Paris Sud (Orsay), Orsay.

Merlivat L. ; 1978 : Molecular diffusivities of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, HD<sup>16</sup>O, and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in gases, *Journal of Chemical Physics*, **69**, pp. 2864-2871.



Merlivat L. ; 1978 : The Dependence of Bulk Evaporation Coefficients on Air-Water Interfacial Conditions as Determined by the Isotopic method, *Journal of Geophysical Research*, **83** , pp. 2977-2980.

Merlivat L. et Jouzel J. ; 1979 : Global Climatic Interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 relationship for Precipitation, *Journal of Geophysical Research*, **84** , pp. 5029-5033.

Ménières M. A., Martinerie P., Raynaud D. et Lliboutry L. ; 1991 : Glacial-Interglacial mean sea level pressure change due to sea level, ice sheet and atmospheric mass changes, *Global and Planetary Change* , pp. 333-340.

Mitchell J. M. ; 1976 : An overview of climatic variability and its causal mechanism, *Quaternary Research* , **6** , pp 481-493.

Morgan V. I. ; 1982 : Antarctic Ice Sheet Surface Oxygen Isotope Values, *Journal of Glaciology*, **28** , pp. 315-323.

Morgan V. I. ; 1985 : An oxygen isotope-climate record from the Law-Dome, Antarctica, *Climatic Change*, **7** , pp. 415-426.

Morgan V. I., Wookey C. W., Li J., Van Ommen T. D., Skinner W. et Fitzpatrick M. F. ; 1997 : Site information and initial results from deep ice drilling on Law Dome, *Journal of Glaciology*, **43** , pp. 3-10.

Mosley-Thompson E. ; 1996 : Holocene Climate Changes Recorded in an East Antarctica Ice Core, in *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years*, edited by P. D. Jones, R. S. Bradley and J. Jouzel, pp. 263-279, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg.

Nief G. et Botter R. ; 1959 : Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds, *Advances in Mass Spectrometry*, **1** , pp. 515-525.

Nier A. O. ; 1947 : Un spectrographe de masse pour l'analyse d'isotopes et de gaz, *The review of Scientific Instruments*, **18** , pp. 398-411.

Orvig S. et Landsberg H. E. ; 1970 ; *Climates of the Polar Regions*, 370 pp., Elsevier publishing company, Amsterdam, London, New York.

Paillard D. ; 1995 : Modèles simplifiés pour l'étude de la variabilité de la circulation thermohaline au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, Thèse de troisième cycle, Université de Paris Sud (Paris XI), Orsay.

Paillard D., Labeyrie L. et Yiou P. ; 1996 : Macintosh program performs time-series analysis, *EOS trans, AGU*, **77** , pp. 379.

Peel D. A. et Clausen H. B. ; 1982 : Oxygen-isotope and total beta-radioactivity measurements on 10 m ice cores from the Antarctic Peninsula, *Journal of Glaciology*, **28** , pp. 43-55.

Peel D. A., Mulvaney R. et Davison B. M. ; 1988 : Stable -isotope/air-temperature relationships in ice cores from Dolleman Island and the Palmer Land Plateau, Antarctic Peninsula, *Annals of Glaciology*, **10** , pp. 130-136.

Peixoto J. P. et Oort A. H. ; 1992 : ENSO phenomenon, in *Physics of Climate*, edited by AIP, pp. 415-433, New-York.

Pestiaux P., Van Der Merse I., Berger A. L., Duplessy J.-C. ; 1988 : Paleoclimatic variability at frequencies ranging from 1 cycle per 10,000 years to 1 cycle per 1000 years : evidence for nonlinear behaviour of the climate system, *Climatic Change*, **12** , pp 9-37.

Petit J. R., Jouzel J., Pourchet M. et Merlivat L. ; 1982 : A Detailed Study of Snow Accumulation and Stable Isotope Content in Dome C (Antarctica), *Journal of Geophysical Research*, **87** , pp. 4301-4308.

Petit J. R., White J. W. C., Young N. W., Jouzel J. et Korotkevich Y. S. ; 1991 : Deuterium Excess in Recent Antarctic Snow, *Journal of Geophysical Research*, **96** , pp. 5113-5122.

Petit J. R., Basile I., Leruyet A., Raynaud D., Lorius C., Jouzel J., Stievenard M., Lipenkov V. Y., Barkov N. I., Kudryashov B. B., Davis M., Saltzman E. et Kotlyakov V. ; 1997 : Four climatic cycles in Vostok ice core, *Nature*, **387** , pp. 359.

Philander S. G. H. ; 1983 : El Niño Southern Oscillation phenomena, *Nature*, **302** , pp. 295-301.

Pimenta P. ; 1987 : Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes ; application aux glaces de calottes polaires, Thèse de doctorat, Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble.

Pike J. et Kemp A. E. S. ; 1997 : Early Holocene decadal-scale ocean variability recorded in Gulf of California laminated sediments, *Paleoceanography*, **12** , pp. 227-238.

Quinn W. H., Neal V. T. et Antunez De Mayolo S. E. ; 1987 : El Niño Occurrences Over the Past Four and a Half Centuries, *Journal of Geophysical Research*, **92** , pp. 14449-14461.

Quinn W. H. ; 1992 : A study of Southern Oscillation-related Climatic activity for A.D. 622-1990 incorporating Nile River flood data, in *El Niño : Historical and Paleoclimatic Aspects of the Southern Oscillation*, edited by H. F. Diaz and V. Markgraf, pp. 119-149, Cambridge University Press, Cambridge.

Raynaud d. et Lorius C. ; 1973 : Climatic Implications of Total Gas Content in Ice at Camp Century, *Nature*, **243** , pp. 283-284.

Raynaud D. et Lorius C. ; 1975 : Total gas content in polar ice : rheological and climatic implications, in *UGGI*, edited by IAHS, pp. 326-335, IAHS, Grenoble.

Raynaud D. ; 1976 : Les inclusions gazeuses dans la glace de glacier ; leur utilisation comme indicateur du site de formation de la glace polaire ;



applications climatiques et rhéologique, Thèse de doctorat d'état, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

Raynaud D. ; 1977 : Le gaz des calottes glaciaires, *La Recherche*, 8 , pp. 81-84.

Raynaud d., Duval P., Lebel B. et Lorius C. ; 1978 : Crystal size and total gas content of ice : two indicators of the climatic evolution of polar ice sheets, in *International Conference on Evolution of Planetary Atmospheres and Climatology of the Earth*, Nice.

Raynaud D. et Lebel B. ; 1979 : Total gas content and surface elevation of polar ice sheets, *Nature*, 281 , pp. 289-291.

Raynaud D., Lorius C., Budd W. F. et Young N. W. ; 1979 : Ice flow along an I.A.G.P flow line and interpretation of data from an ice core in Terre Adélie, Antarctica, *Journal of Glaciology*, 24 , pp. 103-115.

Raynaud D. et Whillans I. M. ; 1982 : Air content of the Byrd core and past changes in the West Antarctic ice sheet, *Annals of Glaciology*, 3 , pp. 269-273.

Raynaud D., Chappellaz J., Barnola J. M., Korotkevich Y. S. et Lorius C. ; 1988 : Climatic and CH<sub>4</sub> cycle implications of glacial-interglacial CH<sub>4</sub> change in the Vostok ice core, *Nature*, 333 , pp. 655-657.

Raynaud D., Jouzel J., Barnola J. M., Chappellaz J., Delmas R. J., et Lorius C. ; 1993: The Ice Record of Greenhouse Gases, *Science*, 259 , pp. 926-934.

Raynaud D., Chappellaz J., Ritz C. et Martinerie P. ; 1997 : Air content along the GRIP core : a record of surface climatic parameters and elevation in central Greenland, *Journal of Geophysical Research*, *sous presse* .

Ritz C. ; 1992 : Un modèle thermo-mécanique d'évolution pour le bassin glaciaire antarctique Vostok-glacier Byrd : sensibilité aux valeurs des paramètres mal connus, thèse de doctorat d'état, Université Joseph-Fourier, Grenoble I.

Ritz C., Fabre A. et Letréguilly A. ; 1997 : Sensitivity of a Greenland ice sheet model to ice flow and ablation parameters : consequences for the evolution through the last climatic cycle, *Climate Dynamics*, 13 , pp. 11-24.

Roether W. ; 1970 : Water-CO<sub>2</sub> Exchange Set-up for the Routine <sup>18</sup>Oxygen. Assay of Natural Waters, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 21 , pp. 379-387.

Salamatin A., N., Lipenkov V. Y., Barkov N. I., Jouzel J., R. P. J. et Raynaud D. ; 1996 : Ice-core age dating and palaeothermometer calibration on the basis of isotope and temperature profiles from deep boreholes at Vostok station (East Antarctica), *Journal of Geophysical Research*, *soumis*.

Saltikov S. ; 1976 ; *Stereographic metallography*, Metallurgy Press, Moscow (traduit du Russe)

Schotterer U., Oldfield F. et Fröhlich K. ; 1996 : Global Network for Isotopes in Precipitation, IAEA, WMO, PAGES, IAHS.

Schwander J. ; 1984 : Luftschluss im Eis von Groenland und der Antarktis, Ph.D thesis, Universität Bern.

Schwander J. et Stauffer B. ; 1984 : Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles, *Nature*, 311 , pp. 45-47.

Smith S. R. et Stearns C. R. ; 1993 : Antarctic Pressure and Temperature Anomalies Surrounding the Minimum in the Southern Oscillation Index, *Journal of Geophysical Research*, 98 , pp. 13071-13083.

Souchez R. A. et Jouzel J. ; 1984 : On the isotopic composition in  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  of water and ice during freezing, *Journal of Glaciology*, 30 , pp. 369-372.

Souchez R., Lemmens M. et Chappellaz J. ; 1995 : Flow-induced mixing in the GRIP basal ice deduced from the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> records, *Geophysical Research Letters*, 22 , pp. 41-44.

Stauffer B., Schwander J. et Oeschger H. ; 1985 : Enclosure of air during metamorphosis of dry firn to ice, *Annals of Glaciology*, 6 , pp. 108-112.

Stearns C. R. et Wendler G. ; 1988 : Research results from Antarctic Automatic Weather Stations, *Review of Geophysics*, 26 , pp. 45-61.

Stichler W., Baker D., Oerter H. et Trimborn P. ; 1982 : Core Drilling on Vernagtferner (Oetztal Apls, Austria) in 1979 : Deuterium and Oxygen-18 contents, *Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie*, 18 , pp. 23-35.

Stiévenard M., Delmotte M., Jouzel J. et Fléhoc C. ; 1994 : Mass spectrometry analysis of water stable isotopes : reconstruction of past climates from polar ice cores, *Analisis*, 22 , pp. M21-M24.

Stiévenard M., Nikolaev V., Bol'shiyanov D. Y., Fléhoc C., Jouzel J., Klementhev et Souchez R. ; 1996 : Pleistocene ice at the bottom of the Vavilov ice cap, Severnaya Zemlya, Russian Arctic, *Journal of Glaciology*, 42 , pp. 403-406.

Stocker T. F. et Mysak L. A. ; 1992 : Climatic fluctuations on the century time scale : a review of high-resolution proxy data and possible mechanisms, *Climatic Change*, 20 , pp. 227-250.

Sudzuki N. ; 1987 : A water conversion method for D/H ratio analyses and its accuracy, *Geochemical Journal*, 21 , pp. 29-33.

Tanweer G., Hut G. et Burgman J. O. ; 1988 : Optimal conditions for the reduction of water to hydrogen by zinc for mass spectrometric analysis of the deuterium content, *Chemical Geology*, 73 , pp. 199-203.

Tanweer A. ; 1990 : Importance of clean metallic Zinc for Hydrogen isotope analysis, *Analytical chemistry*, 62 , pp. 2158-2160.



Thomson D. J. ; 1982 : Spectrum estimation and harmonic analysis, *IEEE Proceedings*, **70** (9), pp 1055-1096.

Thompson L. G., Mosley-Thompson E., Davis M. E., Lin P.-N., Henderson K. A., Cole-Dai J., Bolzan J. F. et Liu K.-B. ; 1995 : Late Glacial Stage and Holocene Tropical Ice Core Records from Huascarán, Peru, *Science*, **269**, pp. 46-50.

Tison J.-L., Thorsteinsson T., Lorrain R. D. et Kipfstuhl J. ; 1994 : Origin and development of textures and fabrics in basal ice at Summit, Central Greenland, *Earth and Planetary Science Letters*, **125**, pp. 421-437.

Tobias H. J., Goodman K. J., Blacken C. E. et Brenna J. T. ; 1995 : High-Precision D/H Measurement from Hydrogen Gas and Water by Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **67**, pp. 2486-2492.

Van Ommen T. D. et Morgan V. ; 1996 : Peroxide concentrations in the Dome Summit South ice core, Law Dome, Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, **101**, pp. 15147-15152.

Van Ommen T. D. et Morgan V. ; 1997 : Calibrating the ice core paleothermometer using seasonality, *Journal of Geophysical Research*, **102**, pp. 9351-9357.

Vaughn B. H. ; 1994 : Stable isotopes as hydrologic tracers in south cascade glacier, PhD thesis, University of Colorado.

Vaughn B., White J. W. C., Delmotte M., Trolier M., Cattani O. et Stievenard M. ; 1997 : An automated system for the uranium reduction method of hydrogen isotope analysis of water., *Chemical Geology*, **soumis**.

Vautard R., Ghil M. ; 1989 : Singular spectrum analysis in nonlinear dynamics, with applications to paleoclimatic time series, *Physica*, **D35**, pp 395-424.

Villalba R., Boninsegna J. A., Lara A., Veblen T. T., Roig F. A., Aravena J.-C. et Ripalta A. ; 1996 : Interdecadal climatic variations in millennial temperature reconstruction from southern South America, in *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years*, edited by P. D. Jones, R. S. Bradley and J. Jouzel, pp. 161-189, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg.

Waelbroeck C., Jouzel J., Labeyrie L., Lorius C., Labracherie M., Stievenard M. et Barkov N. I. ; 1995 : A comparison of the Vostok ice deuterium record and series from Southern Ocean core MD 88-770 over the last two glacial-interglacial cycles, *Climate Dynamics*, **12**, pp. 113-123.

Walsh K. et McGregor J. L. ; 1996 : Simulations of Antarctic climate using a limited area model, *Journal of Geophysical Research*, **101**, pp. 19093-19108.

White J. W. C., Gorodetzky D., Cook E. R. et Barlow L. K. ; 1996 : Frequency Analysis of an Annually Resolved, 700 Year Paleoclimate Record from the GISP2 Ice Core., in *Climatic Variations and Forcing Mechanisms of the Last 2000 Years*,

edited by P. D. Jones, R. S. Bradley and J. Jouzel, pp. 193-212, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

White W. B. et Peterson R. G. ; 1996 : An Antarctic circumpolar wave in surface pressure, wind, temperature and sea-ice extent, *Nature*, **380**, pp. 699-702.

White J. W. C., Barlow L. K., Fisher D. A., Grootes P. M., Jouzel J., Johnsen S. J., Stuiver M., Dansgaard W. et Clausen H. ; 1997 : The Climate Signal in the Stable Isotopes of Summit, Greenland Snow: Results of Comparisons with Modern Climate Observations, *Journal of Geophysical Research*, **sous presse**.

Yao T. D., Petit J. R., Jouzel J., Lorius C. et Duval P. ; 1990 : Climatic record from an ice margin area in east Antarctica, *Annals of Glaciology*, **14**, pp. 323-327.

Yiou P., Genthon C., Ghil M., Jouzel J., Le Treut H., Barnola J. M., Lorius C. et Korotkevitch Y. ; 1991 : High-Frequency Paleovariability in Climate and CO<sub>2</sub> Levels from Vostok Ice Core Records, *Journal of Geophysical Research*, **96**, pp. 20365-20378.

Yiou P., Ghil M., Jouzel J., Paillard D. et Vautard R. ; 1994 : Nonlinear variability of the climatic system from singular and power spectra of Late Quaternary records, *Climate Dynamics*, **9**, pp. 371-389.

Yiou P. ; 1994 : Approches de la Dynamique du Paléoclimat : des données et des modèles., Thèse de doctorat, Université Paris 6, Paris.

Yiou P., Baert E. et Loutre M. F. ; 1996 : Spectral analysis of climate data, *Surveys in Geophysics*, **17**, pp. 619-663.

Yiou P., Fuhrer K., Meeker L. D., Jouzel J., Johnsen S. et Mayewski P. A. ; 1997 : Paleoclimatic Variability Inferred From the Spectral Analysis of Greenland and Antarctic Ice Core Data, *Journal of Geophysical Research*, **sous presse**.



**Annexe A :**

**Article 1 : Vaughn et al. soumis à Chemical  
Geology**



An Automated System for  
Hydrogen Isotope Analysis of Water

B.H. Vaughn\*, J.W.C. White\*<sup>Δ</sup>, M. Delmotte<sup>+</sup>, M. Trolier,\* O. Cattani <sup>+</sup> and M. Stievenard<sup>+</sup>

\* INSTAAR, University of Colorado Campus Box 450,  
Boulder, Colorado 80309-0450

<sup>Δ</sup> Department of Geological Sciences, Campus Box 250,  
University of Colorado, Boulder 80309-0250

<sup>+</sup> LMCE ,Laboratoire de Modelisation du Climat et de l'Environnement, CE Saclay,  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

**Abstract**

An automated inlet system has been developed for deuterium/hydrogen isotope analysis of water using on-line reduction to hydrogen. A modified HPLC autosampler introduces precise aliquots of water (0.5 to 5  $\mu$ l) into a heated expansion chamber which is connected via a capillary to hot uranium where the water is reduced to uranium oxide, and hydrogen for analysis. The 600°C uranium reduction furnace is kept at analyzer pressure in the mass spectrometer, which maximizes the lifetime of the reductant to handle more than 2000 injections per 0.5 g of depleted uranium. This is a flow through system, and unlike zinc or catalyst methods, some "memory" effects are encountered, requiring two injections to obtain a  $\delta$ D precision of less than  $\pm 1\%$ , and four injections for a precision of less than  $\pm 0.5\%$ . Sample preparation is limited to pipetting water into an autosampler vial. The computer controlled system provides extended unattended operation allowing for instance, large runs of samples that can occupy the instrument over entire weekends.



## Introduction

As the utility of stable isotope analysis of natural waters in environmental research increases, the need to process large numbers of samples increases as well. For example, characterizing the paleoclimatic changes recorded in the isotopic composition of polar ice cores requires the analysis of thousands of samples ( Dansgaard et al., 1985). Until recently, the analytical capacity for deuterium/hydrogen (D/H) ratios has been limited by labor-intensive, and thus expensive, sample preparation techniques. Water can be converted to H<sub>2</sub> gas by reacting water with zinc at 480°C (Friedman, 1953) in stop-cocked sealed vessels (e.g. Coleman et al., 1982; Kendall and Coplen 1985) or in individual Pyrex break-seal reaction tubes (Vennemann and O'Neil, 1993). Sealed vessels with zinc can be time consuming to prepare, and hydrogen gas can be absorbed by the zinc during cooling, resulting in H isotope fractionation with an empirical fractionation ( $\alpha$ -value) as high as ~1.62 (Demény, 1995). Likewise the use of a platinum catalyst in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O equilibration (Horita, 1988; Coplen et al., 1991) is very effective, but requires precise temperature regulation during equilibration, and sample preparation requires both hydrogen gas and catalyst to be placed in each sample, making it less practical for large numbers (>10<sup>4</sup>) of samples on a regular basis.

A method has been developed at the Institute of Arctic and Alpine Research (INSTAAR) at the University of Colorado that combines an HPLC autosampler, a uranium reduction furnace, and an isotope-ratio mass spectrometer for high-throughput measurements of the D/H ratio of water samples with precision comparable to established techniques. A similar system is now in use at Laboratoire de Modelisation du Climat et de l'Environnement, in Saclay, France. The technique uses the uranium reduction method which was first described by Nief and Botter (1958), and refined by Hagemann and Lohez (1978). The inlet and uranium reduction parts were modeled after the flow-through method used by Jouzel and others (Jouzel, 1992). The system uses an HPLC valve to significantly improve the reproducibility of the sample size. Automation, via computer control and an autosampler permits the unattended processing of many samples. Sample preparation is simple, requiring only that water be put into a vial which is then capped. Analysis

time is 3 to 5 minutes per sample. No equilibration is required. The new injector has also been adapted, tested and compared to the classical mechanical technique (microsyringes) currently used at LMCE. The primary drawback of the system is the memory effect from one injection to the next. Typical reproducibility of  $\delta D$  is less than  $\pm 1\%$  ( $1\sigma$ ) for two sequential injections, and  $\pm 0.5\%$  for four sequential injections. Better reproducibility can be achieved by repeating samples, an easy task given that samples can be measured rapidly and automatically. Thus, the system is very appropriate for running large numbers of samples at high precision.

## Method

The water reduction inlet is shown schematically in Figure 1. Samples are prepared by pipetting ~1 ml aliquots of water into glass vials capped with silicone/Teflon septa. For samples with high suspended particulate concentrations, filtering is desirable to avoid clogging the autosampler. Up to 80 vials are collected in a sample rack containing both samples and standards for an automated analysis run. The actual number is limited by the autosampler model used. During analysis an aliquot (typically 50  $\mu$ l for a 5  $\mu$ l sample loop, and 10  $\mu$ l for a 1  $\mu$ l sample loop) is drawn from each vial using a Gilson HPLC autosampler (Gilson models 231, 232, 223,234, or 215, Gilson Inc., Middleton,WI). The autosampler dispenses the water into a six-port HPLC injection valve,(Figure 1). We have used four types of valves successfully, the internal and external sample loop models of two brands: Rheodyne, models 7410 & 7010, (Rheodyne, Cotati, CA); and Valco models E2CI4WE.5 and E2C6WE,(Valco Instruments, Houston,TX). In all cases, the first part of the water injected into the valve is used to flush the sample loop, centering the remainder squarely in the sample loop. Rotating the valve allows the water sample to evaporate out the exit ports and into the first expansion chamber, and the remainder of the original aliquot is pumped away. Using the sample loop instead of a syringe allows for precise and consistent volumes of water to be introduced to the reduction system. Typically, samples are injected more than once sequentially from each vial. This is to reduce the impact of the "memory" from one sample to the next. The "memory" issue is discussed in more detail later.



Two of the HPLC valve ports are plumbed via 1/6 in. OD stainless steel tubing into the first expansion chamber (Figure 1a). The HPLC valve, connecting tubing and inlet box are all maintained at 80°C to ensure consistent evaporation of the water sample. The 5 µl sample evaporates first into a large (1000 cm<sup>3</sup>) evacuated glass chamber, then, after a delay for mixing, into a smaller (100 cm<sup>3</sup>) glass volume that bleeds through a quartz capillary tube (10 cm long, 0.2 mm ID) into the uranium furnace, which consists of a quartz tube maintained at 600°C containing approximately 300 - 500mg of depleted uranium, cut into thin strips. A valve between the chambers is closed, allowing the larger first chamber and 5 µl sample loop to be evacuated while the second chamber supplies gas for isotopic analysis. After the analysis, both chambers are evacuated to less than 1 x 10<sup>-6</sup> mbar in preparation for the next sample. Evacuating the large volume during isotopic analysis greatly speeds the process, and reduces the amount of residual water between samples, and hence the 'memory' of the inlet.

The use of more uranium than the 500mg is not desirable, as the "memory" of the isotopic composition of the previous sample increases with larger amounts of uranium. The uranium is prepared by washing several small strips with a 50% nitric acid solution for about 5 minutes to remove the oxidized surface, followed by repeated washing with pure water and drying with a stream of argon gas.

The uranium oxide produced in the reaction



remains in the furnace while the hydrogen gas passes directly into the source box of the mass spectrometer, a SIRA Series II instrument equipped with a D/H spur and a double collector (Mircomass, Middlewich, UK) at INSTAAR, and a special deuterium designed mass spectrometer at LMCE (Nief and Botter, 1958 ; Majzoub and Nief, 1968). The mass-3/mass-2 ratio is determined by comparison with hydrogen from the mass spectrometer's reference bellows, which is adjusted before each sample to a preset ion current matched to an estimate of the expected sample size. Typically five sample/reference comparisons are made. The process is computer-controlled. The reference gas is used as an intermediate reference, because all values are compared to

laboratory standards that are analyzed in each run. In France, the mass-3/mass-2 ratio determination is slightly different and does not use sample/reference gas switching, but simply a comparison with water laboratory standards analyzed in the same run.

#### Data reduction

Several calculations are carried out to reduce the measured mass-3/mass-2 ratios. Two are performed automatically by the SIRA software: a correction for the H<sub>3</sub><sup>+</sup> contribution to the mass 3 ion current, and averaging (with outlier rejection) of multiple determinations of the sample/reference mass-3/mass-2 ratio. The resulting values are corrected for "memory", or the mixing of water/hydrogen from the previous sample with the current sample, then adjusted for any drift between water standards. Values are transferred to the V-SMOW scale via measurements of a calibrated working standard, checked for consistency among repeated analyses.

#### Notation.

We use the notation  $\delta_b^a$  to represent the isotopic composition of material *a* relative to that of *b*, expressed in units of permil (‰, parts per thousand):

$$\delta_b^a = \left( \frac{R_a}{R_b} - 1 \right) \times 1000 = (r_b^a - 1) \times 1000 \quad (2)$$

where  $R_a$  is the HD/H<sub>2</sub> ratio for material *a*, and  $r_b^a$  denotes the ratio of such ratios for the two materials.

#### Calculations carried out in SIRA software

Each determination of either sample or working standard relative to reference gas comprises a series of measurements of the mass-3/mass-2 ion current ratios of the two materials in quick succession. Each mass-3/mass-2 ratio is corrected for the contribution of the H<sub>3</sub><sup>+</sup> ion, which is formed in the mass spectrometer source by the proton transfer reaction





and is observed along with  $\text{HD}^+$  in the mass-3 ion current. The  $\text{H}_3^+$  contribution is proportional to the square of the hydrogen pressure, whereas the  $\text{H}_2^+$  and  $\text{HD}^+$  currents scale linearly with pressure, giving a mass-3/mass-2 ion current ratio which increases linearly with increasing hydrogen pressure. Each ratio  $R_a$  is taken to be the value of the mass-3/mass-2 ratio extrapolated to zero source pressure using a previous determination of the pressure dependence. Typically,  $\text{H}_3^+$  accounts for approximately 12% to 15% of the mass-3 ion current. This contribution can vary significantly (up to 40%), depending mainly on the tuning of the mass spectrometer but also on the isotopic composition of the samples (higher contribution for low isotopic ratios).

After correction for  $\text{H}_3^+$ ,  $\delta\text{D}$  of the sample relative to the reference ( $\delta_{\text{ref}}^{\text{sam}}$ ) is determined by averaging the values obtained from each of the four "reference-sample-reference" or "sample-reference-sample" triads within the set. Values which lie more than  $1\sigma$  (standard deviation) away from the mean are rejected as outliers. The mean values are written to a computer file and archived before further processing. The standard deviations,  $\sigma_{\text{ref}}^{\text{sam}}$ , are used as a diagnostic of machine performance.

#### Data processing for samples

Further data processing is carried out within the context of individual automated analysis runs, which consist typically of one or two "tours" of a series of samples with interspersed working standards. Two to four consecutive measurements (injections) are taken from each vial during each tour. When high precisions are required (typically  $\pm 0.3\text{‰}$ ,  $1\sigma$ ), two tours are measured with four injections per tour. With one tour and two injections, the precision is typically  $\pm 1\text{‰}$  ( $1\sigma$ ).

First, a "memory" correction is applied to each measured  $\delta_{\text{ref}}^{\text{sam}}$ . The hydrogen gas which enters the mass spectrometer following each injection is not derived entirely from the most recently injected water, but rather is a mixture partly derived from previous injections. This results in a small part from water adhering to the walls of the inlet system, and in large part from absorption of hydrogen in the uranium metal used to reduce the water to hydrogen. In the sequence of four

injections from each vial, the proportion of hydrogen originating from that vial sample are typically 0.88, 0.96, 0.98 and 0.99 (0.86, 0.97, 0.98, 0.99 at LMCE) respectively. This "memory" of previous injections is accounted for by solving a linear mixing equation for each injection:

$$r_{\text{meas}} = f_m \cdot r_n + (1 - f_m) \cdot r_{n-1} \quad (4)$$

where  $r_{\text{meas}}$  is the value determined experimentally for the  $m^{\text{th}}$  injection of the  $n^{\text{th}}$  sample,  $r_{n-1}$  is the ratio obtained for the previous sample from this process,  $f_m$  is the memory coefficient for the  $m^{\text{th}}$  injection, and  $r_n$ , the value to be calculated, is the memory-corrected ratio for the  $n^{\text{th}}$  sample. (Each of the ratios in this calculation is for a sample relative to the reference gas).

Calibrated working standards are inserted every  $n^{\text{th}}$  vial with  $n=8$  at INSTAAR and  $n=5$  at LMCE. This approach began in Saclay out of necessity, as reference gas is not used and references must be measured occasionally to calibrate the results. It has proven to be helpful in correcting for small isotopic drifts in the behavior of the inlet system, as well. Linearly interpolated ratios of the bracketing working standards are used to transfer each sample ratio to the V-SMOW scale via

$$\tilde{\delta}_{\text{V-SMOW}}^{\text{sam}} = M \cdot \left( \frac{\bar{r}_{\text{ref}}^{\text{sam}}}{\bar{r}_{\text{ref}}^{\text{std}}} \cdot r_{\text{V-SMOW}}^{\text{std}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (5)$$

where the tilde is used to indicate that isotopic scale has been normalized to give  $\tilde{\delta}_{\text{V-SMOW}}^{\text{SLAP}} = -428\text{‰}$  (Gonfiantini, 1984; Hut, 1987), and  $M$  is the normalization factor, or "machine slope," which corrects for the underestimation of differences in isotopic composition when measured in specific instruments (Coplen, 1988). When more than one tour is performed, the two values obtained for a sample (one from each tour) are averaged to give a final result. The tour difference  $\tilde{\Delta}_{\text{V-SMOW}}^{\text{sam}}$  is used as a criterion to reject suspect analyses; the adopted value for this criterion depends on the accuracy needed for the study. Typically, we used a value of  $1.10\text{‰}$  at LMCE, and we accept results for which the absolute value of the difference is less than  $1.5\text{‰}$  at INSTAAR.



The necessity of translating  $\delta$  values onto the V-SMOW/SLAP scale using a machine slope has been well documented in those labs that analyze for hydrogen isotopes, particularly in instruments with split flight tubes. Frequent measurements of different working standards using our apparatus have shown that our machine slope can vary significantly (Figure 2). For example, the machine slope at INSTAAR changed by about 15% in early 1994 when the flight tube was cleaned and the Gilson injection system was cleaned and rebuilt. Smaller changes have been observed after baking the mass spectrometer, after cleaning and rebuilding the Gilson system, and as the uranium begins to become completely oxidized. Consequently, we routinely evaluate the machine slope and memory coefficients for the instrument as described below.

#### *Evaluation of the $H_3^+$ correction, memory, and machine slope*

The  $H_3^+$  correction is re-evaluated, and a memory/machine-slope analysis is performed whenever the operating conditions of the apparatus are significantly altered, such as replenishing the uranium or changing the source tuning. In addition, a known standard with a delta value about 175 ‰ different from the working standard is measured with each set of samples. When the value of this "trap" standard as measured differs by more than 1 ‰ from the known value (depending on the desired precision), the memory and machine slope are reevaluated. The  $H_3^+$  correction is evaluated by determining the pressure dependence of the mass-3/mass-2 ratio of reference gas. Memory and machine slope are evaluated in an automated analysis run consisting of several "warm-up" vials followed by groups of 15 (20 for LMCE) injections of two widely differing internal laboratory standards. The results of such an analysis are shown in Figure 3. Memory is apparent in the gradual change of the measured  $\delta$  values in the transitions between standards. The 15 injections of each standard are sufficient to accurately determine their asymptotic values, and thus the mixing coefficients. Calculations made at LMCE showed that the memory effect was less than 0.2% for the 10<sup>th</sup> injection and negligible after the 16<sup>th</sup> injection. The values of the memory coefficients are generally quite stable with time, and values measured for the first four injections which deviate significantly from the usual values are generally indicative of problems with the

uranium or with the HPLC valve. As the uranium ages, it is often necessary to re-measure the memory coefficients, for example, which typically get larger as the uranium nears complete oxidation. Both in LMCE and INSTAAR, we typically change the uranium after about 2,000 to 5,000 injections.

Machine slope is calculated using a comparison of the measured  $\delta$  values of the working standards with their calibrated values. In a strict sense, the machine slope is due to artifacts occurring within the mass spectrometer itself, such as a contribution of the "tail" of the mass-2 ion beam to the mass-3 collector. In this case, the machine slope is implicitly dependent on the absolute isotopic composition of the reference material, so the machine slopes determined using working standards must be corrected to coerce  $\delta$  values to the V-SMOW scale. Apparent "machine slopes" also arise in our system from the uranium absorption of hydrogen, and from kinetic effects during the evaporation of water in the HPLC valve. Higher apparent "machine slopes" are common as the uranium approaches full oxidation, and when larger amounts of uranium than normal are used. We have also observed higher apparent machine slopes when evaporation from the HPLC valve is inhibited by partial blockage of the tubing. In addition, memory coefficients and machine slopes have been seen with an internal loop on a Valco valve at INSTAAR (0.86 for injection 1) while significantly lower machine slopes and memory coefficients have been observed with 2  $\mu$ l nickel injection loops in the same valve. This suggests that fractionation during evaporation in the valve can also contribute to apparent "machine slope".

#### *Reproducibility*

The reproducibility of this method depends on the number of times a sample is measured. Samples can be measured sequentially, e.g. 1 to 4 injections in sequence, and also repeated, e.g. 1, 2, or 3 tours. Since the analysis of each injection takes less than 5 minutes, repeating measurements to reduce the uncertainty is quite feasible and recommended, but even a single injection run can yield useful results. Typical  $1\sigma$  reproducibilities for 1 tour are: 1 injection:  $\pm 1.4\%$ ; 2 injections:  $\pm 1.0\%$ ; and 4 injections:  $\pm 0.5\%$ . With two tours and 4 injections, the



normal protocol for measurements of  $\delta D$  in ice cores for deuterium excess where high precision is needed, the reproducibility is  $\pm 0.3\%$ . The improvement in reproducibility with increasing number of determinations comes from both statistics and the improvement in the accuracy and precision of the memory correction with increasing sequential injections. We have recently intercompared the LMCE and INSTAAR laboratories by sharing a suite of 63 samples from the GISP2 ice core. The  $\delta D$  values ranged from  $-265\%$  to  $-300\%$ . The standard deviation of the differences between the individual determinations by the two labs is  $\pm 0.55\%$ .

### Discussion

In our design, we have addressed several problems common to direct injection systems for mass spectrometry by : 1) obtaining a very precise and repeatable sample size ; 2) keeping the fractionation during sample evaporation consistent ; 3) devising a method in which 'memory' of the system from the previous sample can be quantified and corrected for; and 4) quantifying and correcting for the changing nature of machine performance or 'machine slope' over time.

A great deal of the success of the system is directly attributed to precise sample size, which is achieved by using the HPLC sample injection valve. Using hand operated precision microliter glass syringes, we were only able to attain a  $\pm 10\%$  error in the amount of water delivered, as measured by the resultant beam current. Jouzel and others (1992) have used a glass syringe which is mechanically operated by electric motors and achieved a repeatability of  $\pm 5\%$  in the amount of water injected. Figure 4 shows a comparison between the two injections systems, and points out the increase in reproducibility obtained with the new HPLC method. The typical repeatability of the HPLC injection method is  $\pm 1\%$  or less, about 10 times better than with the old mechanical method. This stable injection size significantly improves the precision of the  $H_3^+$  correction, as well as results in a more accurate memory correction. A disadvantage to our system is that some care is required to inspect the HPLC valve to assure that it remains free of debris that may clog the small openings.

Since only a fraction of the water in the  $5\ \mu l$  sample loop ends up flowing as vapor over the uranium, a smaller sample loop ( $0.5$ , or  $1.0\ \mu l$ ) would be desirable. Recent tests made at LMCE in

France, show that the use of a four -port injection valve Rheodyne model 7410 provides the same repeatability as the six-port valve, and presents many advantages. The 7410 valve works with an internal loop, which uses smaller amount of sample (typically  $2\ \mu l$  or less) requiring even less original sample. Similar tests at INSTAAR using a  $1\ \mu l$  internal loop on Valco model E2CI4WE.5 have shown that this valve has somewhat higher memory as described earlier, and also somewhat worse precision,  $\pm 1.5\%$  for 2 injections.

Critical factors that determine both the fractionation of the water sample along the inlet path and the beam size include the geometry of the flow path; the temperature along that path; the size of the expansion chamber and the relative time spent mixing in the chamber, as well as the length and bore of the quartz capillary tube leading into the uranium. Higher pressures of water vapor in the first expansion chamber will result in higher rates of consumption of the uranium reductant. The size of the expansion chambers must be scaled to the length and bore of the capillary tubing. Quartz capillary tubes have less 'memory' of previous samples and fractionated the sample less than stainless steel capillaries, perhaps because of the difference in surface texture at the sub-micron scale. Quartz with an inside diameter of  $0.2\ mm$  ( $0.008\ in.$ ) and a length of  $15\ cm$  used with a  $1000\ cm^3$  expansion chamber provided the best results.

Since the injected water evaporates under non-equilibrium conditions and therefore is subject to large isotopic fractionation, the resulting delta values are extremely sensitive to the evaporation step. It is nearly impossible to eliminate all fractionation, but it can be minimized by holding temperature, expansion volume and pressure constant to obtain consistent fractionation, and hence consistent delta values. All surfaces exposed to the water and water vapor are maintained at  $80^\circ C$  and are evacuated to less than  $1 \times 10^{-6}$  mbar pressure. We have found that nickel sample loops appear to facilitate better evaporation when compared with stainless steel. Other metals should be investigated. It is important that sufficient time ( $\sim 30$  seconds) for vapor mixing is given as the sample moves from the HPLC valve to the expansion volume, and on to the uranium furnace. Likewise, once hydrogen gas is flowing into the source, a delay for stable beams ( $\sim 60$  seconds) must be allowed before measurement. Evidence that all these parameters that contribute to



fractionation problems are actually being minimized comes from the fact that samples prepared with the zinc method (Coleman et. al, 1982) yield raw delta values within  $\pm 0.8\%$  of identical water samples analyzed with this uranium system.

### Conclusion

The automated uranium reduction system has proven to be an effective solution to the need for highly accurate D/H analysis of great numbers of samples. Success of the system is largely due to the consistency in protocol, including precise sample volumes, inlet temperatures, expansion times, and vacuum conditions. Careful attention to inlet system memory, apparent machine slope, and the performance of standards analyzed at regular intervals during auto runs, are essential to obtaining sub  $\pm 1\%$  precision at  $1\sigma$ . The efficiency of the uranium reductant under vacuum assures that only small amounts are needed, reducing the need to keep large supplies of uranium on hand. Other non-radioactive metals could likely be used as reductants and should be tested. A key advantage to the system is that the computer control provides extended automatic performance allowing operation of the instrument over entire weekends, which is an attractive prospect when analyzing thousands of samples.

### Figure Captions

**Figure 1. Apparatus.** *a)* Generalized schematic of the autosampler and hydrogen inlet system. All portions of the inlet between the injection valve and the uranium are kept at  $80^\circ\text{C}$ . Expansion volumes are Pyrex glass, and the air actuated valves (Nupro 4BK, Nupro Co., Willoughby, OH) and connecting tubing are stainless steel. *b)* and *c)* show detail of injection valve used for isolating 5 ml water samples for the inlet system. Bold lines between ports indicate a passage. In the load position (see *b*), 50  $\mu\text{l}$  of water are injected into the sample loop by a robotic syringe. This flushes the 5 ml sample loop, and the excess flows out port 5. The inner rotor seal that contains the passageways rotates to the inject position (see *c*) so that water in the sample loop can exit to the evacuated expansion chamber. Simultaneously the residual water is removed from ports 5 and 6 with a momentary vacuum on port 5. During the time between samples the valve is rotated while exposed to vacuum to thoroughly remove residual water.

**Figure 2.** Calculated apparent machine slope for instruments in two labs during 1990–1996 (LMCE and INSTAAR). INSTAAR began tracking the machine slope carefully in early 1994; the abrupt shift to smaller slopes (and hence less-contracted raw  $\delta\text{D}$  values) at that time shows that care in tuning can significantly improve the instrument's performance.

**Figure 3.** A typical memory machine slope evaluation, consisting of a sequence of 165 injections, 15 injections from each of 11 vials (3 warm-ups, then alternating standards). (a) The raw  $\delta\text{D}$  values for all samples relative to the hydrogen gas in the reference bellows of the mass spectrometer. "Memory" is apparent in the gradual approach to the actual value of the injected water. The "machine slope" is evaluated from the contraction of the  $\delta$  scale between "Boulder Water" (BW; raw  $\delta\text{D} \sim -15.5\%$ ; true  $\delta\text{D} = -123.6\% \pm 0.5\text{ V-SMOW}$ ) and "Greenland Water" (GW; raw  $\delta\text{D} \sim -209.6\%$ ; true  $\delta\text{D} = -299.8\% \pm 0.5\text{ V-SMOW}$ ). (b) The internal standard



deviation ( $\sigma$ ) for each injection, determined from multiple sample-reference switches. The high values occurring at the transitions between standards are an artifact of memory. (c) Sample mass-2 beam current for each injection. The target reference beam for this run was 3.70 nA, with actual reference beams of  $3.64 \pm 0.01$  nA; a close match between the sample and reference beams minimizes the error associated with the  $H_3^+$  correction.

**Figure 4.** Comparison of injection reproducibility obtained with the mechanical syringe method and the HPLC method are shown on the same figure. The reproducibility obtained with the mechanical method is about 2.6 %, and about 0.2 %, for the HPLC method.

## REFERENCES

- Coleman, M.L., Shepard, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E., and Moore, G.R., Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis., *Analytical Chemistry*, 54, 993-995, 1982.
- Coplen, T.B., Normalization of oxygen and hydrogen isotope data, *Chemical Geology, Isotope Geoscience Section*, 72 (4), 293-297, 1988.
- Coplen, T.B., Wildman, Joe D., and Chen, Julie, Improvements in the gaseous hydrogen-water equilibration technique for hydrogen isotope ratio analysis, *Anal. Chem*, 63 (9), 910-912, 1991.
- Dansgaard, W., Clausen, W., Gunderstrup, N., Johnsen, S.J., and Rygner, C., Dating and Climatic Interpretation of Two Deep Greenland Ice Cores, in *Greenland Ice Core: Geophysics, Geochemistry, and the Environment*, edited by J. C.C. Langway, H. Oeschger, and W. Dansgaard, pp. 118, American Geophysical Union, Washington D.C., 1985.
- Demény, A., H isotope fractionation due to hydrogen-zinc reactions and its implications on D/H analysis of water samples, *Chemical Geology*, 121, n.1-4, 19-25, 1995.
- Friedman, I.I., Deuterium content of natural water and other materials, *Geochim. et Cosmochim Acta*, 15 (3), 218-228, 1953.
- Gonfiantini, R., I.A.E.A. advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations, Vienna, Austria, September 19-21, 1983, *Chemical Geology, Isotope Geoscience*, 46 (1), 85, 1984.
- Hagemann, R.a.P.L., Deuterium/Hydrogen Isotope Ratio Analysis, *Advances in Mass Spectrometry*, 74, 504-509, 1978.
- Horita, J., and Gat, Joel R., Procedure for the hydrogen isotope analysis of water from concentrated brines, *Chemical Geology; Isotope Geoscience Section*, 72 (1), 85-88, 1988.
- Hut, G., Dating old groundwater; the Milk River Aquifer, in *Isotope techniques in water resources development*, pp. 787-788, Int. At. Energy Agency, Vienna, Vienna, Mar. 30-Apr. 3, 1987, 1987.
- Jouzel, J., Details of specifications and precision on instruments at the Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement, in Gif-sur-Yvette, France, unpublished, 1992.
- Kendall, C., Coplen, T.B., Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination, *Anal. Chem*, 57 (7), 1437-1440, 1985.
- Majzoub, M., Nief, G., A Mass Spectrometer for the Isotopic Oxygen Analysis of Water., *Advances in Mass Spectrometry*, 4, pp 511-520., 1968.
- Nief, G., and R. Botter, Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds., *Advances in Mass Spectrometry*, 1, 515, 1959.



Vennemann, T.W., O'Neil, J. R., A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent, *Chemical Geology*, 103 (1-4), 227-234, 1993.

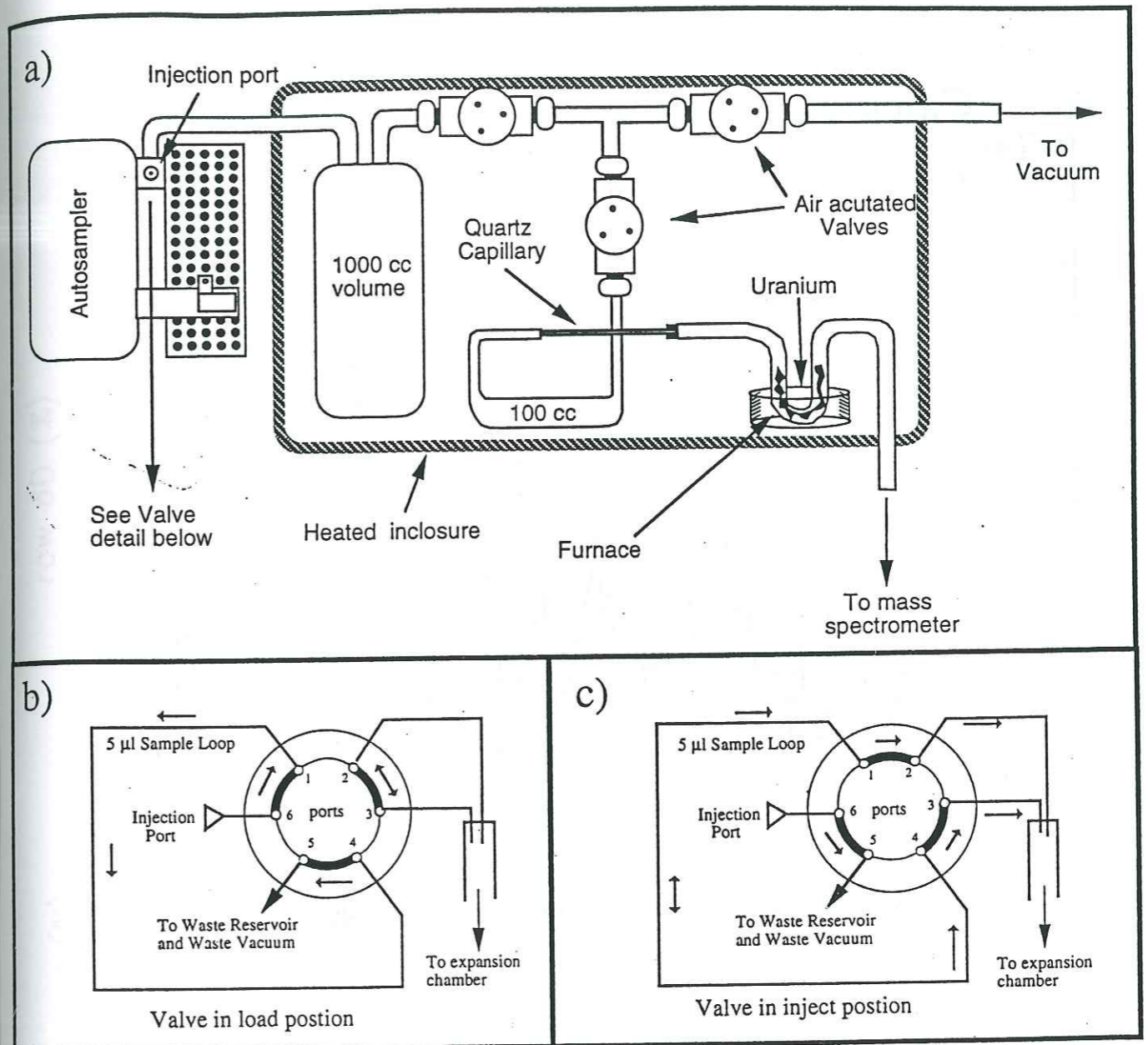


Figure 1



### Calculated Machine Slope for Two Labs

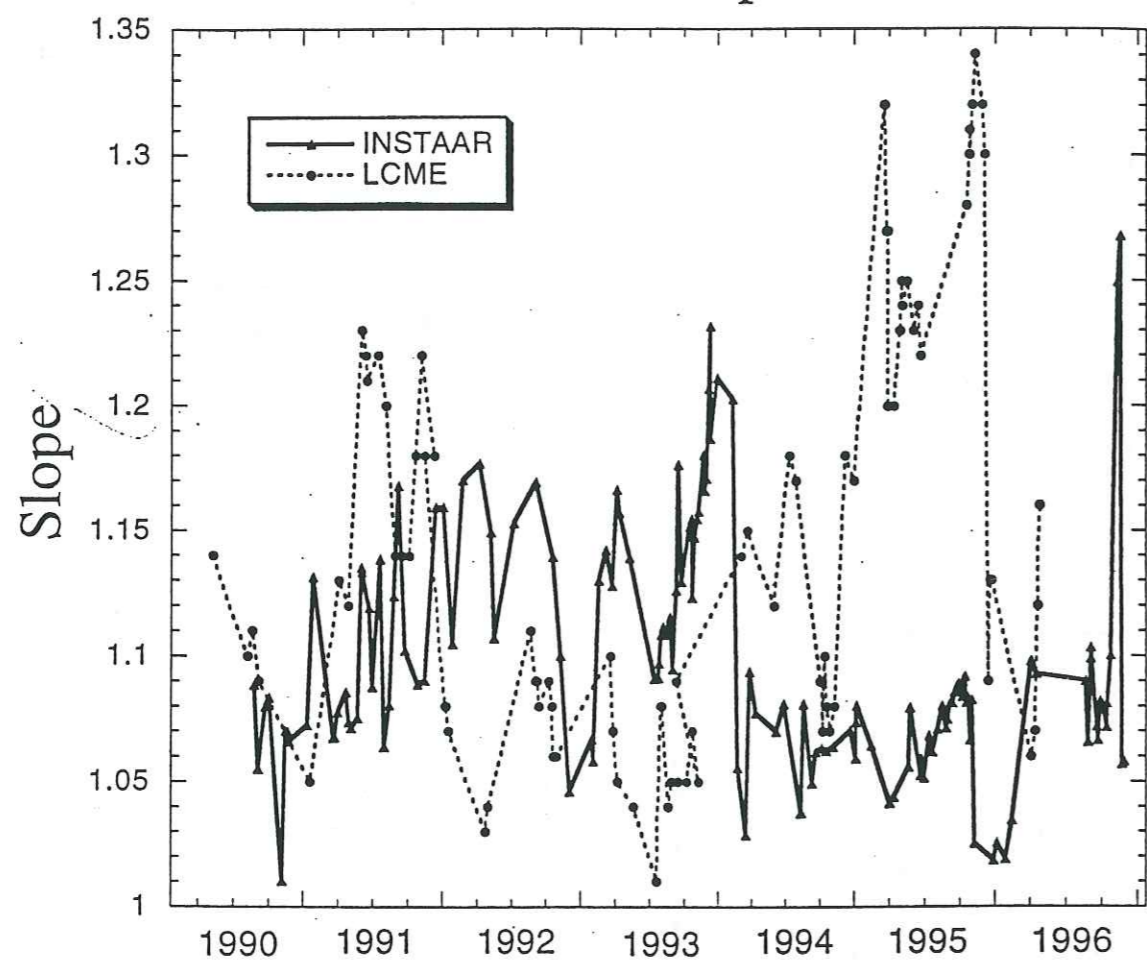


Figure 2

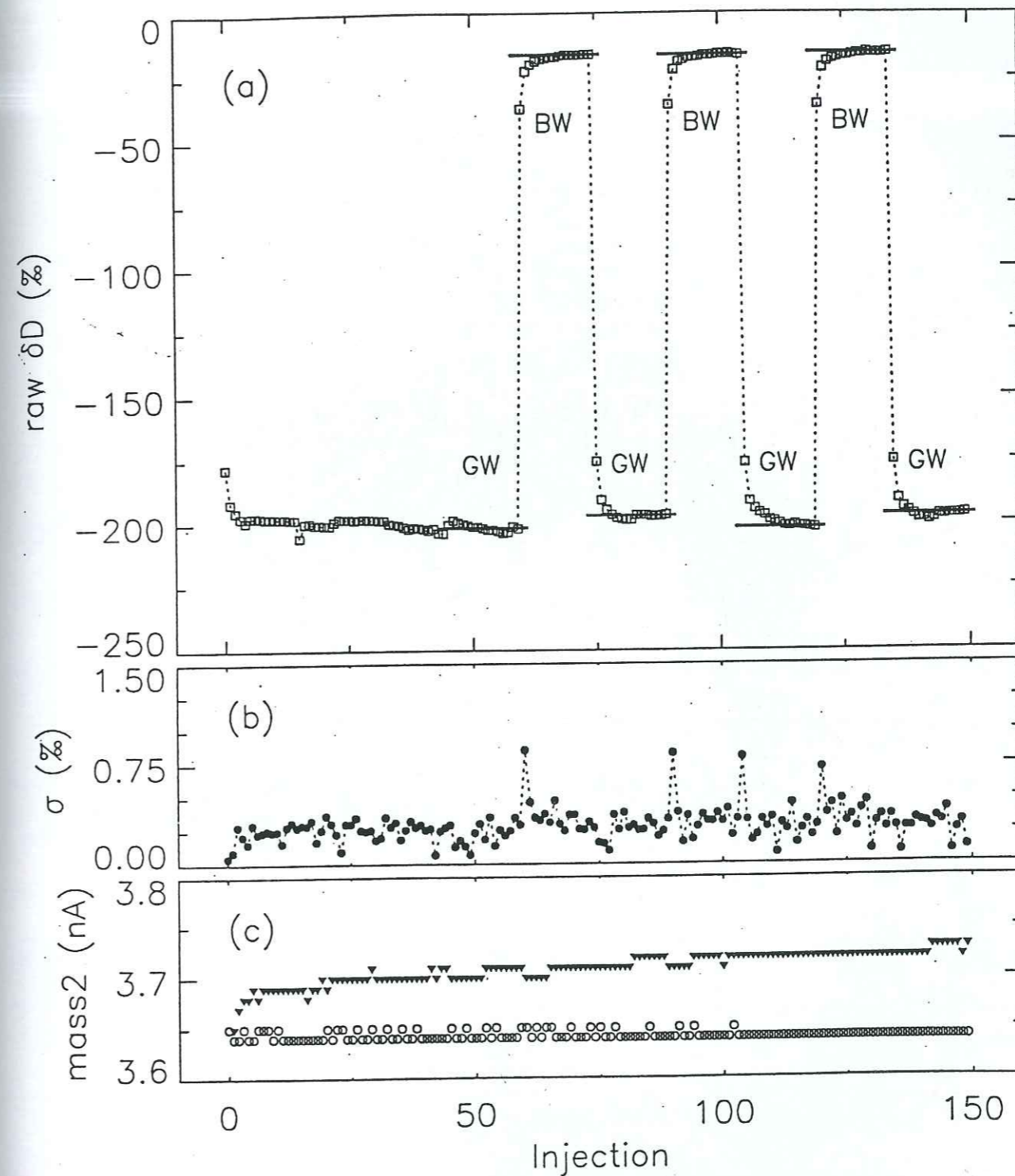


Figure 3



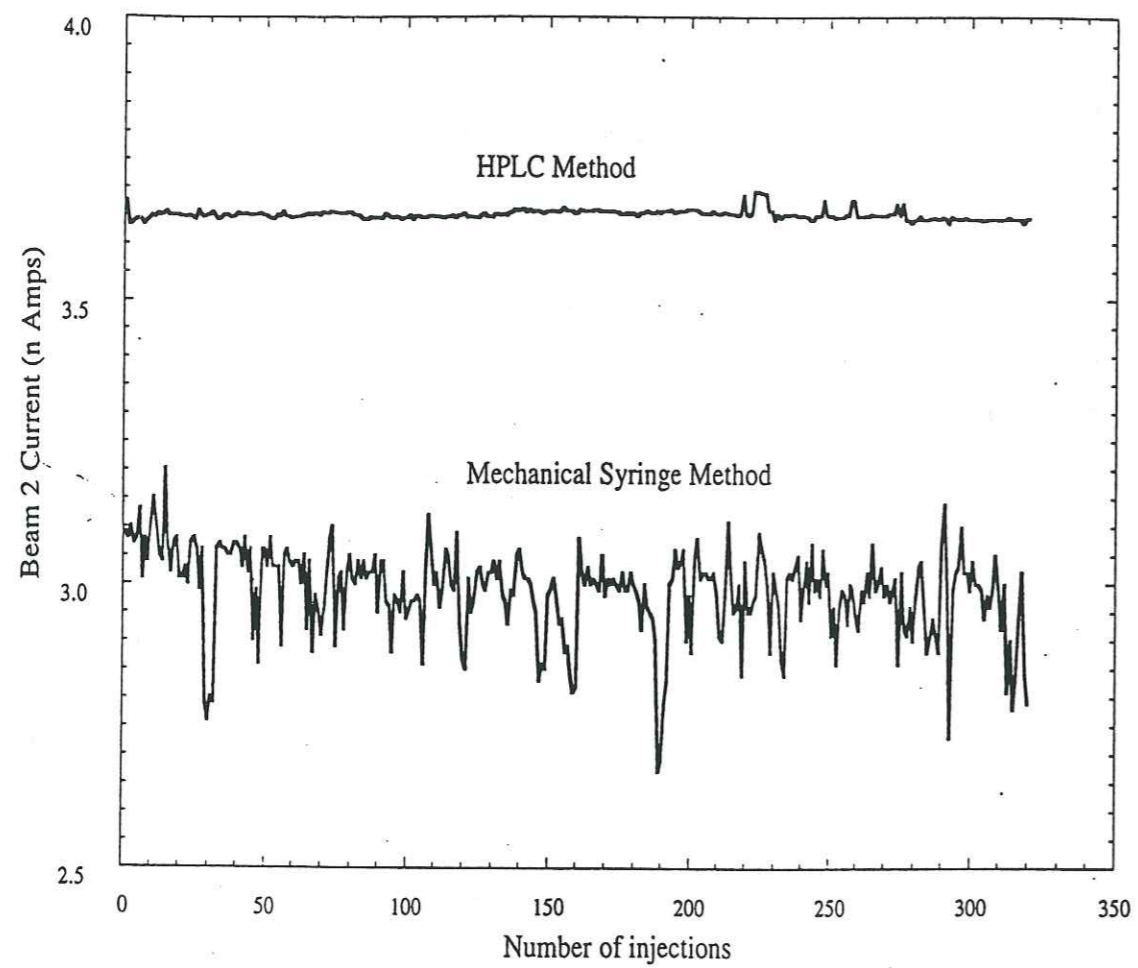


Figure 4

LOW 9D (X)  
a (X)  
(n) 5200m



**Annexe B :**

**Article 2 : Stiévenard et al. publié dans Analisis**



# Mass spectrometry analysis of water stable isotopes: reconstruction of past climates from polar ice cores

M Stiévenard, M Delmotte, J Jouzel, C Fléhoc\*

**The determination of D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic ratios in ice accumulated in polar regions allows us to reconstruct past temperature changes over glacial-interglacial cycles. They are also used to estimate past accumulation changes and thus the age of the ice with respect to depth. In addition, they can give additional information about the origin of polar precipitations.**

Obtaining reliable and detailed climatic curves from these isotopes requires good precision in measurements. All processes, at each step of analysis must be constantly checked. We will first explain the approach on which the reconstruction of climate parameters is based, and then describe our technical methods and give one example of past temperature record derived from the deuterium profile measured along the Vostok ice core in Antarctica.

## ■ Isotopes and climate

The stable isotopes used in climatology are deuterium and oxygen 18, which are naturally present in isotopic water molecules, HDO and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Their variations are studied in terms of heavy/light isotopes ratios: D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (see Appendix 1 for natural abundances and notations).

Both water isotope species (HDO and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) have a slight preference compared with normal water,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , for the condensed phase, water or snow, rather than for the vapour phase. One can say that condensed phases are enriched and vapour is depleted. Clouds that are formed by evaporation in tropical oceans are depleted relative to seawater. Clouds precipitate progressively when moving towards the pole. Each time precipitation is formed, it is isotopically enriched compared with the vapour. The balance makes the cloud become more

depleted as it loses water. When the cloud arrives in cold regions, precipitation occurs in the form of snow and the cloud become more and more depleted on its way to the polar ice caps, Greenland and Antarctica.

We can recover the history of changes in the isotopic content of ancient snow by drilling deep ice-cores (as long as 3 km) which contain the layers successively deposited at the surface of the ice cap. This permits us to go back through time over more than 100 000 years.

The present-day precipitation isotopic ratios display a linear correlation versus temperature in the temperature range of polar ice caps (fig 1). This relationship is applied to reconstruct the temperature change through time at the drilling site from the isotopic profile. Atmospheric mixing means that, at least for general features, these temperature records have a large geographical representativity and even a global character as far as the succession of ice ages and warm periods is concerned.

Obviously, some uncertainty is associated with the transfer from isotope ratios to temperature. There is some isotopic local noise, which also adds uncertainty and limits the time resolution of the climate interpretation. This is why it is necessary to study different cores from different locations. The error in isotopic measurements is generally low enough with respect to the isotopic variation and does not constitute a large source of error.

The relation between depth and age must be determined. Isotopes are helpful in two ways. Summer snow is enriched with respect to the snow that falls in the winter and, as for temperature, there is a seasonal cycle in the isotopic ratios. In sites where accumulation is

sufficiently high, this cycle is preserved at depth allowing us to count the successive years in some cases back as far as 10 000 years. The isotopic ratios also allow us to estimate the annual precipitation rate, which largely depends on the vapour pressure of saturated air. The available water for precipitation is the difference of vapour pressure at saturation between two consecutive cooling steps of a saturated air parcel. As saturation vapour only depends on temperature, it can be deduced *via* isotopic ratios by comparison to present day temperature. This accumulation estimate is then combined with an ice-flow model to provide the age of the ice with respect to its depth in the ice core.

We have seen that estimations of temperature and age can be obtained both with D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios. In fact some very small variations can be observed between the relative differences of the two ratios. Some models explain these variations in terms of changes in the origin or history of water vapour masses. The study of this parameter implies the concurrent measurement of D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  with a best possible accuracy for both ratios because the two errors cumulate and because the natural range of variation of this parameter is very small.

Ice samples are generally cut in the field and kept in plastic bottles before being sent to the laboratory. They are always kept frozen at  $-18^\circ\text{C}$  to avoid any evaporation which would alter their isotopic content.

## ■ D/H measurement

Mass spectrometry is the required technique to measure stable isotopes with a good precision in the range of the iso-

\* CEA/DSM/Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.



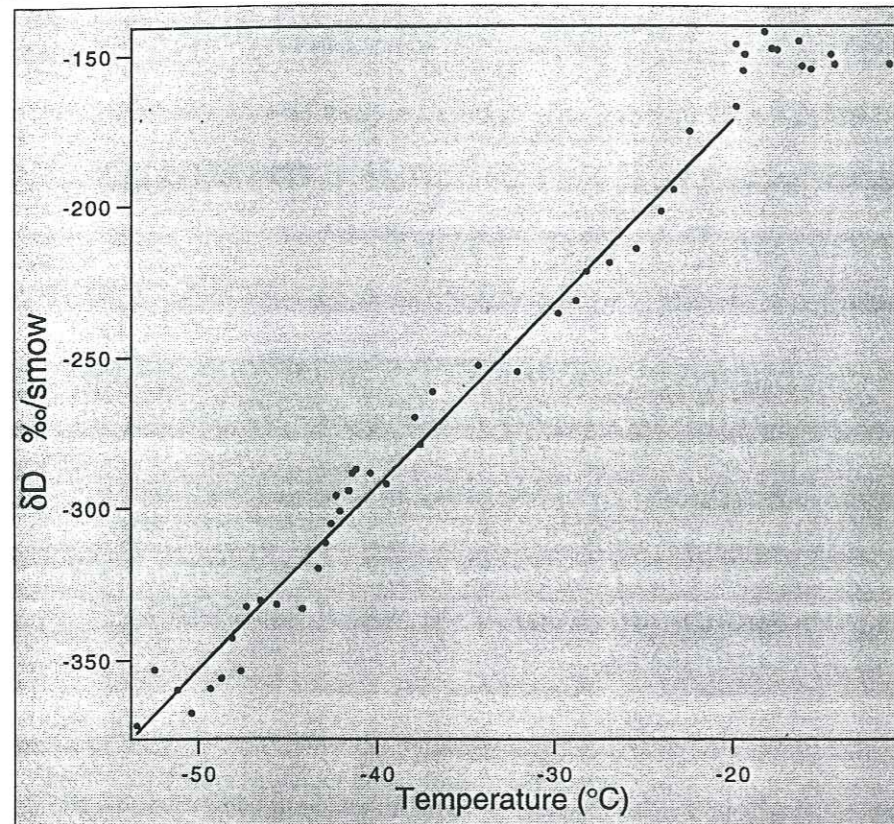


Fig 1.  $\delta D$  versus temperature in present-day precipitations in East Antarctica. This relationship is used to calculate paleotemperatures.

topic ratios encountered in natural water. The analyses of D/H are performed on  $H_2$  molecules in a specially dedicated double-collector mass spectrometer [1].

As we start from water (the ice is melted with special care to avoid any isotopic modification that would result from even a small evaporation or exchange with atmospheric water), the first step is a reduction which quantitatively converts the water sample into molecular hydrogen. The yield of the reaction must be 100% to have the same deuterium in the hydrogen as in the water. This reaction takes place when water reacts with some heated metals. Two metals give the best results at present, uranium and zinc. Uranium at  $600^\circ C$  is more convenient because all the samples are processed quickly by using the same uranium chips allowing full automatization of this step. This is not the case for zinc, which must react in separated tubes for each sample before analysis by the mass spectrometer.

In France, isotopic measurements of polar ice samples are performed at LMCE Saclay (CEA's research center) in the framework of national and international cooperative programs. The process (fig 2) is based on an automatic on-line system of reduction and introduction of the samples into the mass spectrometer. Automatism (reproducibility in timing) and simplicity ensures the reproducibility and accuracy of the method. A constant amount of water (a

few microliters) is removed by a syringe in a tube which contains roughly 0.3 to 0.7 cc of sample, or of standard water. The tube is closed with a septum and kept cold to limit the evaporation (which would result in a change in the isotopic ratios).

The water is then injected in a volume previously evacuated by a primary pump. This volume is permanently heated to  $100^\circ C$ , so that the water is totally vaporized within half a minute. The vapour is then expanded into the mass spectrometer through a capillary tube to reduce the pressure to a level appropriate for the mass spectrometer and for the reduction through the uranium furnace. The furnace consists of a quartz tube with 0.5 g uranium heated at  $600^\circ C$ ; this can treat nearly 10 000 analyses (1000 samples). The expansion of vapour to the spectrometer takes nearly a minute to reach a stationary flow. The  $HD^+/H_2^+$  ratio is then measured by a one-minute integration of mass 3 and mass 2 signals on two precise voltmeters.

When they enter the source, the constant fractions of HD and  $H_2$  molecules are ionised to  $HD^+$  and  $H_2^+$ . The ionisation is due to collisions of molecules with electrons emitted from a heated filament. Mass 3 and mass 2 ionbeams are separated by a  $60^\circ$  magnetic sector and they impact simultaneously two collectors-amplifiers. Some non-desirable ions  $H_3^+$  ions (mass 3 like  $HD^+$ ) are also produced. Their production is pro-

portional to the  $H_2^+$  signal. The measured mass 3/mass 2 ratio is then corrected for the  $H_3^+$  contribution by a simple calculation and this gives access to the  $HD^+/H_2^+$  ratio after correction for memory effects and calibration through comparison with references. The memory takes into account the difference of isotopic ratio between two consecutive injections because of the impregnation of the apparatus by a residue of the previous sample. The uranium is by far the most memory-influenced part. The reference correction allows us to calculate the absolute  $HD/H_2$  ratio after  $H_3^+$  and the memory correction of  $HD^+/H_2^+$ . The  $HD^+/H_2^+$  ratio for the sample is compared with those obtained for three different standards for which the absolute  $HD/H_2$  are precisely known.

A reference is injected after every five samples. This allows us to control any drift or instability. A very frequent cause of instability or drift is the injection of small quantities of air with the water.

This system allows us to measure the  $HD/H_2$  ratio (ie D/H) of 30 samples per day with the required accuracy of 0.08 ppm (0.5 ‰/SMOW). To reach such a high accuracy, each sample is injected and analysed four times (four measurements to give an average value), and when all the samples have been processed, they are all reprocessed a second time. The comparison of the two average measurements for water is a rejection test at 0.08 ppm reproducibility. By reducing these statistical requirements, we can reduce the number of measurements to less than 8, a procedure that is normal. It should therefore be possible to analyse up to 100 samples per day (three injections only) with a precision of about 0.2 ppm.

This precise analysis is only possible with clean and non-mineralized waters because the system can be easily polluted and perturbed by salts or dust. It is important to note that this analytical precision is not the only source of inaccuracy in the deuterium ratio. We have to be very careful that isotopic ratios are not altered at the successive steps between the sampling of the core and the analysis of the water sample by mass spectrometry.

### ■ $^{18}O/^{16}O$ analyses

By far the most common way to analyse  $^{18}O/^{16}O$  in water is by  $CO_2$  equilibration, but a method based on the direct injection of water vapour into the mass spectrometer developed in the 1970s [2] is also currently used in our laboratory.

The equilibration method can be used for any water, even with impurities or salts. The principle is to isotopically equilibrate a liquid water phase with a  $CO_2$  gas phase. The apparatus consists of a series of bottles connected to a bench through a capillary tube for each bottle. The bench is directly connected to the mass spectrometer.

The bottles are partially filled with a few cubic centimeters of water. The remaining volume of air is then pumped out through the capillary and replaced by  $CO_2$ . The same  $CO_2$  is used for all the bottles. The bottles are then closed individually, placed in a thermostated volume, and shaken for a long enough period to ensure that isotopic equilibrium is reached between  $CO_2$  and  $H_2O$ .

The difference of isotopic ratio between  $CO_2$  and  $H_2O$  is only temperature dependent. As equilibration of all the samples takes place at the same controlled temperature, this difference is constant. After typically 6 h of equilibration the  $CO_2$  samples are successively analysed for  $^{18}O/^{16}O$  ratio by mass spectrometry. This measurement is very precise (0.03 ‰) and relatively easy.

There exists a variety of protocols for the equilibration method in the various laboratories. The error is generally given as equal to 0.2 ppm (0.1 ‰) including all sources of errors, see Appendix 1). We process about 35 samples per day with this accuracy. To get a better accuracy, we must observe carefully the bath temperature, the filling of the bottles, the pumping time, and the linearity of the mass spectrometer. By improving these various steps, we can decrease the water volume down to 0.5 cc or increase the accuracy by a factor of two (0.05 ‰).

Only the direct method is used in our laboratory. The principle is very similar to D/H analysis (see above), it is used on a common apparatus to sample and inject the water, the vapour is just separated: one side to the D/H spectrometer via the uranium, the other side is a direct flowing of vapour into the source of the  $^{18}O/^{16}O$  mass spectrometer (fig 2).

The mass spectrometer collects ions of m/e equal to 18 ( $H_2^{16}O^+$ ) and 20 ( $H_2^{18}O^+$ ) on two separate collectors after they have been separated in a  $60^\circ$  permanent magnetic field sector. By using an electron energy of 25 eV, the ions  $A^{2+}$  and  $Ne^+$ , which could interfere on the m/e 20 with  $H_2^{18}O^+$ , are not produced (or are not detectable). Introducing water implies that when we work under low pressures the memory is much higher and thus more difficult to correct for. Water is very corrosive and difficult to desorb and to pump from metallic surfaces. To reduce this problem, the source was entirely built of copper and the different parts of the spectrometer and of its pumping unit (an ionic pump) are permanently heated to about  $120^\circ C$ .

The protocol is the same as for D/H (twice times four measurements), except that drifts can be more significant, which makes necessary to measure a reference water after every two samples. The standard error is 0.3 ppm (0.15 ‰). It is possible to analyse simultaneously 24 samples per day for D/H and  $^{18}O/^{16}O$ .

Although this direct injection method is less accurate and less easy to use than the  $CO_2$  equilibration method, it has the

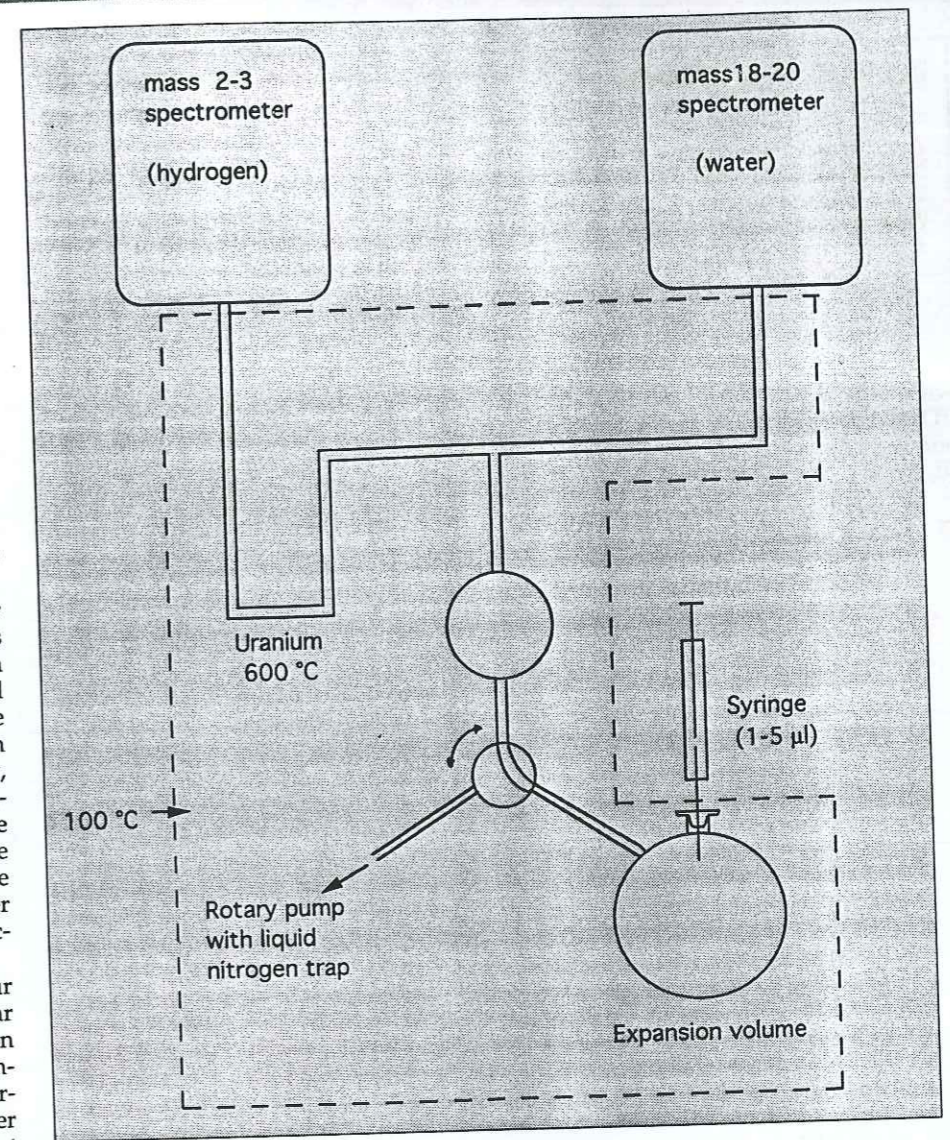


Fig 2. Inlet line of the twin mass spectrometer at LMCE.

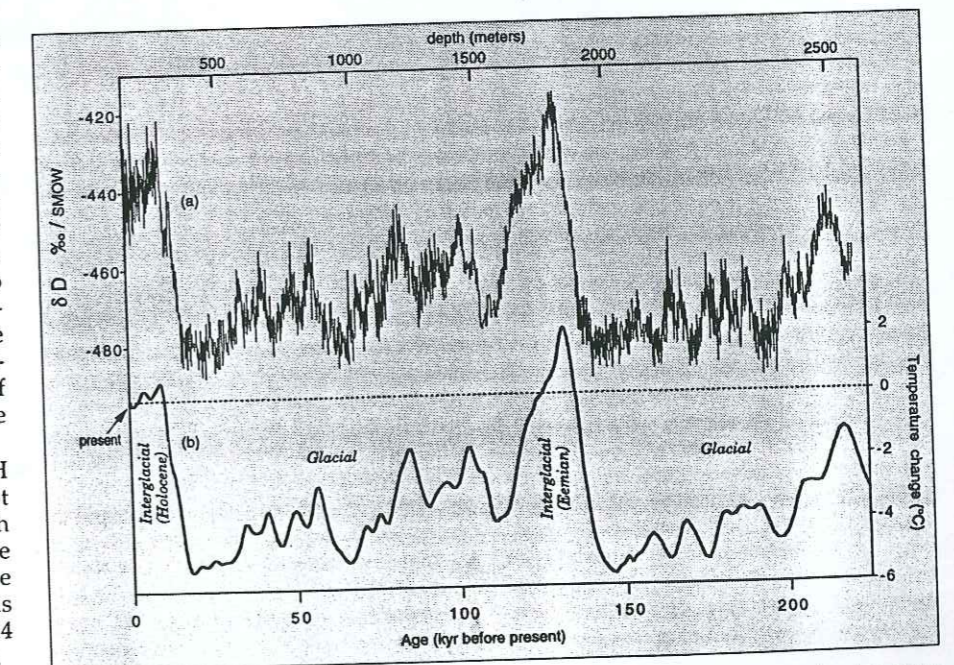


Fig 3.  $\delta D$  (a) and temperature change (b) versus age at Vostok. Corresponding ice core depths are also reported.



## Appendix 1

The D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of oceanic waters are relatively homogeneous. Seawater (SMOW: standard mean ocean water) was chosen as the international reference with D/H = 155.76 ppm and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2000.05$  ppm.

When we study water isotopes in natural environments, it is more convenient to use variations in ‰ relative to SMOW as references. Thus we define  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ :

$$\delta\text{D} = 1000 [(D/H) - 155.76]/155.76$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 [(D/H) - 2005.2]/2005.2$$

advantage of providing both D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  determinations simultaneously and can be used for very small samples (down to 0.05 cc).

### ■ The Vostok temperature profile

Figure 3 shows the deuterium content measured down to 2546 m in the ice recovered by Russian drillers at the site of

Vostok in central East Antarctica. This record covers the last ~ 220 000 years [3]. The measurements have been performed in our laboratory in a framework of a scientific program involving Russian, French and US laboratories. The data shown correspond to isotopic determinations performed on 1 m samples (curve a). Curve b corresponds to the temperature derived, after applying a slight correction due the change in the

isotopic content of seawater and a smoothing procedure, in using the deuterium-temperature given in figure 1. This record shows the Holocene (present period) back to ~ 10 000 years BP and then the last glacial period. During this ice age, cooler intervals (around 20 000, 60 000 and 110 000 years before present) with atmospheric temperatures down to 6°C cooler than the Holocene were interrupted by relatively warmer periods (interstadials). The last interglacial period (around 130 000 years before present) was slightly warmer than the holocene whereas the previous ice age was as cool as the last ice age. ■

### ■ References

- 1 Nief G, Botter R, *Adv Mass Spectrom*, 1959, n1, 515-525
- 2 Hagemann R, Lohez P, *Adv Mass Spectrom*
- 3 Jouzel J *et al*, *Nature*, 1993, 364, 407-412



**Annexe C :**

**Données isotopiques pour le glacier Lambert**



Dans cette annexe C, nous avons reporté les données isotopiques que nous avons mesurés pour les échantillons du glacier Lambert.

Pour chaque site nous avons fait apparaître les données suivantes :

- site d'échantillonnage (colonne 1),
- coordonnées géographiques du site (latitude - longitude, en colonne 2 et 3),
- altitude du site (données GPS),
- mesures isotopiques,  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $d$  ; ces données correspondent à la moyenne des 2 à 5 échantillons prélevés pour chaque site, le long des parois du trou de névé de 10 m environ (cf. chapitre 2, § 2-II-1-a),
- température du site (généralement mesuré à 10 m dans le névé), quand elle est disponible (colonne 8).



Site d'étude	Latitude (°)	Longitude (°)	Altitude (m)	δD (‰)	δ18O (‰)	d (‰)	Température (°C)
LGB00	68.655	61.120	1832	-254.6	-32.26	3.5	-29.90
LGB01	68.938	61.109	1997	-277.8	-35.18	3.7	-31.05
LGB02	69.223	61.095	2180	-268.2	-34.08	4.4	-32.65
LGB03	69.504	61.121	2328	-290.6	-36.92	4.7	-34.10
LGB04	69.786	61.125	2500	-280.3	-35.71	5.5	-35.40
LGB05	70.067	61.133	2628	-282.6	-36.02	5.6	-38.95
LGB06	70.352	61.121	2612	-310.9	-39.68	6.6	-40.30
LGB07	70.612	60.783	2580	-317.2	-40.37	5.8	-40.15
LGB08	70.850	60.310	2575	-313.3	-39.94	6.3	-40.20
LGB09	71.044	59.662	2610	-320.4	-40.84	6.3	-40.55
LGB10	71.286	59.207	2616	-322.4	-41.10	6.4	-40.90
LGB11	71.571	59.162	2582	-321.8	-40.98	6.1	-41.15
LGB12	71.851	59.309	2504	-322.4	-41.20	7.1	-39.95
LGB13	72.092	58.833	2557	-333.7	-42.43	5.7	-40.90
LGB14	72.328	58.330	2612	-333.1	-42.25	4.9	-41.10
LGB15	72.570	57.846	2696	-328.3	-41.84	6.4	-42.65
LGB16	72.808	57.334	2691	-340.9	-43.40	6.3	-42.70
LGB17	73.051	56.837	2734	-321.6	-41.01	6.5	-43.40
LGB18	73.315	56.465	2728	-336.9	-43.11	8.0	-43.55
LGB19	73.573	56.069	2746	-343.7	-43.87	7.3	-43.95
LGB20	73.832	55.668	2740	-346.6	-44.44	8.9	-43.00
LGB21	74.098	55.754	2704	-326.8	-41.77	7.4	-42.70
LGB22	74.365	55.909	2662	-361.1	-46.11	7.8	-42.70
LGB23	74.632	56.038	2682	-341.0	-43.48	6.9	-42.20
LGB24	74.899	56.171	2704	-354.0	-45.06	6.5	-42.40
LGB25	75.165	56.307	2772	-344.0	-43.91	7.3	-43.00
LGB26	75.431	56.449	2862	-356.8	-45.61	8.1	-44.50
LGB27	75.697	56.595	2925	-343.0	-43.64	6.1	-45.50
LGB28	75.838	57.527	2888	-333.0	-42.43	6.4	-44.65
LGB29	75.975	58.476	2834	-378.5	-48.26	7.6	-43.80
LGB30	76.108	59.443	2842	-329.6	-42.02	6.6	-44.00
LGB31	76.106	60.561	2746	-340.4	-43.41	6.9	-42.30
LGB32	76.098	61.680	2586	-321.5	-40.84	5.2	-40.90
LGB33	76.085	62.794	2511	-324.0	-41.02	4.1	-40.70
LGB34	76.068	63.910	2430	-325.1	-41.14	4.0	-39.60
LGB35	76.045	65.022	2345	-299.0	-37.80	3.4	-38.50
LGB36	75.874	65.430	2250	-312.9	-39.50	3.1	-38.60
LGB37	76.077	66.149	2344	-327.9	-41.67	5.5	-38.70
LGB38	76.143	66.853	2344	-338.6	-42.91	4.8	-38.80
LGB39	76.020	67.414	2267	-319.6	-40.51	4.5	-38.75

Site d'étude	Latitude (°)	Longitude (°)	Altitude (m)	δD (‰)	δ18O (‰)	d (‰)	Température (°C)
LGB40	75.857	68.202	2163	-310.6	-39.36	4.3	-38.70
LGB42	75.858	69.298	2222	-319.0	-40.49	5.0	-38.60
LGB44	75.855	70.401	2283	-302.6	-38.25	3.5	-38.90
LGB46	75.853	71.500	2346	-324.8	-41.18	4.6	-39.80
LGB48	75.662	72.269	2342	-312.7	-39.71	4.9	-38.90
LGB50	75.471	73.030	2349	-306.6	-38.86	4.3	-37.30
LGB51	75.279	73.778	2296	-317.0	-40.13	4.1	-35.70
LGB52	75.087	74.516	2327	-329.2	-41.45	2.4	-35.40
LGB53	74.896	75.246	2451	-327.3	-41.32	3.3	-35.80
LGB54	74.733	75.533	2479	-329.8	-41.75	4.2	-35.30
LGB55	74.479	75.876	2460	-328.0	-41.60	4.8	-35.50
LGB56	74.260	76.169	2472	-305.5	-38.54	2.8	-35.60
LGB57	73.972	76.546	2550	-319.8	-40.42	3.6	-35.80
LGB58	73.719	76.873	2585	-297.7	-37.59	3.0	-36.00
LGB59	73.452	76.788	2529	-327.9	-41.46	3.8	-36.20
LGB60	73.191	77.027	2582	-303.3	-38.40	3.9	-36.10
LGB61	72.931	77.263	2514	-329.5	-41.58	3.1	-36.20
LGB62	72.671	77.494	2547	-312.0	-39.33	2.6	-34.50
LGB63	72.411	77.723	2420	-300.2	-38.03	4.1	-34.70
LGB64	72.151	77.950	2349	-304.6	-38.60	4.2	-33.30
LGB65	71.881	77.951	2325	-311.0	-39.08	1.7	-33.10
LGB66	71.621	77.731	2209	-289.3	-36.51	2.8	-31.70
LGB67	71.361	77.511	2133	-286.4	-35.98	1.5	-30.70
LGB68	71.095	77.289	1988	-282.9	-35.65	2.3	-28.50
LGB69	70.836	77.079	1851	-258.2	-32.70	3.4	-28.20
LGB70	70.576	76.868	1650	-244.5	-31.02	3.6	
LGB71	70.260	76.688	1386	-235.9	-30.11	5.0	
LGB72	69.925	76.492	1040	-219.4	-28.04	4.9	
LGBUW000	72.651	55.935	2862	-351.8	-44.86	7.1	
LGBUW050	72.279	56.728	2876	-345.7	-44.18	7.8	
LGBUW100	71.899	57.485	2808	-312.3	-39.83	6.4	
LGBUW150	71.468	57.807	2818	-312.0	-39.90	7.2	
LGBUW200	71.068	58.308	2817	-307.9	-39.39	7.2	
LGBUW250	70.685	59.067	2753	-321.3	-41.05	7.1	
LGBUW300	70.309	59.773	2739	-324.8	-41.40	6.4	
LGBUW350	69.863	59.802	2620	-278.9	-35.55	5.5	
LGBUW400	69.414	60.031	2381	-278.7	-35.39	4.5	
LGBUW450	68.968	60.029	2132	-246.6	-31.47	5.2	
LGBOS01	76.516	63.911	2580	-350.3	-44.48	5.5	
LGBOS02	76.538	62.184	2650	-371.0	-47.19	6.5	



Site d'étude	Latitude (°)	Longitude (°)	Altitude (m)	$\delta D$ (‰)	$\delta 18O$ (‰)	d (‰)	Température (°C)
LGBOS03	76.556	60.838	2790	-368.5	-46.79	5.8	
LGBOS04	76.559	59.874	2920	-367.2	-46.85	7.6	
LGBOS05	76.554	58.887	2980	-373.8	-47.49	6.2	
LGBOS06	76.364	57.511	3020	-359.0	-45.54	5.4	
LGBOS07	76.171	56.147	3050	-376.0	-47.82	6.6	
LGBOS08	75.846	55.529	3010	-351.8	-44.84	6.9	
LGBOS09	75.521	54.924	2990	-383.4	-48.76	6.6	
LGBOS10	75.213	54.566	3020	-352.0	-44.69	5.5	
LGBOS11	74.857	54.398	2930	-338.6	-43.24	7.3	
LGBOS12	74.501	54.235	2880	-372.2	-47.47	7.5	
LGBOS13	74.146	54.075	2920	-328.2	-41.88	6.8	
LGBOS14	73.761	54.026	2950	-360.7	-46.02	7.5	
LGBOS15	73.615	54.288	2910	-341.7	-43.48	6.1	
LGBOS16	73.294	54.845	2880	-361.8	-46.24	8.2	
LGBOS17	72.972	55.391	2860	-358.0	-45.65	7.2	



**Annexe D :**

**Données de teneur en air pour DSS**



Dans cette dernière annexe figurent les données individuelles des échantillons teneur en air, pour la carotte de DSS. Pour chaque échantillon nous avons reporté les données suivantes :

- numéro de la carotte et numéro d'échantillon (colonne 1 et 2),
- profondeur de l'échantillon correspondante,
- mesure de teneur en air brute (moyenne des valeurs individuelles, dans le cas des doubles mesures),
- mesure de teneur en air corrigée de l'effet des bulles coupées,
- mesures isotopiques pour les mêmes échantillons, respectivement  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ , et d en colonne 6, 7 et 8.

Pour les numéros de carotte 1169, 1173, 1176, 1180, 1182, 1186, 1191, 1194, 1197, 1199, 1255, 1260, les mesures de teneur en air sont issues de la méthode chromatographique (fin du tableau page 298). Toutes les autres mesures ont été obtenues par la méthode barométrique.



N° Carotte	Echantillon	Profondeur (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>cor</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	δ <sup>18</sup> O (‰)	δD (‰)	Excess (‰)
163	T1	200.775	0.1126	0.1164	-27.99	-221.9	2.0
163	T2	200.805	0.1145	0.1183	-28.12	-223.0	2.0
163	T3	200.835	0.1142	0.1183	-27.74	-218.3	3.7
163	T4	200.865	0.1127	0.1165	-25.10	-196.5	4.3
163	T5	200.895	0.1137	0.1176	-23.79	-185.2	5.2
163	T6	200.925	0.1129	0.1168	-21.30	-166.8	3.6
163	T7	200.955	0.1238	0.1283	-20.11	-156.6	4.3
163	T8	200.985	0.1120	0.1161	-19.36	-150.8	4.1
163	T9	201.015	0.1144	0.1182	-19.34	-150.4	4.3
163	T10	201.045	0.1142	0.1182	-19.89	-155.7	3.5
163	T11	201.075	0.1106	0.1144	-21.30	-167.9	2.5
163	T12	201.105	0.1129	0.1168	-22.83	-180.3	2.3
163	T13	201.135	0.1124	0.1162	-23.76	-188.7	1.4
163	T14	201.165	0.1130	0.1168	-24.36	-192.8	2.0
163	T15	201.195	0.1123	0.1161	-24.54	-194.2	2.1
163	T16	201.225	0.1130	0.1169	-24.46	-194.4	1.3
163	T17	201.255	0.1118	0.1157	-24.39	-192.3	2.9
163	T18	201.285	0.1143	0.1181	-24.14	-189.8	3.3
163	T19	201.315	0.1132	0.1171	-23.74	-186.2	3.7
163	T20	201.345	0.1148	0.1185	-23.10	-180.8	4.0
163	T21	201.375	0.1150	0.1189	-22.69	-176.8	4.7
163	T22	201.405	0.1145	0.1183	-22.36	-173.5	5.4
163	T23	201.435	0.1156	0.1197	-22.44	-173.8	5.7
163	T24	201.465	0.1162	0.1203	-22.77	-176.7	5.5
163	T25	201.495	0.1160	0.1203	-23.10	-180.4	4.5
163	T26	201.525	0.1172	0.1219	-23.06	-180.6	3.8

294

N° Carotte	Echantillon	Profondeur (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>cor</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	δ <sup>18</sup> O (‰)	δD (‰)	Excess (‰)
163	T27	201.555	0.1145	0.1182	-22.24	-175.9	2.0
163	T28	201.585	0.1182	0.1220	-21.14	-166.3	2.8
163	T29	201.615	0.1195	0.1239	-20.19	-157.7	3.8
163	T30	201.645	0.1172	0.1211	-19.53	-151.2	5.0
163	T31	201.675	0.1167	0.1208	-19.35	-149.7	5.1
163	T32	201.705	0.1155	0.1198	-19.94	-155.2	4.4
163	T33	201.733	0.1141	0.1182	-20.88	-163.1	4.0
359	T1	393.095	0.1144	0.1188	-23.71	-186.0	3.7
359	T2	393.125	0.1156	0.1199	-24.19	-190.8	2.8
359	T3	393.155	0.1126	0.1166	-23.03	-179.7	4.6
359	T4	394.185	0.1134	0.1176	-20.90	-162.0	5.2
359	T5	393.215	0.1180	0.1225	-20.02	-154.4	5.8
359	T6	393.245	0.1138	0.1182	-20.19	-156.8	4.7
359	T7	393.275	0.1133	0.1175	-20.86	-163.7	3.2
359	T8	393.305	0.1113	0.1154	-21.74	-170.1	3.8
359	T9	393.335	0.1122	0.1165	-22.48	-175.7	4.2
359	T10	393.365	0.1129	0.1170	-23.30	-182.8	3.7
359	T11	393.395	0.1123	0.1165	-23.62	-185.7	3.2
359	T12	393.425	0.1148	0.1189	-23.45	-183.5	4.1
359	T13	393.455	0.1142	0.1185	-23.68	-185.1	4.3
359	T14	393.485	0.1143	0.1185	-24.22	-189.2	4.5
359	T15	393.515	0.1141	0.1184	-24.14	-188.5	4.6
359	T16	393.545	0.1129	0.1173	-22.54	-175.0	5.3
359	T17	393.575	0.1124	0.1172	-21.07	-162.7	5.8
359	T18	393.605	0.1189	0.1240	-20.14	-156.5	4.7
359	T19	393.635	0.1187	0.1237	-19.41	-150.3	5.0

295



N° Carotte	Echantillon	Profondeur (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>cor</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	δ <sup>18</sup> O (‰)	δD (‰)	Excess (‰)
359	T20	393.665	0.1145	0.1187	-18.81	-145.7	4.7
359	T21	393.695	0.1123	0.1166	-19.12	-147.7	5.3
359	T22	393.725	0.1125	0.1168	-20.19	-158.4	3.2
359	T23	393.755	0.1098	0.1139	-21.37	-167.6	3.4
359	T24	393.785	0.1093	0.1139	-21.66	-168.6	4.7
359	T25	393.815	0.1106	0.1148	-21.86	-169.0	5.9
359	T26	393.845	0.1124	0.1167	-22.22	-172.2	5.6
359	T27	393.875	0.1138	0.1180	-22.51	-176.0	4.1
359	T28	393.905	0.1137	0.1180	-23.01	-179.2	4.9
359	T29	393.935	0.1118	0.1163	-22.97	-179.2	4.5
359	T30	393.965	0.1128	0.1172	-21.81	-169.8	4.6
359	T31	393.992	0.1138	0.1185	-20.35	-156.7	6.1
615	T1	591.840	0.1131	0.1162	-25.41	-199.5	3.8
615	T2	591.870	0.1148	0.1180	-25.59	-199.5	5.2
615	T3	591.900	0.1157	0.1189	-25.66	-199.7	5.6
615	T4	591.930	0.1148	0.1180	-24.43	-190.3	5.1
615	T5	591.963	0.1162	0.1195	-22.10	-172.4	4.4
615	T6	591.995	0.1195	0.1228	-20.77	-162.6	3.6
615	T7	592.025	0.1136	0.1166	-20.44	-160.0	3.5
615	T8	592.055	0.1155	0.1187	-22.10	-173.5	3.4
615	T9	592.085	0.1133	0.1163	-24.68	-194.8	2.6
615	T10	592.115	0.1138	0.1168	-24.88	-196.6	2.5
615	T11	592.145	0.1137	0.1168	-23.37	-183.0	4.0
615	T12	592.175	0.1152	0.1183	-22.76	-179.1	3.0
615	T13	592.205	0.1147	0.1178	-22.97	-180.3	3.5
615	T14	592.235	0.1154	0.1185	-22.32	-174.0	4.5

296

N° Carotte	Echantillon	Profondeur (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>cor</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	δ <sup>18</sup> O (‰)	δD (‰)	Excess (‰)
615	T15	592.265	0.1163	0.1194	-21.59	-168.0	4.7
615	T16	592.295	0.1153	0.1183	-21.10	-166.0	2.8
615	T17	592.325	0.1152	0.1183	-20.38	-159.8	3.3
615	T18	592.355	0.1198	0.1230	-19.48	-152.3	3.5
615	T19	592.385	0.1164	0.1195	-19.15	-149.7	3.5
615	T20	592.415	0.1156	0.1189	-19.94	-155.1	4.4
615	T21	592.445	0.1119	0.1148	-21.41	-167.3	4.0
615	T22	592.488	0.1132	0.1162	-22.48	-174.1	5.8
615	T23	592.535	0.1126	0.1161	-21.28	-163.5	6.8
948	T1	903.495	0.1135	0.1162	-21.74	-169.5	4.4
948	T2	903.525	0.1150	0.1179	-22.65	-174.0	7.2
948	T3	903.555	0.1163	0.1191	-22.24	-172.6	5.3
948	T4	903.585	0.1202	0.1232	-19.48	-150.5	5.3
948	T5	903.615	0.1137	0.1166	-21.02	-163.1	5.1
948	T6	903.645	0.1140	0.1169	-22.56	-176.9	3.6
948	T7	903.675	0.1157	0.1186	-21.85	-170.4	4.4
948	T8	903.705	0.1140	0.1169	-22.03	-173.4	2.9
1158	T1	1101.055	0.1146	0.1168	-21.69	-168.5	5.0
1158	T2	1101.085	0.1178	0.1201	-21.39	-166.1	5.1
1158	T3	1101.115	0.1162	0.1186	-21.13	-164.3	4.7
1169	T1	1110.695	0.1134	0.1156	-20.70	-161.3	4.3
1173	T1	1114.813	0.1136	0.1159	-22.61	-176.3	4.6
1176	T1	1117.395	0.1146	0.1167	-22.64	-176.7	4.4
1180	T1	1120.575	0.1116	0.1139	-22.83	-178.8	3.9
1182	T1	1122.915	0.1125	0.1146	-23.42	-185.3	2.1
1186	T1	1127.015	0.1133	0.1154	-24.06	-189.5	3.0

297







N° Carotte	Echantillon	Profondeur (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>cor</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	δ <sup>18</sup> O (‰)	δD (‰)	Excess (‰)
1191	T1	1131.465	0.1072	0.1091	-27.83	-221.6	1.0
1194	T1	1134.340	0.1094	0.1114	-28.34	-226.4	0.3
1199	T1	1138.820	0.1095	0.1116	-27.99	-222.2	1.7
1199	T2	1138.858	0.1091	0.1104	-28.28	-224.8	1.4
1199	T3	1138.893	0.1119	0.1139	-28.73	-228.7	1.2
1234	T1	1172.793	0.1089	0.1111	-27.74	-218.6	3.4
1254	T1	1190.068	0.0253	0.0253	-22.58	-179.6	1.0
1254	T2	1190.110	0.0047	0.0047	-22.58	-179.3	1.4
1254	T3	1190.140	0.0040	0.0040	-22.58	-179.4	1.3
1255	T1	1191.828	0.0055	0.0055	-22.36	-177.7	1.2
1260 I	T1	1195.005	0.0001	0.0001	-21.15	-165.1	4.1
	T1	1195.370	0.0001	0.0001	-20.62	-159.9	5.1

N° Carotte	Echantillon	Profondeur (m)	V (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>cor</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
1169	T1	1110.730	0.1133	0.1154
1173	T1	1114.850	0.1127	0.1148
1176	T1	1117.460	0.1121	0.1142
1180	T1	1120.610	0.1116	0.1137
1182	T1	1122.950	0.1107	0.1127
1186	T1	1127.050	0.1100	0.1120
1191	T1	1131.430	0.1078	0.1098
1194	T1	1134.390	0.1052	0.1071
1197	T1	1137.230	0.1099	0.1119
1199	T1	1139.300	0.1049	0.1068
1255	T1	1191.500	0.0158	0.0158
1260	T1	1194.990	0.0011	0.0011

