



HAL
open science

Variabilité régionale de la densification de la neige polaire lors des grandes transitions climatiques

Camille Bréant

► **To cite this version:**

Camille Bréant. Variabilité régionale de la densification de la neige polaire lors des grandes transitions climatiques. Climatologie. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLV104 . tel-01726272

HAL Id: tel-01726272

<https://theses.hal.science/tel-01726272v1>

Submitted on 8 Mar 2018

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.

Variabilité régionale de la densification de la neige polaire lors des grandes transitions climatiques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

École doctorale n°129 sciences de l'environnement d'Ile-de-France
(SEIF)
Spécialité de doctorat: océan, atmosphère, climat et observations spatiales

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 17 novembre 2017, par

Camille BREANT

Composition du Jury :

Matthieu Roy-Barman Professeur, Université Paris-Saclay (– LSCE)	Président
Maria Fernanda Sanchez-Goñi Maître de conférence, Université de Bordeaux (– EPOC)	Rapporteur
Johannes Freitag Chercheur, Université de Bremerhaven (– AWI)	Rapporteur
Barbara Stenni Professeur associé, Université de Venise	Examinatrice
Marie Dumont Chercheur, Météo France (– CNRM)	Examinatrice
Amaëlle Landais Directeur de recherche, Université de Versailles (– LSCE)	Directrice de thèse
Patricia Martinerie Chercheur, Université Grenoble Alpes (– IGE)	Co-Directrice de thèse
Anaïs Orsi Chercheur, Université de Versailles (– LSCE)	Invitée

Table des matières

Remerciements	7
Abstract	11
Introduction	15
1 Approches expérimentales et théoriques du piégeage des gaz dans la glace polaire	27
1.1 Les traceurs isotopiques du climat dans les archives glaciaires	28
1.1.1 Composition isotopique de l'air piégé dans la glace	29
1.1.2 Les isotopes stables de l'eau	33
1.1.3 Le thermomètre isotopique, reconstitution des paléo-températures . . .	35
1.1.4 Reconstructions des paléo-accumulations	37
1.2 Les aérosols piégés dans la glace	40
1.2.1 Les différents types d'aérosols	41
1.2.2 Distribution et impact sur le climat	42
1.2.3 Les aérosols analysés dans les carottes de glace	44
1.2.4 Le rôle des aérosols sur la densification du névé	45
1.3 Outils analytiques	46
1.3.1 Découpe et conditionnement de la glace	47
1.3.2 Extraction de l'air piégé dans la glace	48
1.3.3 Mesures au spectromètre de masse	51
1.4 Modélisation de la densification du névé	54
1.4.1 Processus de densification	54
1.4.2 Modèle du LGGE utilisé dans le cadre de mon doctorat	57
1.5 Récapitulatif des mesures effectuées au cours de mon doctorat	59
2 Modélisation de la densification de la neige polaire lors de la dernière déglaciation au Groenland et en Antarctique	61
2.1 Inter-comparaison de modèles de densification	62
2.2 Modélisation de l'évolution de l'épaisseur du névé pendant la dernière déglaciation	64
3 Relevés atmosphériques sur la côté Est Antarctique, base de Dumont d'Urville	107
3.1 Campagne de mesures pendant l'été austral 2016-2017 à la base française de Dumont d'Urville, Antarctique	108
3.1.1 Présentation de la base	108
3.1.2 Matériels et méthodes	110

3.1.2.1	Mesure des isotopes de l'eau par spectroscopie	110
3.1.2.2	Filtres à haute fréquence des aérosols	111
3.1.3	Traitements des données	114
3.1.3.1	Les isotopes de l'eau	114
3.1.3.2	Les aérosols	116
3.2	Découplage isotopes de l'eau et chimie atmosphérique en Antarctique	117
3.2.1	Les résultats de la campagne de mesures	117
3.2.2	Lien entre les aérosols et les isotopes de l'eau ?	122
3.3	Comparaison de la variabilité isotopique diurne de la vapeur avec d'autres cam- pagnes similaires en Antarctique et au Groenland	125
3.3.1	Les sites des différentes campagnes	125
3.3.2	Quels sites présentent des cycles diurnes ?	125
4	Étude de la variabilité orbitale et millénaire des isotopes de l'air de l'Antarctique de l'Est	133
4.1	Changements climatiques majeurs en Antarctique de l'Est	135
4.1.1	Les déglaciations	135
4.1.2	La variabilité millénaire de la dernière période glaciaire	139
4.1.3	Les sites étudiés	140
4.1.4	Datation des carottes de glace	142
4.2	Mesures des isotopes de l'air dans les carottes de Dôme C et Vostok	144
4.2.1	Motivations et études précédentes	144
4.2.2	Les données mesurées disponibles	147
4.2.3	Comparaison des profils des isotopes de l'air	149
4.3	Les enseignements du $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ dans les régions froides du plateau Est Antarctique	153
4.3.1	Contexte climatique	153
4.3.2	Effets de la température sur le $\delta^{15}N$ et le $\delta^{40}Ar$ piégés dans la glace	156
4.3.2.1	Effet du gradient thermique	157
4.3.2.2	Effet de la température sur le fractionnement gravitationnel	159
4.3.3	Les variations du taux d'accumulation peuvent-ils expliquer la diffé- rence d'amplitude entre les sites de Dôme C et Vostok ?	165
4.3.3.1	Reconstruction du taux d'accumulation	166
4.3.3.2	Influence du changement du taux d'accumulation sur le $\delta^{15}N$	167
4.3.4	Les impuretés ont-elles un impact sur le fractionnement gravitationnel pendant la densification du névé ?	170
4.3.5	Conclusions sur les origines des variations de $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$	176
4.4	Est-ce que la différence de comportement entre $\delta^{15}N$ et δD lors de la T3 peut nous renseigner sur le mécanisme climatique associé ?	179
4.5	Évènements climatiques millénaires à Talos Dôme (AIM)	189
5	Une histoire de thèse	195
5.1	Les conférences et workshop	196
5.2	La rédaction d'article scientifique	198
5.3	Expériences en laboratoire et missions sur le terrain	199
5.4	Médiation des sciences	201

5.5	La rédaction du manuscrit	203
5.6	Bilan des compétences acquises au cours du doctorat	204
	Conclusion	206
	Annexes	212
	Table des figures	281
	Liste des tableaux	285
	Bibliographie	287

Remerciements

Trois ans...ils sont passés en un éclair, bon peut être pas les derniers mois ! Ce furent trois années difficiles, stressantes, éreintantes mais aussi magnifiques, épanouissantes et tellement enrichissantes.

Aujourd'hui il est temps d'écrire une nouvelle histoire, de tourner la page du doctorat...mais avant cela vient le moment des remerciements, et il y en a du monde à remercier !!

Je remercie tout d'abord mes deux directrices de thèse, Amaëlle Landais et Patricia Martinerie. *Amaëlle*, je te remercie du fond du cœur pour m'avoir prise en stage de M2 en 2014 alors que tu ne me connaissais pas, ce fut le début d'une fabuleuse aventure. Merci pour ta gentillesse, ton écoute et ta présence tout au long de ces trois ans, elles m'ont permis d'effectuer une thèse épanouissante. Tu as cru en moi depuis le début et m'as permis de me surpasser. Je n'y serais jamais arrivée sans ton aide et ton soutien, alors un grand MERCI.

Je crois que je ne te remercierai jamais assez pour m'avoir laissé ta place en Antarctique, tu m'as permis de réaliser un rêve, je ne l'oublierai jamais...

Patricia, merci pour ton travail et ton aide sur le modèle de densification, ils ont été primordiaux pour le bon déroulement de cette thèse.

Bien qu'elle ne fasse pas officiellement partie de mon encadrement de thèse, je tiens à remercier chaleureusement Anaïs Orsi pour son soutien pendant ces trois années. Cette thèse aurait été complètement différente sans ton aide. Merci pour toutes ces discussions sur le modèle, la recherche et l'Antarctique. Comme Amaëlle, tu m'as permis de tenir, tu m'as épaulé et rassuré aux moments où j'en avais le plus besoin, alors, merci.

Je tiens ensuite à remercier tous les membres du jury pour avoir fait le déplacement pour ma soutenance de thèse et pour leurs précieuses remarques et questions. Je remercie tout particulièrement les rapporteurs, Maria Fernanda Sanchez-Goñi et Johannes Freitag, qui ont lu mon manuscrit de près de 200 pages et pour leur avis favorable à ma soutenance de thèse. Un merci tout particulier à Maria Fernanda pour avoir accepté de suivre cette thèse, pour ton soutien au cours de ces trois ans et pour toutes nos discussions, ta présence m'a été d'une grande aide.

Je remercie ensuite toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de croiser au *LSCE*, que ce soit à des séminaires, des réunions ou encore des pots de thèse. Merci aux membres de l'équipe GLACCIOS pour tous les moments de convivialité, j'espère avoir l'occasion de travailler de nouveau avec nombre d'entre vous.

Bien sur, un grand merci à tous mes copains du labo, Fred, Mathieu, Anaïs, Clément, Mathias, Etienne, Scarlett, Alexandra, Christophe, Sentia, Laetitia et Cécile pour nos déjeuners quoti-

diens, pauses café, pots en tout genre et dimanches sportifs ! Ma thèse aurait clairement été différente sans vous... !

Merci à Alain Mazaud pour sa présence et ses précieux conseils, c'est grâce à toutes tes propositions de médiation des sciences que j'ai découvert cet aspect de la recherche !

Je tiens également à remercier les informaticiens, François, Julien, Gaele et Dorothée, ainsi que toutes les secrétaires du LSCE pour leur aide tout au long de ma thèse.

Je remercie également tout le personnel du *LGGE* pour cette première année de thèse avec vous, j'ai adoré travailler à Grenoble ! J'aurai aimé revenir plus souvent vous voir au cours des deux années suivantes, mais je n'ai malheureusement pas eu le temps...Merci à Chloé, Alexis et Olivier de m'avoir hébergé à chaque fois que je venais au *LGGE* pour quelques jours.

Chloé, merci de m'avoir soutenu ces trois années, pour nos rigolades interminables et tous les coups bu ensemble !! Ce n'est que le début d'une belle amitié !

Alexis, merci d'avoir toujours pris de mes nouvelles et d'avoir suivi le déroulement de ma thèse (de nos thèses !), je suis tellement déçue d'avoir loupé ta soutenance, mais je suis sûre qu'on se recroisera rapidement !

Enfin, merci à tous les doctorants, post-doctorants, CDD et stagiaires que j'ai eu l'occasion de cotoyer au *LGGE* ou autour d'un verre pour une occasion particulière (ou pas !) à la bobine !

Un grand merci à Gregory Teste pour sa présence et sa gentillesse lors des sessions découpes de glace au Fontanil à -25°C ! J'espère sincèrement qu'on se recroisera, peut être en Antarctique !

Je souhaiterais maintenant remercier toutes les personnes que j'ai croisé pendant ma mission en Antarctique, que ce soit sur le bateau ou sur la base, vous avez rendu ce rêve réel !!!

Un grand merci à tous les hivernants de la TA66 et de la TA67 et à tous les campagnards d'été de la saison 2016-2017. Ce furent deux mois et demi magiques, magnifiques et irréels !!

Benji, merci de m'avoir aidé avec les filtres et pour le montage du spectroscope, sans toi les données n'auraient peut-être pas été aussi belles ! Merci de m'avoir appris à faire du ski de fond sur la banquise...je n'y aurai jamais pensé ! Merci également aux deux autres glacios, Soso et Kewin, pour votre aide avec les filtres. A tous les trois merci pour tous ces bons moments, pour nos discussions, nos rigolades et pauses thé/café/maté dans ce bon vieux labo n°3.

Merci à tous les électriciens et au chef technique pour leur aide sur mon instrument défaillant, et aux menuisiers pour leur beau caisson isolant. Je suis vraiment désolée d'avoir fait sauter l'électricité du labo glacio aussi souvent ! Promis la prochaine fois j'en amène un de rechange au cas où.

Ces remerciements touchent à leur fin, je voudrais maintenant remercier les personnes les plus proches de moi, mes amis et bien entendu, ma famille.

A tous les copains de Bordeaux (qu'ils y soient encore ou pas !), Kelly, Claudie, Lucie, Thomas, Guigui, Benji, Seb, Xav, Laure, Lorette, Max, Alex, JB, Paul, Olive, la Nigga et surement d'autres que j'oublie, merci pour les soirées, les apéRU, les rigolades, les ventriglisses géants, les olympiades, les concours de pétanque, les week-end déjantés chez mes parents et j'en passe, vous êtes les meilleurs !!!

A vous mes poulettes, Kelly et Claudie, merci d'être les meilleures copines qu'on puisse avoir. Vous avez tout fait pendant ces trois ans pour que je réussisse, vous avez été derrière moi quand il le fallait, m'avait réveillé et soutenu quand je baissais les bras et m'avait fait rire au moment

où j'en avais le plus besoin...

Tout le monde rêverait d'avoir des amies comme vous, alors un gigantesque MERCI pour tout, je vous aime mes paupiettes !

A Marinoute, ma plus vieille amie (ouch ça fait mal), 14 ans qu'on se connaît, on a tout traversé ensemble, et surtout grandi ensemble. Cette année en Espagne à 18 ans a tout changé, elle m'a permis de savoir ce que je voulais vraiment faire, alors merci d'avoir eu l'idée !

Merci d'être toujours présente malgré le temps qui passe et la distance, vivement les 14 prochaines années !

A ma famille,

Tout d'abord à mes super sœurs et beau-frères, Vanessa, Ambre, Fred et Thomas, merci pour votre amour et votre présence toutes ces années. Merci de m'avoir soutenu, encouragé, hébergé, changé les idées, et surtout d'avoir fait de moi une tatie ! A Nine, Arthur et Gaspard, mes loulous qui me remplissent de joie et de bonheur au quotidien ! Il me tarde de rencontrer la ou le petit dernier !!

A mes parents, Marie-jo et JJ, merci d'être des parents si ouverts d'esprit et aussi présents pour vos enfants. Merci d'avoir cru en moi et en mes capacités alors que d'autres me disaient bonne à rien. Si vous ne m'aviez pas soutenu dans tous mes choix, je n'y serais sûrement pas arrivée... Je vous dois tout alors j'espère vous avoir rendu fière !

Enfin, à Etienne, à notre rencontre DDUtienne, notre duo de choc, merci pour tout, à très bientôt...



FIGURE 1 – A côté du hangar météo de la base de Dumont d'Urville, vue sur la banquise, photo prise au sténopé en février 2017

Résumé/Abstract

Variabilité régionale de la densification de la neige polaire lors des grandes transitions climatiques

Le déphasage entre augmentation de température et augmentation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère lors des grandes transitions climatiques passées est estimé grâce aux mesures effectuées dans les carottes de glace polaires dans la phase glace pour la température et dans la phase gaz (bulles d'air piégées) pour la concentration en gaz à effet de serre. Ce déphasage est encore mal contraint et, pour résoudre ce problème, il est nécessaire de mieux comprendre le processus mécanique de transformation de neige en glace près de la surface de la calotte (centaine de mètres supérieurs, le névé). En l'absence de fusion, la transformation de la neige (matériau à porosité ouverte en contact avec l'atmosphère) en glace (matériau contenant des bulles d'air isolées) s'effectue progressivement sous l'action des gradients de température près de la surface, puis sous l'action du poids des couches de neige situées au dessus. Selon les conditions de température et précipitation, ce processus peut prendre quelques décennies à plusieurs millénaires et s'étend sur une centaine de mètres de profondeur. Il contrôle la différence d'âge entre la glace et les gaz qu'elle renferme. La prédiction de la profondeur de piégeage des gaz représente un enjeu majeur pour la paléoclimatologie en particulier sur la séquence des changements relatifs de température et de concentration en gaz à effet de serre.

Un modèle thermo-mécanique de densification de la neige a été conçu et développé au LGGE en intégrant la formulation des processus mécaniques, des propriétés thermiques, et des critères de piégeage des gaz. Les performances de ce modèle peuvent être testées et améliorées grâce à des études de structure de névés actuels (densité, rapport porosité ouverte/fermée, ...). Pour les périodes plus anciennes, des mesures d'isotopes des gaz inertes ($\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$) dans l'air piégé dans les carottes de glace polaire permettent d'obtenir des informations directes sur les variations passées de la structure du névé (e.g. épaisseur de la zone diffusive). Les larges divergences observées en Antarctique entre les sorties de modèle de densification et les mesures isotopiques de gaz piégé dans la glace génèrent une grande incertitude sur les reconstructions climatiques passées et comprendre ce désaccord est un défi majeur de la paléoclimatologie actuelle.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons pris en compte les influences de la dépendance à la

température des énergies d'activation et des impuretés chimiques (poussières) sur la vitesse de densification. Cela a permis de concilier les données et le modèle. Les résultats du modèle modifié sont globalement cohérents avec les profils de densité mesurés pour des névés actuels et les données d'isotopes de gaz inertes pour les déglaciations (aussi appelées terminaisons). Nous avons également présenté de nouvelles mesures à haute résolution de $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ pour les terminaisons 2 (129-138 ka) et 3 (243-251 ka) des carottes antarctiques de Dôme C et Vostok. Nous avons montré que les différentes évolutions de $\delta^{15}N$ entre les différents sites et différentes déglaciations s'expliquaient largement par les différences de taux d'accumulation qui contrôlent la profondeur de transition neige - glace. Nous avons aussi montré que l'utilisation des isotopes de l'air était un complément important à l'utilisation des isotopes de l'eau pour contraindre la dynamique climatique locale en Antarctique de l'Est lors des déglaciations. Enfin, comme nous avons montré que les conditions locales de température et d'accumulation, généralement reconstruites par les teneurs isotopiques en Antarctique et la concentration de certaines espèces chimiques, sont des paramètres clefs pour la densification du névé, nous avons exploré comment composition isotopique de l'eau et composition chimique sont liées en Antarctique à la fois lors des déglaciations et à l'échelle journalière grâce à une mission de terrain que j'ai effectuée à la base Antarctique de Dumont d'Urville.

Regional variability of polar snow densification during large climatic transitions

The phasing between increases in temperature and greenhouse gas concentrations during large climatic variations in the past is classically estimated using analyses in polar ice cores, in the ice phase for the temperature and in the gas phase (trapped air bubbles) for the concentration of greenhouse gases. This phasing is still insufficiently constrained and solving this problem requires a better understanding of the mechanical process of snow to ice metamorphism near to the top of the ice sheet (i.e. the firn, about 100 m deep). In the absence of melting, the transformation of snow (a material with open porosity in contact with the atmosphere) into ice (a material containing isolated bubbles) occurs progressively as a response to temperature gradients near the surface, and the weight of overlying snow in deeper layers. Depending on temperature and precipitation conditions, this process occurs in a few decades to several millennia and a 100 meters depth range. It controls the age difference between the ice and the entrapped gases.

Predicting the gas trapping depth is a major issue in paleoclimatology, especially in order to understand the phasing between temperature changes and changes in greenhouse gas concentrations.

A thermo-mechanical model of snow densification has been developed at LGGE, it includes the main mechanical processes, the thermal properties of ice, and gas trapping criteria. The model performances can be tested and improved using experimental studies of modern firns (density, open/closed porosity ratio, etc). For firnification under ancient climates, measurements of isotopes of inert gases ($\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$) in the air trapped in ice cores provide direct informations about past variations of firn structure (e.g. diffusive zone thickness). Large differences between firn densification model outputs and gas isotopic data are obtained in Antarctica, and imply a large uncertainty on past climatic reconstructions. Understanding this discrepancy is a major issue in paleoclimatology.

As part of this thesis work, we took into account the effects of the temperature dependence of activation energies and impurities (dust) on the firn densification speed. It allowed to reconcile the model results with available data. The modified model results show an overall consistency with measured density profiles of present-day polar firns and isotopes of inert gases over deglaciations (also called terminations). We also analyze new high resolution measurements of $\delta^{15}N$ and $\delta^{40}Ar$ over Terminations 2 (129-138 ka) and 3 (243-251 ka) on the Dome C and Vostok ice cores. We have shown that the different evolutions of $\delta^{15}N$ between different sites and different deglaciations are largely explained by differences in accumulation rates that control the snow/ice transition depth. We also showed that the use of air isotopes was an important complement to the use of water isotopes to constrain local climatic dynamics in eastern Antarctica during deglaciations. In the course of this thesis, we showed that both the local temperature and accumulation conditions generally reconstructed from water isotopes records in Antarctica and the concentration of some chemical species are key parameters for the firn densification. In order to better understand these processes, we have explored how isotopic composition of water and chemical composition are linked in Antarctica during deglaciations but also on a daily scale thanks to a field mission that I carried out at the Antarctic base of Dumont d'Urville.

Introduction générale

Le climat actuel : le réchauffement climatique

A la fin du XX^{ème} siècle, plusieurs scientifiques ont tenté d'alerter l'opinion publique sur le réchauffement climatique observé dans leurs mesures, en vain. Nombreux étaient ceux qui ne croyaient pas au rôle de l'homme dans le dérèglement climatique et n'y voyaient qu'une variation naturelle du climat.

En 20 ans, les preuves d'un tel réchauffement se sont multipliées, pointant du doigt le mode de vie de l'homme moderne. L'utilisation des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz de schiste, etc.), les industries, la déforestation et l'agriculture intensive étant les principaux responsables. Aujourd'hui les scientifiques sont d'accord pour dire que depuis le début de l'ère industrielle nous sommes entrés dans une nouvelle époque géologique : l'Anthropocène.

"L'influence de l'homme sur le système climatique est clairement établie, et ce, sur la base de données concernant l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, le forçage radiatif positif, le réchauffement observé et la compréhension du système climatique."

5^{ème} rapport du GIEC, novembre 2014
extrait du résumé à l'intention des décideurs

Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) fait depuis de nombreuses années le point sur l'état du climat actuel, et surtout sur le réchauffement climatique en cours. Pour cela, le GIEC utilise les nombreuses revues scientifiques publiées à ce sujet, ainsi que les différents modèles de climat pour mettre à jour les observations de ce changement et les évolutions possibles du climat dans les prochaines décennies. Cependant, le système climatique

étant complexe, l'évolution future du climat reste incertaine. En effet, le climat résulte de multiples interactions entre l'atmosphère, les continents, les océans, la biosphère et la cryosphère (Figure 2).

Or, si l'existence d'un réchauffement du système climatique est sans équivoque (entre 0.6°C et 0.7°C entre 1981 et 2010 d'après le 5^{ème} rapport du GIEC), la compréhension et la quantification des forçages naturels (forçage orbital, gaz à effet de serre naturels, activité solaire, aérosols, etc.) et anthropiques (gaz à effet de serre d'origine anthropique, aérosols anthropiques, pratiques agricoles, déforestation, etc.) impactant le climat terrestre restent à améliorer. Afin de mieux comprendre l'impact des gaz à effet de serre (GES) sur le climat, il est utile de regarder dans le passé pour pouvoir documenter et quantifier l'interaction entre GES et température.

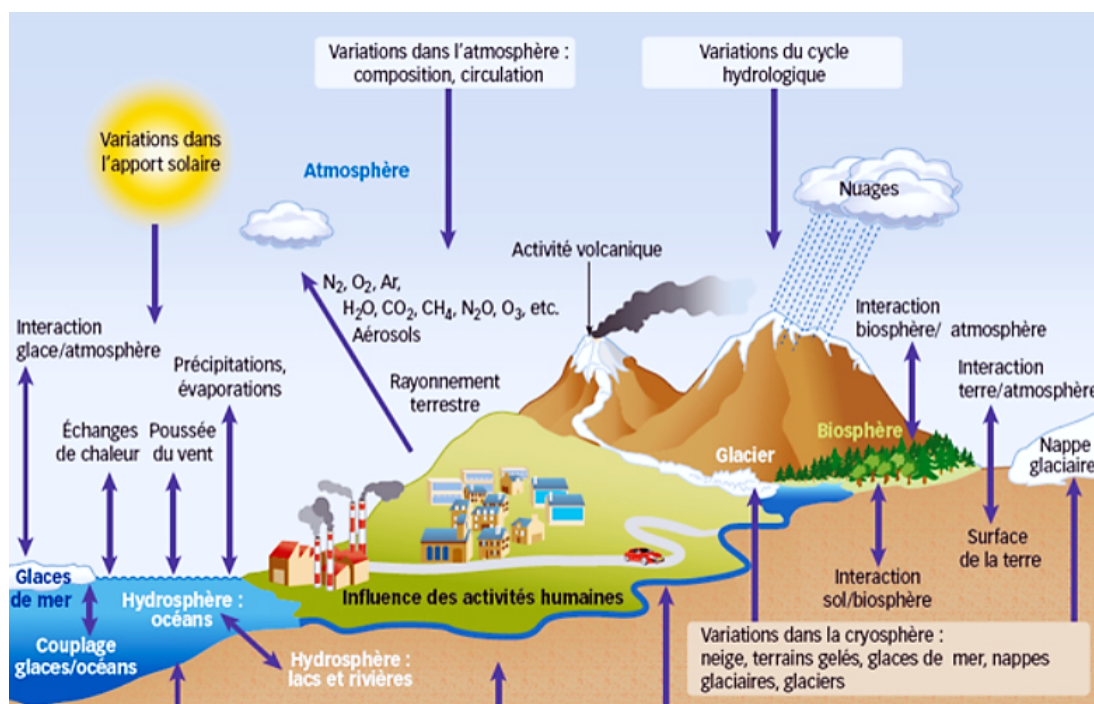


FIGURE 2 – Représentation des différentes interactions du système climatique global adapté par Vincent Landrin (4^{ème} rapport du GIEC).

Le système climatique et la modélisation

Nous savons que le moteur des variations climatiques à long terme au cours du Quaternaire (Ère géologique dans laquelle nous nous trouvons) est la distribution de l'ensoleillement en fonction de la latitude et des saisons qui est due aux variations de l'orbite de la terre autour du soleil, c'est ce qu'on appelle le forçage orbital. Cette distribution dépend essentiellement de trois paramètres : *l'excentricité* de l'orbite, qui détermine la distance entre la Terre et le Soleil, variant avec des cycles de 100000 à 400000 ans, *l'obliquité* ou inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport au plan de son orbite, oscillant par cycles de 40000 ans environ, et la position des saisons sur l'orbite de la Terre évoluant avec des périodes de 19000 à 23000 ans, à cause du phénomène de *précession* des équinoxes. De plus, les variations des teneurs atmosphériques GES (CH_4 , CO_2 , etc.) influencent la température globale. Il est important de souligner que le changement climatique en cours n'est pas lié aux variations orbitales mais bien aux variations des concentrations en GES. Les modèles de climat sont incapables de reproduire le réchauffement observé depuis plus de 50 ans sans inclure l'augmentation des concentrations de GES dans l'atmosphère.

Afin de prédire au mieux le climat des prochaines décennies, la modélisation est utilisée. Pour cela il faut connaître les forçages (éléments extérieurs au système climatique qui forcent son évolution) et rétroactions (éléments internes au système qui peuvent réagir aux forçages) entrant en jeu dans la régulation du climat terrestre. Les paramètres orbitaux ne posent pas de problème majeur puisqu'ils sont facilement calculables depuis de nombreuses années ([Laskar et al. \[2004\]](#)). En revanche, la modélisation du comportement de l'atmosphère, de l'océan, des surfaces continentales et de la cryosphère, avec leurs propres rétroactions mais également toutes les rétroactions se produisant entre ces quatre réservoirs est complexe. Une hiérarchie de modèles climatiques de différentes complexités, allant de modèles conceptuels à des modèles de circulation générale de l'atmosphère et de l'océan (ou GCMs pour General Coupled Models) est nécessaire pour mieux appréhender la relation « climat global-climat local ». De plus, ces modèles permettent de progresser aussi bien de manière qualitative que quantitative sur la compréhension des mécanismes qui régissent notre climat. Par exemple, les différentes réponses des paramètres d'entrée des modèles nous permettent de mieux contraindre les rétroactions des réservoirs entre eux. C'est d'ailleurs grâce aux différents modèles de climat que nous savons que

le changement climatique en cours ne peut pas être expliqué autrement que par l'augmentation des GES dans l'atmosphère. Cependant, pour savoir si un modèle de climat est juste et robuste, il faut pouvoir comparer les sorties de modèle à des données mesurées. Pour cela, nous utilisons les données paléoclimatiques issues de différentes archives, qui donnent des renseignements sur les climats passés à plus ou moins haute résolution, mais également à plus ou moins grande échelle. En effet, les carottes marines permettent de remonter à plusieurs millions d'années ; en revanche les enregistrements dans les spéléothèmes et les carottes de glace s'arrêtent à moins d'un million d'années. Les carottes de glace sont particulièrement intéressantes parce qu'elles contiennent dans une même archive, un enregistrement des paramètres orbitaux, des GES et du climat. Elles permettent donc de contraindre l'amplitude des rétroactions dans le système climatique.

Les climats passés

Depuis de nombreuses années, l'étude des climats passés au travers de diverses archives (carottes marines, lacustres, glaciaires, spéléothèmes) a permis aux scientifiques d'identifier les principaux rouages du système climatique. La conjugaison des paramètres orbitaux et des changements d'insolation engendre l'alternance entre périodes froides que l'on appelle **périodes glaciaires**, et périodes chaudes que l'on appelle **périodes interglaciaires** (Figure 3). Les changements climatiques qu'a connus la Terre au cours des derniers millions d'années étaient naturels. En revanche, le réchauffement climatique observé depuis les 50 dernières années est en partie causé par l'homme et vient perturber le cycle naturel du climat. Les quantités importantes de gaz à effet de serre rejetées dans l'atmosphère depuis le milieu du XX^{eme} siècle dépassent les concentrations naturelles enregistrées pendant le dernier million d'années.

"On détecte l'influence des activités humaines dans le réchauffement de l'atmosphère et de l'océan, dans les changements du cycle global de l'eau, dans le recul des neiges et des glaces, dans l'élévation du niveau moyen mondial des mers et dans la modification de certains extrêmes climatiques."

5^{eme} rapport du GIEC, novembre 2014
extrait du résumé à l'intention des décideurs

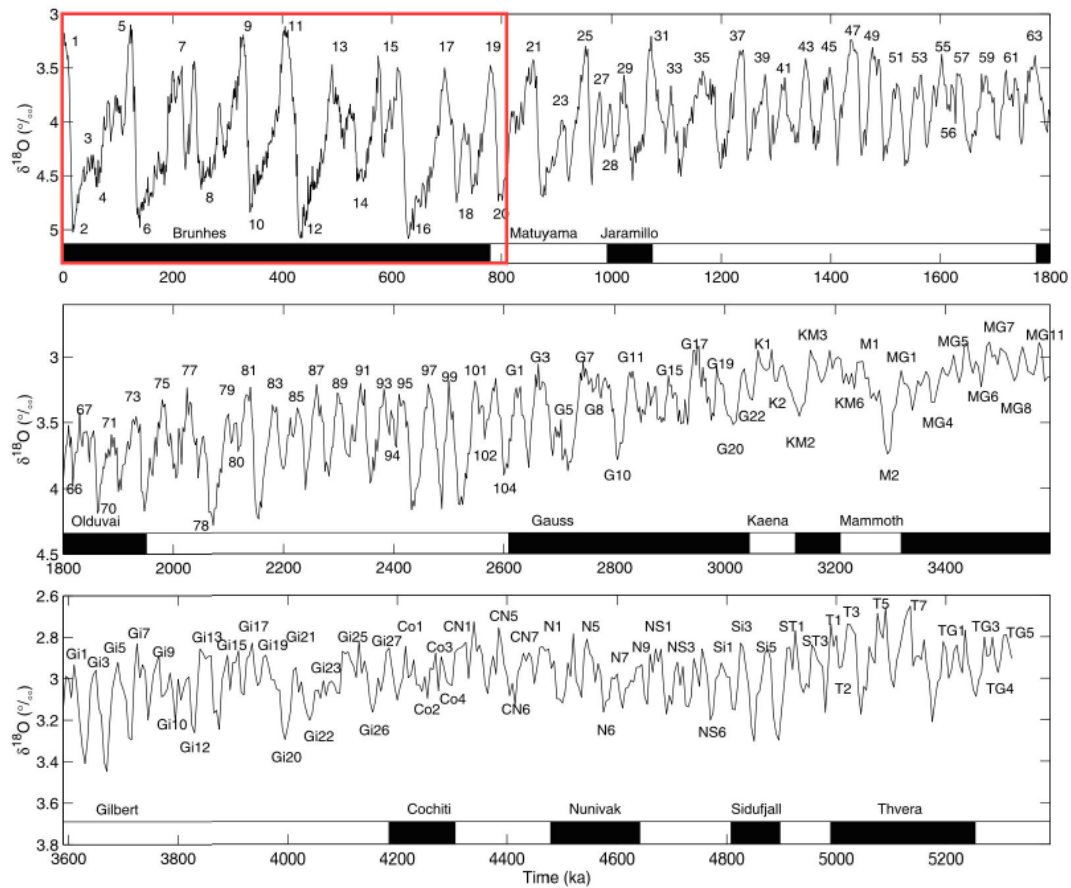


FIGURE 3 – Variations climatiques enregistrées par les carottes marines au cours des derniers 5 millions d'années (1 ka = 1 000 ans). Les numéros correspondent aux "Marine Isotope Stages" (MIS) : les nombres impairs sont associés aux périodes chaudes, les nombres pairs aux périodes froides. Les périodes indiquées en bas des courbes par les bandes noires et blanches indiquent les changements de polarité magnétique. Le rectangle rouge met en évidence la période de temps couverte par les carottes de glace. Courbe composite du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques LR04, extrait de [Lisiecki and Raymo \[2005\]](#).

L'étude des paléoclimats peut se faire à partir de nombreuses archives climatiques. Les sédiments à la surface de la planète contiennent des archives uniques de la variabilité du climat et de l'environnement. Les enregistrements continentaux comme les pollens, les carottes lacustres ou encore les spéléothèmes (stalagmites) apportent des informations sur l'évolution de la température, du cycle hydrologique et de la végétation. Les enregistrements marins (carottes marines) procurent une description de l'évolution de la température océanique de surface et en profondeur, mais également de la salinité, de la circulation océanique et du volume des glaces continentales. De toutes ces archives, les carottes de glace sont les seules à donner accès

aux GES de façon directe et leur résolution est très bonne (au Groenland et en Antarctique). Cette archive est unique car elle est la seule à renfermer des échantillons d'air passés, l'air des anciennes atmosphère. Actuellement les carottes de glace permettent d'étudier le climat des 800000 dernières années (Figure 3, cadre rouge).

L'archive glaciaire

Les régions polaires sont très importantes pour le système climatique. En effet, la fonte des glaces présentes sur les continents du Groenland et de l'Antarctique peut entraîner une élévation importante du niveau marin, mais également un ralentissement de la circulation océanique générale. S'ensuit une diminution de l'albédo (pouvoir réfléchissant d'une surface) provoquée par la diminution des surfaces enneigées, créant une rétroaction positive au réchauffement.

La neige qui tombe et qui s'accumule aux pôles va piéger progressivement des bulles d'air en se transformant en glace. De multiples analyses peuvent être effectuées sur une carotte de glace, sur la glace elle-même mais aussi sur les bulles d'air qui y sont piégées (Figure 4). Cependant avant de pouvoir utiliser toutes les informations mémorisées dans la glace et dans les bulles d'air qu'elle renferme, il faut dater les carottes de glace.

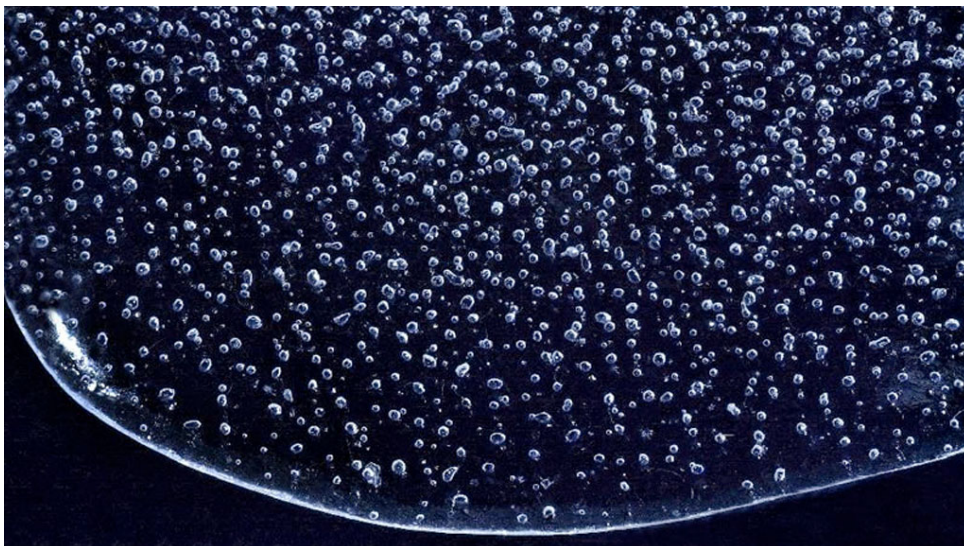


FIGURE 4 – Bulles d'air piégées dans une carotte de glace (Eric Wolff, BAS, EPICA).

La datation des carottes de glace : processus de densification

Les carottes de glace enregistrent des informations dans la glace elle-même et dans l'air piégé dans la glace. Or l'air est piégé à une centaine de mètres de profondeur sous la surface de la calotte glaciaire, au moment où la neige se transforme en glace sous l'effet de son propre poids. Par conséquent, l'air piégé est plus jeune que la glace qui l'entoure, il est donc nécessaire d'avoir une datation pour la phase glace et une datation pour la phase gaz. Chaque phase enregistre des informations différentes, la phase glace renferme les isotopes de l'eau issus des précipitations et de nombreux aérosols, tandis que la phase gaz contient les composants de l'air comme par exemple les GES et les isotopes de l'azote. Comme le gaz est piégé plusieurs dizaines de mètres sous la surface, quand la neige est complètement transformée en glace, il est essentiel de comprendre la densification de la neige pour dater au mieux les carottes. Une bonne estimation de la différence entre âge du gaz et âge de la glace est fondamentale pour quantifier précisément la relation de phase entre les variations de température et les variations de gaz à effet de serre au cours des déglaciations ([Paillard \[2015\]](#)).

En l'absence de fusion, la transformation de la neige (matériau à porosité ouverte en contact avec l'atmosphère) en glace (matériau contenant des bulles d'air isolées) s'effectue progressivement sous l'action des gradients de température près de la surface, puis sous l'action de la charge (poids de la neige située au-dessus, Figure 5). Selon les conditions de température et de précipitation, ce processus peut prendre quelques décennies à plusieurs millénaires et s'étend sur une centaine de mètres de profondeur. Cette profondeur correspond à la taille du névé (en mètres), il s'agit de la partie poreuse en surface de la calotte de glace. Une fois la profondeur de piégeage des gaz atteinte (LID : lock-in depth ; Figure 5), les bulles d'air sont complètement isolées de l'air extérieur.

Ce phénomène contrôle la différence d'âge entre la glace et les gaz qu'elle renferme et de ce fait, la phase gaz sera toujours plus jeune que la phase glace à une même profondeur. On définit alors Δdepth comme la différence de profondeur entre la glace et les bulles d'air de même âge. Quant à la différence d'âge entre la glace et l'air d'une même profondeur, il s'agit de $\Delta\text{âge}$. Or ce $\Delta\text{âge}$ est variable d'un site à un autre, donc d'une carotte de glace à une autre, selon les conditions climatiques propres au site. De ce fait, pour les sites groenlandais ayant des taux

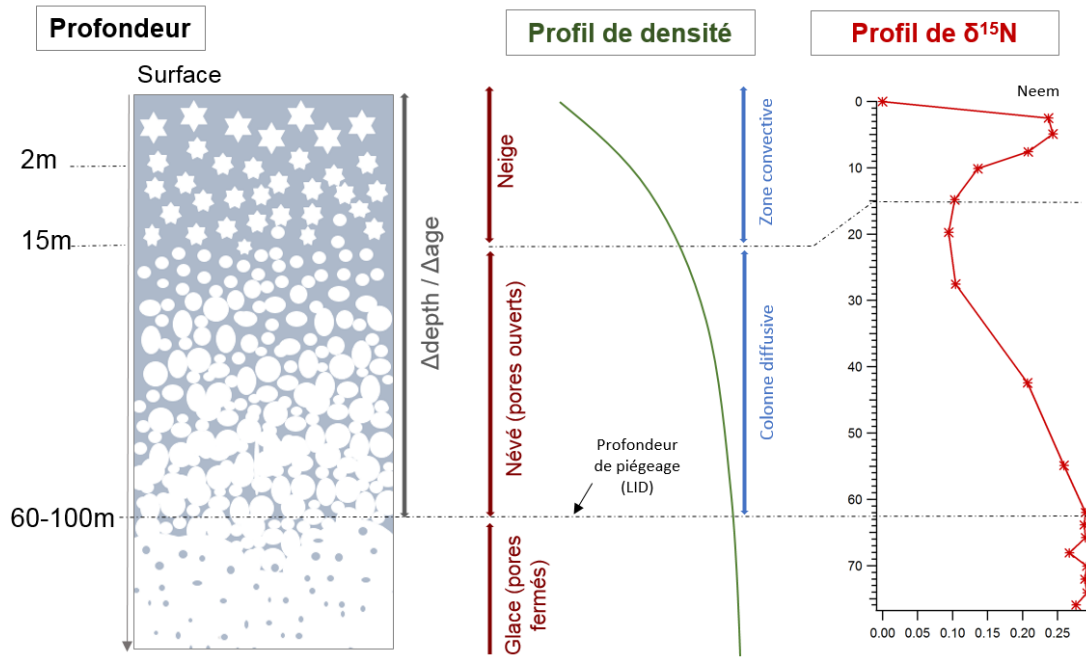


FIGURE 5 – Schéma représentant le processus de densification de la neige polaire avec les profils de densité et de $\delta^{15}N$ associés.

d'accumulation importants et des températures relativement clémentes, le Δ âge n'excède pas 1000 ans car une accumulation importante construit un névé plus rapidement qu'une faible accumulation. En revanche, pour certains sites antarctiques, principalement sur le plateau Est Antarctique où les taux d'accumulation sont très faibles et les températures très basses, le Δ âge peut atteindre 7000 ans en période glaciaire. L'évolution de Δ âge le long des forages profonds est estimée à l'aide de modèles de densification du névé forcés par les paramètres de surface qui sont la température et l'accumulation (e.g. [Arnaud et al. \[2000\]](#) ; [Goujon et al. \[2003\]](#)). L'incertitude sur Δ âge était estimée à 20% au début de ma thèse ([Landais et al. \[2006\]](#) ; [Parrenin et al. \[2012\]](#)). Les incertitudes sur Δ âge sont liées en partie aux incertitudes sur les sorties du modèle de densification.

Les mesures de $\delta^{15}N$ de l'air piégé dans la glace donnent une information sur l'évolution de la LID dans le passé. Or, de larges différences ont été observées entre les estimations de la LID via les modèles de densification et les estimations de la LID via les mesures de $\delta^{15}N$, en particulier en Antarctique de l'Est pendant les périodes glaciaires. Pour réduire l'erreur sur les datations gaz/glace, notre connaissance sur la structure des névés glaciaires en Antarctique doit être améliorée afin d'intégrer dans les modèles estimant l'évolution Δ âge une représentation plus réaliste

de la structure du névé en période glaciaire (e.g. [Arnaud et al. \[2000\]](#); [Goujon et al. \[2003\]](#)). Enfin une estimation correcte des paramètres de forçage (température et accumulation) nous permettra également de réduire l'incertitude sur le Δ âge. En effet, au cours d'une déglaciation, les augmentations de la température et de l'accumulation vont jouer sur la LID en opposition, si la température fait diminuer la profondeur de fermeture des pores, à l'inverse l'accumulation la fait augmenter. Récemment, [Hörhold et al. \[2012\]](#) ont observé une forte corrélation entre teneurs en calcium du névé et variabilité de sa densité. Cela a conduit [Freitag et al. \[2013\]](#) à proposer une paramétrisation simple de l'effet des poussières sur la vitesse de densification.

Les informations piégées dans les carottes de glace

Une fois les phase gaz et glace datées, nous pouvons utiliser les différentes mesures effectuées sur les carottes de glace. Tout d'abord l'analyse des isotopes de l'eau présents dans la glace (δD et $\delta^{18}O$) nous permet de remonter aux variations de la température locale ([Jouzel \[2007\]](#)). En effet, ils sont dépendants au premier ordre de la température de condensation ([Vimeux \[1999\]](#); [Stenni et al. \[2001\]](#)). Ils nous permettent également de reconstruire les taux d'accumulation passés en se basant sur un lien exponentiel entre accumulation et température (relation de Clausius Clapeyron; [Watanabe et al. \[2003\]](#); [Salamatin et al. \[2004\]](#); [Parrenin et al. \[2007a\]](#); [Bazin et al. \[2013\]](#)). Puis, les aérosols (comptage et mesures chimiques du Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , ...) nous renseignent sur l'origine des masses d'air, l'intensité de la circulation atmosphérique, le calendrier des éruptions volcaniques et l'état des régions sources (feux de forêts, aridité continentale; [Wolff et al. \[2006\]](#); [Lambert et al. \[2008\]](#)). Enfin, les bulles d'air piégées dans la glace nous permettent de mesurer directement les concentrations de nombreux gaz, comme par exemple les GES (CH_4 , CO_2) qui sont étroitement liés aux variations de la température ([Petit et al. \[1999\]](#); [Loulergue et al. \[2008\]](#)). Les variations du $\delta^{18}O$ atmosphérique ($\delta^{18}O$ de O_2) sont quant elles associées à la productivité de la biosphère et au cycle hydrologique des basses latitudes.

Pour finir, la mesure du $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ nous renseigne sur la profondeur de fermeture des bulles d'air et donc sur la taille des névés passés. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des isotopes de l'air ($\delta^{15}N$, $\delta^{40}Ar$) dans le but de mieux comprendre l'évolution de la profondeur de piégeage dans les transitions glaciaires-interglaciaires en Antarctique de l'Est, et de mieux contraindre l'évolution de la température

et de l'accumulation lors de ces transitions, ou lors d'évènements plus abrupts. En effet, le $\delta^{15}N$ nous donne aussi des informations sur la température passée dans la phase gaz à différentes échelles de temps (millénaire à orbitale ; Severinghaus and Brook [1999] ; Landais et al. [2013] ; Guillevic et al. [2014] ; Orsi et al. [2015]).

Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse est basé sur des mesures et sur la modélisation du traceur $\delta^{15}N$ de l'air piégé dans la glace avec deux grands axes : (1) amélioration des estimations de $\Delta\hat{a}ge$, (2) utilisation de $\delta^{15}N$ de l'air piégé dans la glace en Antarctique pour des reconstructions paléoclimatiques.

Afin d'utiliser correctement les profils des isotopes de l'air pour les interprétations paléoclimatiques, il est essentiel de faire le lien avec les traceurs classiques que sont les isotopes de l'eau pour les reconstructions de température. Ce travail de thèse s'est déroulé selon deux grands axes :

- le premier est l'*amélioration de la datation des carottes de glace ($\Delta\hat{a}ge$)* grâce à un *travail sur le modèle de densification du LGGE*. En effet, au début de ma thèse, et ce malgré de nombreux travaux sur une période de 40 ans, nous n'arrivions pas à comprendre pourquoi le $\delta^{15}N$ simulé en Antarctique par différents modèles, était opposé au $\delta^{15}N$ mesuré dans les carottes de glace, alors que simulations et données étaient en accord pour les sites groenlandais et certains sites antarctiques (ceux dont les températures sont plus chaudes). Notre interprétation des variations de $\delta^{15}N$ était-elle fautive ? Était-ce une mauvaise ou insuffisante compréhension du processus de densification ?

- le deuxième axe vise à *mieux comprendre l'enregistrement des traceurs isotopiques, isotopes de l'eau ($\delta^{18}O$, δD) et isotopes de l'air ($\delta^{15}N$) en Antarctique pour des reconstructions climatiques*. Quel est le lien entre les isotopes de l'eau et la température ? Et peut-on utiliser le lien isotopes de l'air/température comme alternative ?

En effet, depuis les années 1950-1960 (Dansgaard [1953]), les isotopes de l'eau sont utilisés comme traceur de la température et de l'accumulation passées. Néanmoins, des doutes per-

sistent quant à leurs interprétations quantitatives. Nous avons donc étudié une alternative possible à l'utilisation des isotopes de l'eau. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à des périodes de temps relativement longues, de l'ordre des variations orbitales du climat mais également à des variations plus rapides du climat, comme des événements millénaires.

Pour atteindre les deux objectifs que nous nous étions fixés, nous avons suivi la méthodologie suivante :

- 1- Révision du modèle de densification afin d'améliorer les simulations de $\delta^{15}N$ pour les sites antarctiques.
- 2- Étude des forçages du modèle de densification (accumulation, température, concentration en poussières)
- 3- Nouvelles mesures en $\delta^{15}N$ pour l'étude orbitale (Dôme C) et millénaire (Talos Dôme) du climat, mais également pour comparaison avec le modèle de densification.
- 4- Étude du lien entre les isotopes de l'eau, la température et les concentration en poussières (mesures sur le terrain).

Organisation du manuscrit

Le manuscrit qui suit compte 5 chapitres et est organisé de la façon suivante :

Chapitre 1, il regroupe les méthodes utilisées au cours de cette thèse. Il présente les traceurs isotopiques mesurés dans les carottes de glace et utilisés au cours de cette thèse. Il présente également les différents types d'aérosols ainsi que leurs rôles sur le climat et la densification. Puis, le protocole expérimental pour l'extraction de l'air piégé dans la glace et les différentes corrections appliquées suite aux mesures faites à l'aide du spectromètre de masse sont expliqués. Pour finir, le processus de densification tel qu'il est décrit dans les modèles de densification est présenté ainsi que le modèle du LGGE sur lequel j'ai travaillé au cours de mon doctorat.

Chapitre 2, il introduit les effets relatifs à la température et à l'accumulation quantifiés dans une inter-comparaison récente de modèles de densification ([Lundin et al. \[2017\]](#)). Il présente ensuite la nouvelle version du modèle du LGGE réalisée dans le cadre de ce travail de thèse.

Les résultats du modèle sont comparés aux mesures des isotopes de l'air pour la dernière déglaciation pour plusieurs sites groenlandais et antarctiques (Bréant et al. [2017]).

Chapitre 3, il présente l'étude atmosphérique que j'ai réalisée pendant l'été 2016-2017 en Antarctique. Cette étude visait à mieux comprendre les processus associés aux isotopes de l'eau qui sont largement utilisés comme traceurs "classiques" dans le cadre de cette thèse. Les protocoles des différentes mesures réalisées pendant l'été 2016-2017 à la station française de Dumont d'Urville y sont détaillés. Les résultats de cette mission terrain sont ensuite présentés et interprétés. Il s'agit de comprendre le lien entre les isotopes de l'eau (δD et $\delta^{18}O$) et les aérosols car ces deux traceurs semblent liés dans les enregistrements paléoclimatiques.

Chapitre 4, il présente l'étude de la variabilité orbitale et millénaire des isotopes de l'air en Antarctique de l'Est. Les changements climatiques majeurs impactant l'Antarctique de l'Est sont présentés en premier, puis les différentes mesures d'isotopes de l'air réalisées. Dans ce chapitre, les paramètres influençant les isotopes de l'air pendant les déglaciations sont mieux décrits. Nous utilisons ensuite les résultats pour mieux contraindre la séquence de la Terminaison 3. Pour finir, de nouvelles données d'isotopes de l'air couvrant des événements climatiques millénaires dans la carotte de Talos Dôme sont présentées brièvement.

Chapitre 5, le dernier chapitre de cette thèse n'est pas un chapitre "scientifique", mais il correspond plutôt à un bilan de ces trois années de thèse. Les principales "activités" qui rythment une thèse y sont présentées : les articles, les conférences, les missions, les interventions et pour finir, la rédaction du manuscrit. J'y présente également mon ressenti et le déroulement des différentes étapes nécessaires à l'aboutissement de ce travail. Le but étant de faire le point sur ces trois années de ma vie, mais également de montrer aux futurs doctorants ce qui les attend.

Chapitre 1

Approches expérimentales et théoriques du piégeage des gaz dans la glace polaire

Les glaces polaires constituent des archives uniques de l'environnement passé, les bulles d'air piégées dans la glace nous permettent d'accéder directement aux atmosphères passées. Cette archive unique nous renseigne sur l'évolution des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , ...) pour les derniers 800000 ans. L'étude des éléments piégés dans les carottes de glace nous permet de préciser la relation entre gaz à effet de serre et climat ainsi que d'évaluer les interactions climatiques avec les cycles bio-géochimiques. Pour comprendre les relations de phase entre signaux enregistrés dans la glace, comme les isotopes de l'eau, et dans les bulles, comme les isotopes de l'air, il nous faut comprendre les variations passées de l'épaisseur du névé. L'exploitation des données issues de carottes de glace nécessite l'établissement de deux datations : une datation pour la glace et une datation pour les gaz qu'elle renferme. En effet, l'air étant libre dans la colonne de neige jusqu'à son emprisonnement plusieurs dizaines de mètres sous la surface ($\Delta depth$), la glace est toujours plus jeune que les gaz pour une même profondeur, c'est le $\Delta \text{âge} / \Delta depth$. La connaissance de ce $\Delta \text{âge}$ pour toutes les carottes étudiées est primordiale pour l'exploitation des données issues de l'archive glaciaire, et pour la compréhension du système climatique global. Afin d'améliorer l'évaluation du $\Delta \text{âge}$, j'ai utilisé des contraintes expérimentales ($\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$) et un modèle physique de densification de la neige. Les études antérieures ont montré que les principaux facteurs influençant l'épaisseur des névés étaient la température et le taux d'accumulation. Les poussières présentes dans la glace sont aussi désignées comme ayant un impact non négligeable sur la densification de la neige ([Hörhold et al. \[2012\]](#); [Freitag](#)

et al. [2013]), néanmoins elles ne sont pas encore prises en compte dans tous les modèles de densification (Goujon et al. [2003]; Zwally and Li [2002]; Li and Zwally [2004]; Arthern et al. [2010]; Ligtenberg et al. [2011]).

Dans un premier temps j'exposerai le contexte scientifique de mon travail, les informations fournies par les isotopes de l'eau, de l'air et les aérosols présents dans les carottes de glace. Dans un deuxième temps j'aborderai les méthodes analytiques nécessaires pour l'extraction des informations mémorisées par l'archive glaciaire. Pour finir, je présenterais le processus de densification tel qu'il est décrit dans les modèles et je présenterais plus en détail le modèle de densification du LGGE utilisé pour cette thèse.

1.1 Les traceurs isotopiques du climat dans les archives glaciaires

Les éléments chimiques peuvent exister dans la nature sous plusieurs formes : les isotopes. Ceux-ci ne diffèrent que par leur nombre de neutrons et donc par leur masse atomique. Les isotopes stables sont pourvus d'un noyau de structure stable, qui ne subit aucune modification au cours du temps en l'absence d'apport d'énergie extérieure. Dans ce manuscrit nous parlerons des isotopes stables des éléments oxygène, hydrogène, azote et argon. Les abondances isotopiques peuvent être exprimées comme la quantité d'une certaine espèce isotopique par rapport au nombre total d'atomes d'un élément donné. Les abondances pour les éléments étudiés sont les suivantes :

^{16}O : 99,76 % ; ^{17}O : 0.004 % ; ^{18}O : 0.2 %
 ^1H : 99.9844 % ; $^2\text{H} = \text{D}$: 0.0156 %
 ^{14}N : 99.64 % ; ^{15}N : 0.36 %
 ^{40}Ar : 99.6 % ; ^{38}Ar : 0.063 % ; ^{36}Ar : 0.337 %

L'inégalité des masses entraîne l'existence de différences dans certaines propriétés physico-chimiques des isotopes (volume molaire, température de fusion, vitesse de réaction, ...). Ces

différences de propriétés sont à l'origine de différences de comportement et de répartition géographique des isotopes. Par exemple, au cours d'une réaction (ou d'un changement de phase) faisant intervenir un mélange d'isotopes d'un même élément la réaction a lieu préférentiellement avec un type d'isotope, il en résulte un fractionnement isotopique. Celui-ci est dû au fait que les propriétés thermodynamiques des molécules dépendent de la masse des atomes qui les composent. Le fractionnement isotopique peut être associé à une réaction à l'équilibre qui est la résultante de deux réactions unidirectionnelles jouant en sens inverse : le fractionnement est alors dit à l'équilibre. Il peut aussi être associé à un processus unidirectionnel irréversible, on parle alors de fractionnement isotopique cinétique.

La composition isotopique d'un élément correspond au rapport entre un isotope lourd et un isotope léger (R_{ech}) de cet échantillon par rapport à un standard (R_{std}). Elle s'exprime en delta, $\delta = ((R_{ech}/R_{std}) - 1) \times 1000$, son unité est le ‰.

1.1.1 Composition isotopique de l'air piégé dans la glace

Les isotopes de l'air piégés dans les bulles d'air des glaces polaires ont conservé des renseignements importants sur les climats passés. L'étude de l'azote permet, par exemple, de mieux contraindre la structure des névés polaires et de quantifier les changements de température abrupts (e.g. Landais et al. [2006]; Severinghaus et al. [1998]). En effet, l'azote et l'argon ayant des compositions isotopiques constantes dans l'atmosphère au cours des derniers cycles climatiques, le fractionnement va uniquement être le résultat de processus physiques se produisant avant ou pendant le piégeage de l'air par la glace à une centaine de mètres de profondeur. La composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}O_{atm}$), quant à elle représente un marqueur de l'évolution des biosphères marine et continentale ainsi que du cycle hydrologique (e.g. Bender et al. [1994]).

Pour mes travaux, nous avons essentiellement utilisé les isotopes de l'air afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes physiques et climatiques impactant la structure des névés polaires. Nous nous sommes intéressés au névé, qui constitue la partie poreuse de la calotte de glace (de 2 m à 50-120 m de profondeur selon le site étudié). Elle correspond à la zone où, par métamorphisme, la neige va progressivement se transformer en glace. Ce processus se traduit par l'augmentation de la densité, passant d'une densité d'environ 0.35 kg/m^3 pour la neige

proche de la surface, à une densité relative à celle de la glace pure d'environ 0.9 au niveau de la profondeur de fermeture des pores. L'étude du transport des gaz et les mesures de la composition isotopique des gaz permanents ont permis de décrire la structure verticale du névé (Sowers et al. [1989]; Sowers and Bender [1992]).

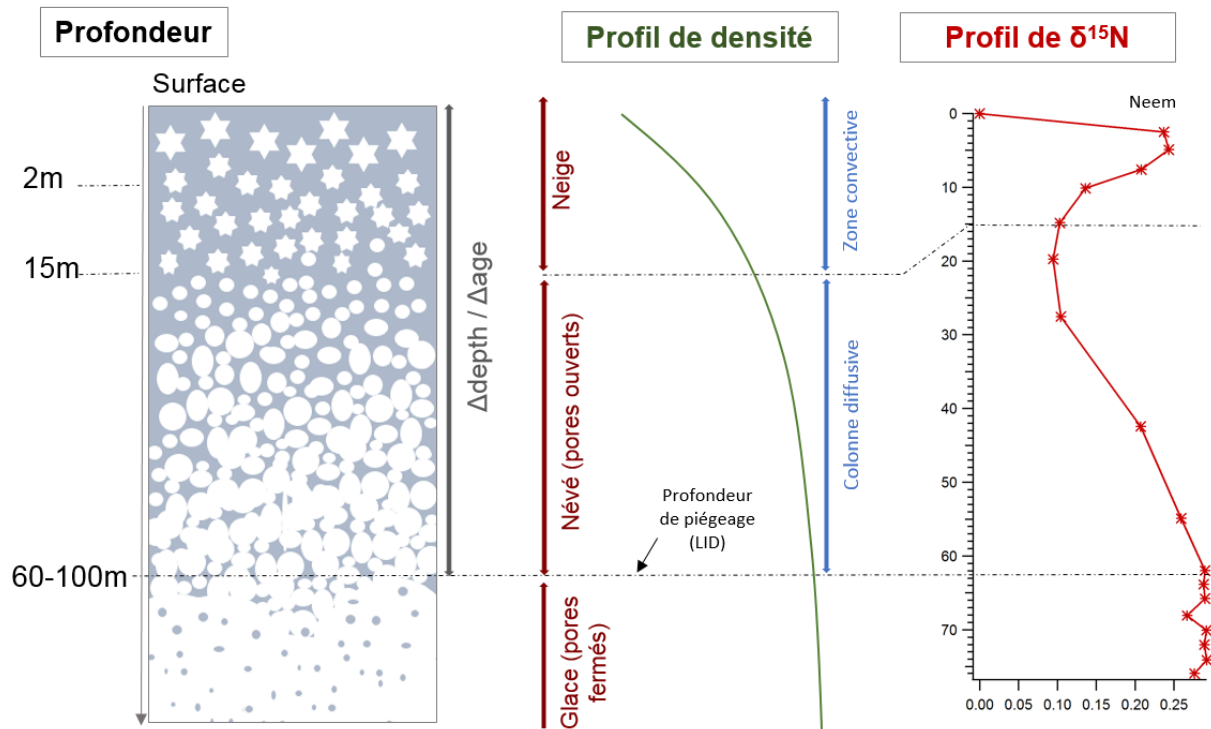


FIGURE 1.1 – Schéma explicatif et simplifié de la structure du névé (modifié de Bréant et al. [2017])

Dans la zone convective, qui est située en dessous de la surface, l'air est mélangé à l'air atmosphérique par convection. En effet, la zone est soumise à l'effet du vent ainsi qu'à celui des gradients de température et de pression. L'épaisseur de la zone convective dépend des conditions de surface. Pour les sites à fort taux d'accumulation, par exemple ceux du Groenland, l'épaisseur de la zone convective est faible, entre 2 et 3 m pour NorthGRIP (NGRIP) et *Neem* (Landais et al. [2006]; Guillevic et al. [2013]). En Antarctique, l'épaisseur varie considérablement d'un site à l'autre, on passe d'environ 13 m pour *Vostok* à environ 2 m pour *Dôme C* et plus de 23 m pour le site de *Megadunes* (Bender et al. [1994]; Landais et al. [2006]; Severinghaus et al. [2010]).

Dans la zone diffusive, le transport de l'air se fait par diffusion moléculaire. L'air n'est plus soumis aux phénomènes de surface. Cette zone peut représenter jusqu'à 90% du névé. En raison

d'un régime diffusif lent l'air est affecté par deux types de fractionnements, le fractionnement gravitationnel et le fractionnement thermique. L'extrémité inférieure de la zone diffusive correspond à la profondeur de piégeage de l'air appelée « Lock-In-Depth » (LID). C'est à partir de cette profondeur que les teneurs d'azote se stabilisent, en effet les gaz ne sont plus affectés par des fractionnements isotopiques en raison de l'absence de mouvement vertical (Schwander et al. [1993]). L'air piégé dans la glace sous forme de bulles est complètement isolé de l'air en surface. Les modèles de densification du névé calculent la différence entre l'âge de l'air et l'âge de la glace ($\Delta\hat{a}$) à partir de la LID. Ainsi pour dater convenablement la phase gaz dans les carottes de glace, une bonne connaissance de ces deux paramètres ($\Delta\hat{a}$ et LID) est requise. Les modèles de densification du névé calculent une estimation des variations passées de ces deux paramètres (Section 1.4 et Chapitre 2).

Le fractionnement isotopique des molécules et atomes de N_2 , O_2 et Ar a deux origines : gravitationnel et thermique.

Le fractionnement isotopique d'origine gravitationnelle correspond à la différence d'attraction gravitationnelle pour les différentes masses présentes dans l'air du névé. Sous l'effet de la gravitation terrestre, la diffusion moléculaire entraîne un enrichissement des molécules les plus lourdes à la base de la colonne diffusive. Ainsi la base du névé est enrichie en isotopes lourds par rapport aux isotopes légers pour un même gaz (e.g. le ^{15}N par rapport au ^{14}N ou le ^{40}Ar par rapport au ^{36}Ar ; Sowers et al. [1989]; Craig et al. [1988]). L'enrichissement isotopique dépend de l'épaisseur de la zone diffusive (z en mètres). L'équation barométrique suivante permet d'exprimer ce fractionnement (Sowers and Bender [1992]) :

$$\delta_{grav}(z) = \left(e^{\left(\frac{\Delta mgz}{RT} \right)} - 1 \right) \times 1000 \approx \left(\frac{gz}{RT} \right) \Delta m \times 1000 \quad (1.1)$$

avec g , l'accélération de pesanteur (9.81 m.s^{-2}), R , la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température moyenne dans le névé (K) et Δm (kg.mol^{-1}) la différence de masse entre les deux isotopes mesurés. Pour différents rapports isotopiques dans un même névé, le fractionnement gravitationnel (par exemple $\delta^{15}N_{grav}$ dans le cas de l'azote) est uniquement dépendant de

la différence de masse (Δm) entre les deux isotopes, ainsi :

$$\delta^{15}N_{grav} = \frac{\delta^{40}Ar_{grav}}{4} = \frac{\delta^{18}O_{grav}}{2} \quad (1.2)$$

Le fractionnement isotopique d'origine thermique est induit par un gradient de température au sein du névé. Les molécules contenant les isotopes lourds vont alors se concentrer préférentiellement vers la région froide du névé, conduisant à un fractionnement. La répartition isotopique au sein du névé est donc fonction de la diffusion moléculaire, de la force de gravité et de celle induite par le gradient de température. Si on considère une situation à l'équilibre, on obtient une expression simplifiée du fractionnement thermique :

$$\delta_{therm} = \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \times 1000 = \alpha_t \times \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right) \times 1000 \quad (1.3)$$

où R et R_0 les rapports isotopiques associés aux températures T et T_0 , ΔT la différence de température entre le sommet et la base du névé et α_t le facteur de diffusion thermique ($\%o. K^{-1}$; [Grachev and Severinghaus \[2003\]](#)).

Lors d'un réchauffement climatique abrupt, un gradient de température se forme dans tout le névé provoquant la migration des espèces les plus lourdes telles que ^{15}N et ^{40}Ar vers le bas, dans les couches les plus froides du névé. Comme les gaz diffusent dix fois plus vite que la chaleur dans le névé ([Paterson \[1969\]](#)), le gaz fractionné thermiquement va pénétrer dans la LID et être piégé bien avant que la colonne de névé ne s'équilibre avec la température de surface.

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

$$\delta^{15}N = \delta^{15}N_{therm} + \delta^{15}N_{grav} \quad (1.4)$$

$$\delta^{40}Ar = \delta^{40}Ar_{therm} + \delta^{40}Ar_{grav} \quad (1.5)$$

D'après l'équation (1.2), l'équation (1.5) s'écrit aussi :

$$\delta^{40}Ar = \delta^{40}Ar_{therm} + (4 \times \delta^{15}N_{grav}) \quad (1.6)$$

Pendant les périodes où le climat est constant, l'équation (1.5) peut également s'écrire :

$$\delta^{40}Ar = 4 \times \delta^{15}N_{grav} \quad (1.7)$$

$\delta^{40}Ar$ peut alors être utilisé au même titre que $\delta^{15}N$ pour l'étude des variations d'épaisseur de la zone diffusive (Caillon et al. [2001]).

Le changement de température enregistré pendant les variations abruptes du climat se traduit par le terme $\delta^{15}N_{excess}$, défini par :

$$\delta^{15}N_{excess} = \delta^{15}N - \left(\frac{\delta^{40}Ar}{4}\right) \quad (1.8)$$

Severinghaus et al. [1998] et Severinghaus and Brook [1999] ont été les pionniers dans l'utilisation du couple $\delta^{15}N/\delta^{40}Ar$ pour isoler le signal thermique du signal gravitationnel de ce proxy. Cependant le fractionnement au close-off et le dégazage de la croûte terrestre peuvent entraîner une déviation par rapport à l'équation 1.8.

1.1.2 Les isotopes stables de l'eau

Dans cette section, nous définissons la composition isotopique de l'eau, et présentons les principales propriétés de sa distribution spatiale actuelle dans la précipitation. Ceci nous permet d'introduire les principaux processus contrôlant la composition isotopique de l'eau à l'échelle globale.

La molécule d'eau est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Elle existe sous plusieurs formes, nous en présentons principalement trois dans ce manuscrit : $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$ et HDO . Les rapports isotopiques sont exprimés par rapport au V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), qui a remplacé le standard SMOW initial, il a une composition très proche de celle du SMOW. Les valeurs du SMOW (Craig [1961]) sont les teneurs isotopiques moyennes actuelles de l'océan mondial :

$$D/H_{SMOW} = 155.76 \text{ ppm} \quad (\text{Hagemann et al. [1970]})$$

$$^{18}O/^{16}O_{SMOW} = 2005.20 \text{ ppm} \quad (\text{Baertschi [1976]})$$

Au cours du cycle de l'eau, des épisodes successifs de précipitations vont entraîner une diminution des teneurs isotopiques des précipitations des basses vers les hautes latitudes sous l'effet d'un refroidissement progressif (Figure 1.2).

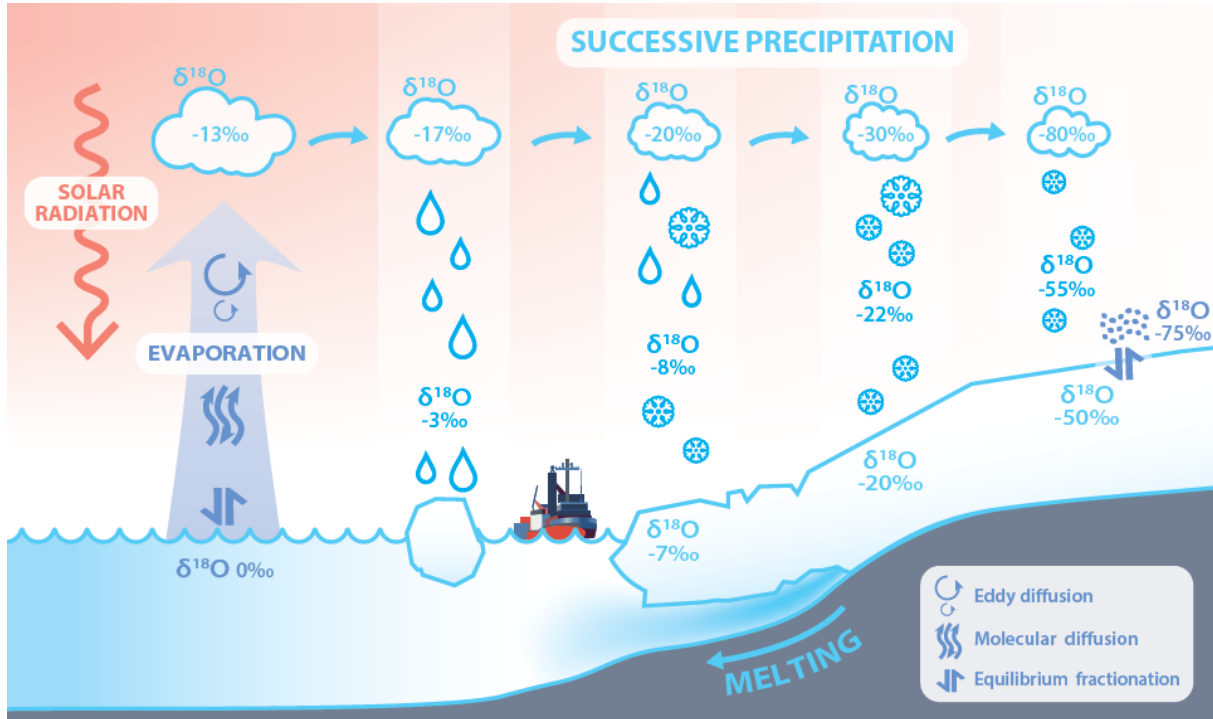


FIGURE 1.2 – Schéma du fractionnement isotopique associé à chaque étape du cycle de l'eau jusqu'aux zones polaires (Casado [2016]).

Chaque changement de phase est associé à un fractionnement isotopique, c'est-à-dire, que le condensat formé est plus enrichi en isotopes lourds que la vapeur. Au cours du trajet des basses vers les hautes latitudes, le $\delta^{18}O$ va progressivement diminuer. En effet les condensations et précipitations successives vont entraîner une perte en isotopes lourds de l'oxygène :

$$\delta^{18}O_{vapeur} = \delta^{18}O_{liquide} - \varepsilon \quad (1.9)$$

avec $\varepsilon = \alpha_{eq} - 1$ où α_{eq} correspond au coefficient de fractionnement isotopique lors de la condensation (Majoube [1971]) et se calcule à partir des pressions de vapeur saturantes des deux isotopes :

$$\alpha_{eq}(T) = \frac{P_{sat}^{H_2^{18}O}}{P_{sat}^{H_2^{16}O}} \quad (1.10)$$

La pression de vapeur saturante de l'oxygène 16 étant plus forte que la pression de vapeur saturante de l'oxygène 18, le $\delta^{18}O_{vapeur}$ sera plus faible que le $\delta^{18}O_{liquide}$ le long de la trajectoire. Cet appauvrissement au cours de la condensation se modélise par une distillation de Rayleigh, si une vapeur initiale de rapport isotopique R_{v0} perd une fraction $1-f$ de son eau par condensation et en retient une fraction f , son rapport isotopique est donné par :

$$R_v = R_{v0} \times f^{\alpha_{eq}-1} \quad (1.11)$$

avec $f = \frac{m_{vapeur}(t)}{m_{vapeur}(t_0)}$, avec m_{vapeur} la masse des éléments en phase vapeur, au début f est égal à 1 puis tend vers 0 pour les latitudes les plus hautes.

Il résulte des fractionnements à l'équilibre au cours de la trajectoire une forte corrélation entre les compositions isotopiques en oxygène et en hydrogène des précipitations. La relation entre le δD et $\delta^{18}O$ suit, en moyenne globale, la droite des eaux météoriques (Craig [1961]) :

$$\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10 \quad (1.12)$$

1.1.3 Le thermomètre isotopique, reconstitution des paléo-températures

Dans cette section, nous présentons les différentes applications paléo-climatiques de l'étude de la composition isotopique de l'eau et de certains isotopes de l'air.

Au premier ordre, le lien entre composition isotopique de la neige et température en Antarctique est donné par (Dansgaard [1964]; Lorius et al. [1969, 1979]) :

$$\delta = \alpha \times T + \beta \quad (1.13)$$

Cependant, comme la composition isotopique de l'eau est affectée par des fractionnements à chaque étape du cycle de l'eau, d'autres paramètres affectent le $\delta^{18}O$ de la neige précipitée en Antarctique. Deux influences majeures sont à considérer. D'abord, le $\delta^{18}O$ de la vapeur d'eau lors de l'évaporation initiale, et donc le $\delta^{18}O$ de la neige précipitée à la fin de la trajectoire, sont affectés par la composition isotopique de l'océan de surface. Actuellement, le $\delta^{18}O$ moyen de l'océan en surface est d'environ 0 (proche du SMOW) mais nous savons qu'il était proche de 1 ‰ lors du dernier maximum glaciaire en réponse à l'augmentation de la taille des calottes de

glace dans l'hémisphère nord (Waelbroeck et al. [2002]). Si le $\delta^{18}O$ de la source (évaporation) est de 1 ‰ plus haut, le $\delta^{18}O$ de la neige précipitée est aussi d'environ 1 ‰ plus haut. Cette estimation d'un décalage d'1 ‰ peut être raffinée en prenant en compte l'effet de la distillation de la masse d'air humide depuis la région d'évaporation jusqu'à la précipitation aux pôles. Jouzel [2003] ont ainsi considéré que si l'évolution du $\delta^{18}O$ lors de la trajectoire entre les régions d'évaporation et les pôles suivait une distillation de Rayleigh, l'influence du $\delta^{18}O$ de la source sur le $\delta^{18}O$ de la neige finale pouvait s'écrire comme :

$$Corr\delta^{18}O_{ocean} = \delta^{18}O_{ocean} \times \frac{(1 - \delta^{18}O_{neige})}{(1 + \delta^{18}O_{ocean})} \quad (1.14)$$

La même equation peut être obtenue pour le δD :

$$Corr\delta D_{ocean} = \delta D_{ocean} \times \frac{(1 - \delta D_{neige})}{(1 + \delta D_{ocean})} \quad (1.15)$$

Au premier ordre, nous pouvons considerer que $\delta D_{ocean} = 8 \times \delta^{18}O_{ocean}$ et nous utilisons la reconstruction de Lisiecki and Raymo [2005] comme référence des variations passées de $\delta^{18}O_{ocean}$. Un deuxième effet est lié aux variations des conditions climatiques lors de l'évaporation. En effet, Cuffey and Vimeux [2001] ont montré que la température de source (au moment de l'évaporation) influençait significativement le $\delta^{18}O$ de la neige précipitée. Le $\delta^{18}O_{neige}$ est sensible au gradient de température entre la température de la région source d'évaporation et la température de précipitation. Il est possible de reconstruire les variations de température dans la région d'évaporation en utilisant les valeurs d'excès en deutérium défini comme :

$$d - excess = \delta D - 8 \times \delta^{18}O \quad (1.16)$$

En effet, en utilisant des modèles isotopiques simples (Mixed Cloud Isotopic Models, MCIM, Ciais and Jouzel [1994]) ou en incorporant les isotopes de l'eau dans les modèles de circulation générale du climat (Werner [2016]), on montre que le d-excess est sensible à la température de source. En utilisant le MCIM, Vimeux et al. [2002] ont obtenu les équations suivantes décrivant la sensibilité du δD et du $d - excess$ (corrigés de l'influence du $\delta^{18}O_{ocean}$) aux températures de

site et de source (T_{site} et T_{source}) :

$$\Delta\delta D_{corr} = 7.1 \times \Delta T_{site} - 3.7 \times \Delta T_{source} \quad (1.17)$$

$$\Delta d - excess_{corr} = -0.5 \times \Delta T_{site} + 1.3 \times \Delta T_{source} \quad (1.18)$$

Nous avons introduit dans ces équations la notation “ Δ ” pour exprimer la différence de valeur entre le paramètre à un instant t et le même paramètre pour le temps présent (t_0). En résolvant les équations (1.17) et (1.18), il est possible de remonter à la variation de T_{site} et de T_{source} au cours du temps en fonction des valeurs de δD et de $d - excess$ mesurées dans les carottes de glace et de la correction océanique décrite par les équations (1.14) et (1.15).

Une deuxième méthode peut être utilisée pour reconstruire les variations passées des températures, il s’agit des isotopes de l’air. En effet des études de la composition isotopique de l’air piégé dans les bulles ont mis en évidence l’utilisation de l’azote et de l’argon comme outil de paléothermométrie au Groenland (e.g. [Severinghaus et al. \[1998\]](#); [C. et al. \[1999\]](#); [Leuenberger et al. \[1999\]](#)). La reconstruction des températures par cette méthode suggère que la sensibilité passée des isotopes de l’eau au changement de température est plus faible que la pente spatiale actuelle ([Guillevic et al. \[2012\]](#)).

Lors de la transformation de la neige en glace, deux paramètres climatiques vont principalement modifier le comportement et le réarrangement des grains de neige, la température et le taux d’accumulation. Il est donc primordial dans le cadre de mon étude d’utiliser les données reconstruites les plus précises possibles. La reconstruction des variations des taux d’accumulation passés se fait également essentiellement à partir des isotopes de l’eau, c’est ce que nous allons détailler dans la section suivante.

1.1.4 Reconstructions des paléo-accumulations

La manière la plus naturelle pour reconstruire le taux d’accumulation, est l’identification et le comptage des couches annuelles (Figure 1.3).

Au Groenland, le taux d’accumulation en surface étant conséquent cette technique peut être

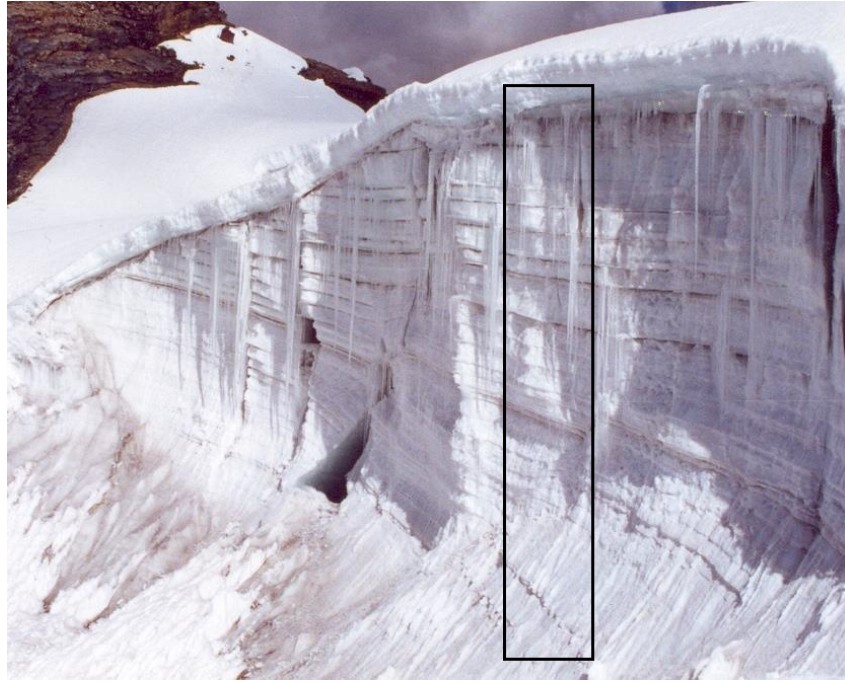


FIGURE 1.3 – Couches saisonnières de neige sur un glacier du Pérou (couche sombre = été, couche claire = hiver)

utilisée jusqu'à environ 60000 ans (60 ka) (Vinther et al. [2006]; Rasmussen et al. [2006]; Andersen et al. [2006]; Svensson et al. [2008]). Néanmoins il faut prendre en compte l'amincissement impactant les différentes couches. Pour les enregistrements du plateau central Antarctique, l'accumulation en surface étant plus faible, il est difficile d'obtenir une bonne estimation de l'accumulation passée en utilisant l'épaisseur des couches annuelles. Par conséquent pour les sites antarctiques, et les sites Groenlandais au delà de 60 ka, d'autres méthodes sont utilisées pour reconstruire les variations passées d'accumulation.

Dans un premier temps nous utilisons le lien physique entre la teneur en humidité de la masse d'air et sa température pour estimer les variations d'accumulations passées. Cette approche a d'abord été proposée par Lorius et al. [1985] et Ritz [1992]. En utilisant un modèle simple et unidimensionnel, négligeant les éventuels changements d'intensité de circulation dans la zone de précipitation, on admet que le taux de précipitation à un instant t est donnée par l'équation suivante :

$$A(t) = A(t_0) \times \frac{\left[\frac{\partial \frac{P_{sat}}{(T+273)}}{\partial T} \right]_t}{\left[\frac{\partial \frac{P_{sat}}{(T+273)}}{\partial T} \right]_{t_0}} \quad (1.19)$$

où A est le taux d'accumulation, P_{sat} la pression de vapeur saturante au dessus de la glace et t_0 fait référence aux valeurs actuelles. La température utilisée dans l'équation (1.19) est supposée égale à la température de condensation, calculée grâce à la température d'inversion T_{inv} , elle-même liée à la température de surface T_s en Antarctique couvrant une plage allant de -15°C à -55°C (Jouzel and Merlivat [1984]) par :

$$T_{inv} = 0.67 \times T_s - 1.2 \quad (1.20)$$

La pression de vapeur saturante sur la glace est liée à la température et peut être calculée sur une plage allant de -70°C à 0°C à l'aide de l'équation suivante (Wagner and Pruß [2002]) :

$$P_{sat}(T) = A \times 10^{\left(\frac{mT}{T+T_n}\right)} \quad (1.21)$$

avec T la température du site en $^\circ\text{C}$, A , m et T_n sont des constantes respectivement égales à 6.114742 hPa, 9.778707 et 273.1466 K.

Dans un deuxième temps les résultats obtenus grâce aux équations précédentes, dans la gamme des variations de température observées dans les carottes de glace de l'Est de l'Antarctique, semblent montrer que le taux d'accumulation est presque exponentiellement lié à la température. La relation de Clausius-Clapeyron implique que la capacité de retenue de l'eau de l'atmosphère augmente d'environ 7% pour chaque augmentation de 1°C de la température (Berg et al. [2013]). La plupart des estimations de l'accumulation dans les carottes de glace sont basées sur un lien exponentiel entre accumulation et température (Watanabe et al. [2003]; Hondoh et al. [2004]; Salamatin et al. [2004]). Par exemple, Parrenin et al. [2007a] et Bazin et al. [2013] ont formulé la relation accumulation/isotopes suivante :

$$A = A_0 \times e^{(\beta\Delta\delta D)} \quad (1.22)$$

où A_0 est une estimation du taux d'accumulation actuel et β un paramètre ajustable qui est optimisé pendant la construction de la chronologie, par un contrôle de la synchronisation chronologique des points, et l'utilisation d'un modèle de flux de glace (Parrenin et al. [2007b]).

Bien que la reconstruction du taux d'accumulation soit assez précise pour la partie supérieure

de la calotte de glace, les incertitudes augmentent avec la profondeur car les contraintes chronologiques sont plus faibles et l'amincissement de la glace devient moins prévisible. Afin de palier à l'augmentation des incertitudes avec la profondeur, il a fallu trouver d'autres proxies capables de nous renseigner sur les taux d'accumulation passés.

Le béryllium 10, noté ^{10}Be , isotope cosmogénique du béryllium, semble être un bon proxy (Cauquoin et al. [2015]). En effet, son flux de dépôt étant relativement constant dans le temps ses variations de concentrations dans les carottes de glace seront principalement expliquées soit par une dilution (augmentation de l'accumulation par rapport à aujourd'hui) ou par une hyperconcentration (diminution de l'accumulation par rapport à aujourd'hui). Ceci est valable en l'absence de variations importantes du champ magnétique et de l'activité solaire qui influencent aussi le ^{10}Be (Cauquoin et al. [2015]). La première procédure pour mesurer le ^{10}Be dans les carottes de glace a été décrite par Raisbeck et al. [1981]. Depuis, l'efficacité des mesures a été grandement améliorée, à la fois en raison de l'amélioration des procédures de séparation sur les échantillons mais aussi grâce à l'amélioration des techniques d'accélération de spectrométrie de masse (AMS pour Accelerator Mass Spectrometry). Les profils de ^{10}Be issus des mesures effectuées sur les carottes de glace nous permettent, par comparaison, de diminuer les incertitudes sur les reconstitutions des paléo-accumulations calculées à partir des isotopes de l'eau.

Dans le cadre de cette étude, et tout particulièrement pour les sites extrêmes où le comptage des couches est quasiment impossible, j'ai utilisé les reconstructions AICC 2012 (Bazin et al. [2013]; Veres et al. [2013]), cette méthode sera détaillée dans le Chapitre 4.

1.2 Les aérosols piégés dans la glace

En plus des isotopes de l'eau et de l'air, nous trouvons dans la glace des aérosols, ce sont des particules de matière en suspension présentes par millions dans l'atmosphère. La plupart ne dépasse pas le micromètre de diamètre. Durant leur temps de vie, les particules d'aérosol ont des impacts prononcés sur le système atmosphérique, influençant le climat, la chimie atmosphérique, la qualité de l'air, les écosystèmes ou encore notre santé. Dans cette section nous présentons les différents types d'aérosols, leur distribution, leur impact sur le climat et pour

finir nous introduirons les aérosols enregistrés dans les carottes de glaces et leur rôle sur la densification du névé.

1.2.1 Les différents types d'aérosols

Les aérosols atmosphériques sont de petites particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère. Leur durée de vie est de l'ordre de 1 à 2 semaines dans la troposphère (la partie basse de l'atmosphère) et de 1 à 2 ans dans la stratosphère (la partie haute de l'atmosphère). Elles présentent des variations importantes de concentration, taille (quelques nanomètres à plusieurs micromètres), de composition chimique et de forme. Elles peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Il existe deux processus de formation, si les aérosols sont émis directement dans l'atmosphère (abrasion, érosion), ce sont des aérosols primaires. Dans le cas où ils sont formés dans l'atmosphère par le biais de réactions chimiques (conversion gaz-particules), ce sont des aérosols secondaires. Selon leur composition chimique ils sont soit inorganiques (métaux, ions sulfate, ammonium, sodium, etc.) soit organiques (composés carbonés).

Il existe quatre types d'aérosols d'origine **naturelle**. Ceux d'origine *marine* sont des aérosols primaires essentiellement de composition inorganique. Ils sont produits par les embruns marins, les gouttelettes sont projetées dans l'atmosphère et s'évaporent laissant place à des sels marins (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , ...). Les océans sont aussi une source importante d'aérosols secondaires, en particulier l'oxydation du diméthylsulfure (DMS) gazeux qu'ils émettent est une source de sulfate et d'acide méthane sulfonique (aérosols secondaires). Ceux d'origine *volcanique* sont essentiellement inorganiques, ils peuvent être primaires ou secondaires. Dans le premier cas ce sont des composés soufrés et métalliques. Dans le second cas ils proviennent du dioxyde de soufre. Pour ces aérosols les apports sont essentiellement troposphériques, parfois stratosphériques lors de grosses éruptions où la force de propulsion verticale peut être très forte. Ceux d'origine *minérale* (crustale) sont des aérosols primaires principalement inorganiques. Ils sont générés par l'érosion éolienne des sols (Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...). La quantité d'aérosols injectés dans l'atmosphère est liée à la vitesse du vent. Pour finir ceux d'origine *biogénique* sont des aérosols primaires et secondaires majoritairement organiques. Les primaires sont représentés par les pollens, les bactéries et les virus. Les secondaires proviennent de la conversion gaz-particules

de composés produits par l'oxydation de molécules organiques gazeuses émises par les végétaux. Les feux de biomasse (naturels et anthropiques) représentent aussi une source importante d'aérosols biogéniques primaires et secondaires.

Les aérosols peuvent également être d'origine **anthropique**, ce sont des aérosols de pollution. Ceux dont le processus est primaire représentent environ 20 – 30% , il s'agit de débris de pneus, du charbon, des particules métalliques, des hydrocarbures aromatiques (combustion incomplète), du carbone suie et du carbone organique. Les aérosols dont le processus est secondaire représentent 70 – 80% et proviennent de l'oxydation d'espèces gazeuses émises par rejets industriels, véhiculaires et la combustion du bois et des combustibles fossiles. Ces aérosols de pollution ont une structure complexe car ils émanent de plusieurs sources.

1.2.2 Distribution et impact sur le climat

Il existe différentes classifications en taille communément utilisées qui permettent d'étudier toutes les populations de particules présentes sur terre. Ici nous présentons la classification de [Whitby and Cantrell \[1976\]](#). D'après cette classification les particules sont divisées en deux groupes, les particules fines qui correspondent aux particules dont la taille est inférieure à $2\mu m$, et les particules grossières représentant les particules dont la taille est supérieure à $2\mu m$. Le devenir des aérosols pendant leur séjour dans l'atmosphère dépend des processus de formation les affectant. Ils sont au nombre de trois, la nucléation, la coagulation et la condensation (Figure 1.4).

Après émission, le mouvement de masses d'air à différentes échelles spatiales et temporelles (vent, turbulence, courants ascendants, ...) entraîne le déplacement des particules d'aérosol ainsi que leur dilution (verticale et horizontale). Le puits de particules dans l'atmosphère est le dépôt, qui peut être sec ou humide. Dans le cas du dépôt sec, les particules heurtent une surface à laquelle elles restent attachées (sol, mur, végétation, ...). Ce processus est le puits le plus efficace pour les particules du mode de nucléation et les grosses particules. Dans le cas du dépôt humide, particulièrement efficace pour les particules solubles dans l'eau et du mode d'accumulation, les particules sont lessivées du réservoir atmosphérique sous forme humide : pluie, neige, brouillard,...([Rose \[2014\]](#)). Lorsque les particules d'aérosol atteignent des tailles suffi-

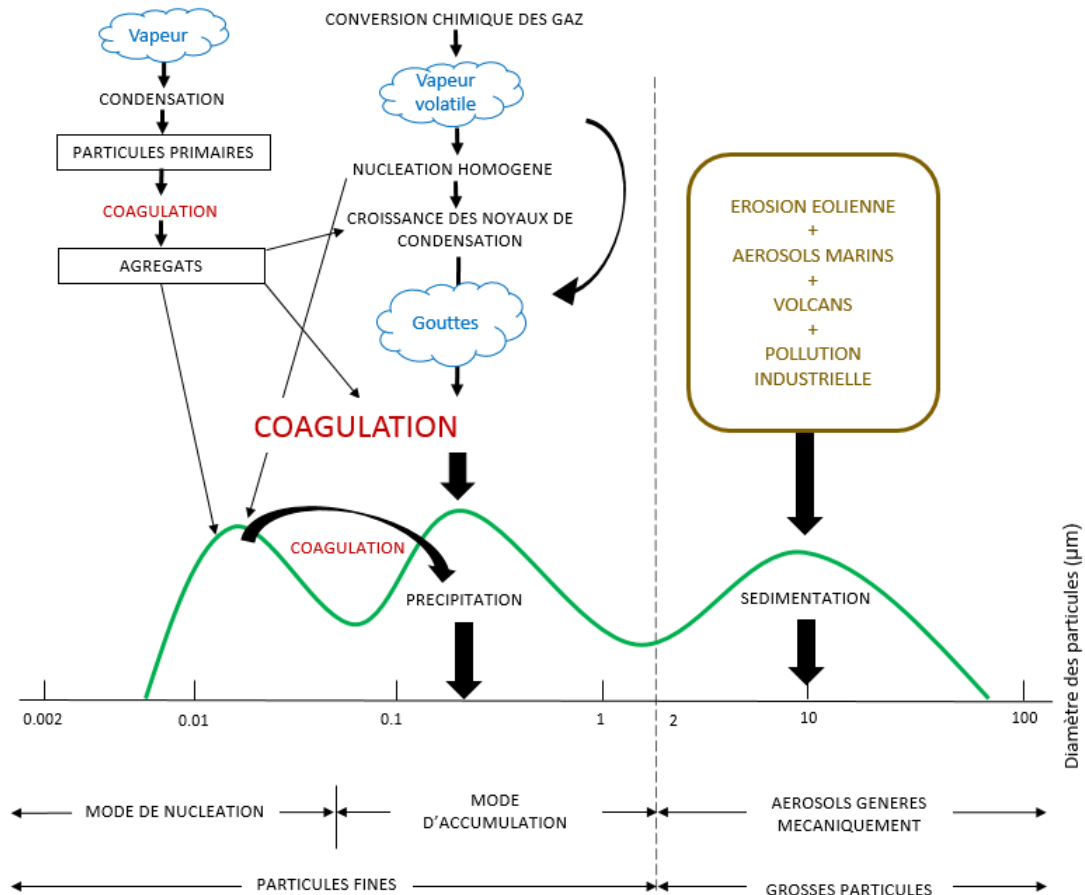


FIGURE 1.4 – Schéma de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition adapté de [Whitby and Cantrell \[1976\]](#).

santes (supérieures à 50 – 100nm), elles peuvent servir de noyau de condensation pour la formation de gouttelettes de nuage (Cloud Condensation Nuclei, CCN). Ce sont principalement les particules du mode d'accumulation qui participent à la formation des gouttelettes de nuage ([Komppula et al. \[2005\]](#); [Asmi et al. \[2012\]](#)).

Le cycle des aérosols dans l'atmosphère a un impact non négligeable sur le climat. Premièrement, l'interaction entre la lumière solaire et les particules d'aérosol affecte la quantité d'énergie qui arrive à la surface du globe. Ce premier effet des particules d'aérosols est connu sous le nom d'impact radiatif direct ([Charlson et al. \[1991\]](#)). Il est difficile de quantifier la contribution de cet impact dans le bilan radiatif terrestre : à l'échelle globale, il est assorti d'un effet de refroidissement de l'atmosphère, mais dont l'intensité est entachée d'une incertitude importante ([Rose \[2014\]](#)). Deuxièmement, des effets dits indirects s'ajoutent à l'impact radiatif direct, ils sont

essentiellement liés au rôle de CCN joué par certaines particules. Le principe est simple, une augmentation de la concentration en particules entraîne une augmentation du nombre de CCN. Les nuages contiennent donc plus de gouttelettes, par conséquent leur pouvoir réfléchissant (albédo) est plus élevé et conduit à un refroidissement de l'atmosphère. Ce premier effet indirect a été mis en lumière par [Twomey \[1977\]](#). De plus, si la taille des gouttelettes est modifiée, alors la capacité du nuage à précipiter, et donc son temps de vie, sont affectés. La découverte de ce deuxième effet est due à [Albrecht \[1989\]](#).

Le rôle des aérosols sur le climat reste aujourd'hui difficile à quantifier, et la complexité des interactions entre les particules et le climat est encore accrue par l'existence de rétroactions ([Rose \[2014\]](#)).

1.2.3 Les aérosols analysés dans les carottes de glace

Les concentrations en impuretés dans les carottes de glace profondes nous donnent des informations sur les aérosols passés. Toutefois, l'interprétation de ces données en terme de source et de condition de la chimie atmosphérique est compliqué pour deux raisons principales : (1) les variations locales du taux d'accumulation, (2) les modifications du transport atmosphérique des sources vers le continent Antarctique. Malgré ces limites, l'étude des carottes de glace fournit des informations importantes sur les paléoenvironnements atmosphériques, en particulier pour les cycles biogéniques majeurs (*S*, *N* et *C*). En retour, l'étude simultanée des paramètres climatiques et environnementaux est nécessaire pour mieux comprendre les interactions entre la chimie atmosphérique et le climat.

De nombreuses études ont mis en lumière la présence d'une quantité importante d'impuretés dans les carottes de glace, incluant des espèces insolubles (essentiellement aluminosilicates) et solubles (Na^+ , NH ; K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) dans la neige polaire ([Boutron and Lorius \[1979\]](#); [Delmas \[1992\]](#); [Legrand \[1985\]](#)). Les carbonates partiellement solubles sont également importants à prendre en compte puisqu'ils sont à l'origine d'une part de la difficulté d'interprétation des analyses en continu (CFA pour Continuous Flow Analysis) de calcium (e.g. [Sala et al. \[2008\]](#)). Les mesures des différentes espèces se font principalement par chromatographie à échange d'ions, souvent appelée chromatographie ionique. La technique ICP-MS

(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif peut également être utilisée.

Les cendres volcaniques - Une éruption volcanique s'accompagne d'une émission massive de gaz dans l'atmosphère, ainsi qu'une importante quantité de particules solides. Le sulfate (SO_4^{-2}) est le principal marqueur des éruptions volcaniques, et l'analyse chimique des carottes de glace permet de retracer les éruptions volcaniques passées. Les composés émis sont transportés par les courants atmosphériques, avant d'être redéposés et conservés si le milieu le permet. La glace polaire est la meilleure archive dont nous disposons en terme de paléo volcanisme ([Sigl et al. \[2013, 2015\]](#); [Gautier \[2015\]](#)). Pour la paléoclimatologie, les éruptions volcaniques enregistrées dans les glaces polaires nous permettent d'améliorer les datations des carottes de glace en utilisant les couches de cendres et les pics de sulfate des éruptions identifiées et datées. Les pics les plus remarquables servent alors de marqueurs temporels. L'impact climatique de ces éruptions est lui aussi étudié.

Les poussières - Les aérosols désertiques ou poussières minérales font partie des espèces traces présentes dans l'atmosphère sous forme de particules. Les grands déserts, comme les déserts du Sahara et du Sahel, sont les plus grandes sources de poussière minérale. L'intérêt porté à l'étude du cycle des aérosols désertiques résulte des impacts qu'ils ont sur leur environnement. En effet, les aérosols désertiques en suspension dans l'atmosphère rétrodiffusent une partie du rayonnement solaire, ce qui entraîne un refroidissement en surface. A l'inverse ils réchauffent l'atmosphère en absorbant une partie du rayonnement tellurique. Le calcium (Ca^{2+}) est généralement l'élément utilisé comme marqueur des poussières minérales. Dans le cadre de mon étude, je me suis intéressée au rôle des impuretés dans le processus de densification de la neige, cet aspect sera présenté dans la section suivante ainsi qu'au Chapitre 2 ([Bréant et al. \[2017\]](#)).

1.2.4 Le rôle des aérosols sur la densification du névé

Nous venons de présenter les différents types d'aérosols, leurs impacts sur le climat et ceux présents dans les carottes de glace. Nous nous intéressons aux aérosols car depuis de nombreuses années ils sont au cœur des débats sur la compréhension de la densification du névé. En effet,

la présence d'impuretés dans la glace peut jouer un rôle sur la vitesse de densification.

[Hörhold et al. \[2012\]](#) ont mis en évidence une relation entre variabilité de la concentration en calcium (utilisée comme marqueur des variations passées des concentrations en poussières) et variabilité de la densité de différents névés polaires. La forte corrélation qu'ils présentent indique que les aérosols facilitent la déformation mécanique de la neige conduisant à une densification plus rapide. Dans une des carottes étudiées l'effet des aérosols implique que la densité développe un cycle saisonnier identique au cycle saisonnier du calcium. L'effet des aérosols est susceptible d'avoir des implications directes sur notre compréhension de la densification du névé polaire et des estimations des différences d'âges entre gaz et glace en période glaciaire.

[Freitag et al. \[2013\]](#) ont simulé cette variabilité et l'impact des impuretés sur la densification avec un modèle simple de densification de la neige. L'effet des aérosols est formulé sur une base empirique en utilisant les variations saisonnières des concentrations en calcium (Ca^{2+}).

Malgré les bonnes corrélations observées, des précautions doivent être prises quant aux conclusions tirées par l'utilisation des concentrations en calcium comme marqueur des variations passées des concentrations en poussières. En effet, le calcium ne représente pas toutes les poussières, et ne permet pas de distinguer les poussières solubles et insolubles. Or, il a été montré que les poussières solubles et insolubles peuvent avoir des impacts différents sur la densification ([Durand et al. \[2006\]](#)). Ensuite parce que le calcium mesuré par CFA (Continuous Flow Analysis) utilisé par [Freitag et al. \[2013\]](#) peut mal représenter la composante insoluble des poussières ([Sala et al. \[2008\]](#)). Pour finir, l'étude de [Hörhold et al. \[2012\]](#) et les simulations de [Freitag et al. \[2013\]](#) ne prennent pas en compte la localisation des impuretés dans le névé. Si les poussières sont localisées ou non aux joints de grains leurs rôles sur la densification sera différent ([Alley \[1987\]](#)).

En conclusion, les poussières semblent jouer un rôle important sur la densification du névé, cependant leurs effets restent encore mal contraints.

1.3 Outils analytiques

Dans cette section, je vais dans un premier temps présenter les différentes étapes nécessaires avant de pouvoir effectuer les mesures de la composition isotopique des bulles d'air piégées dans la glace. Puis, dans un second temps, j'expliquerai le fonctionnement de la ligne d'extraction

des gaz et les différentes manipulations à effectuer. Pour finir, je décrirai comment les mesures au spectromètre de masse sont réalisées et quelles corrections sont appliquées.

1.3.1 Découpe et conditionnement de la glace

Au cours de ma thèse, j'ai mesuré la composition isotopique de l'air piégé dans les carottes de glace pour les sites de Dôme C et Talos Dôme (Figure 1.5).



FIGURE 1.5 – Carte de l'Antarctique indiquant les localisations des forages de Dôme C et de Talos Dôme

Pour cela j'ai découpé de la glace en grande quantité et dans différents laboratoires. J'ai réalisé deux sessions de découpe de glace au Fontanil à Grenoble pour la carotte de Dôme C (8 jours, environ 200 échantillons) et une session à Milan en Italie pour la carotte de Talos Dôme (3 jours, 98 échantillons). Lors d'un forage, les carottes sont partagées selon les pays participant physiquement et financièrement au projet de carottage. Environ 1/3 de la carotte est archivée, le reste est utilisé pour différentes analyses (chimie, isotopes, gaz, ... ; Figure 1.6).

Les différentes parties sont ensuite acheminées par cargo réfrigéré jusqu'en laboratoire, la chaîne du froid ne doit jamais être rompue. Une fois arrivées en laboratoire, elles sont entreposées dans de grandes chambres froides où la température varie très peu, restant autour de -25°C . Encore une fois toutes les précautions sont prises pour ne pas rompre la chaîne du froid

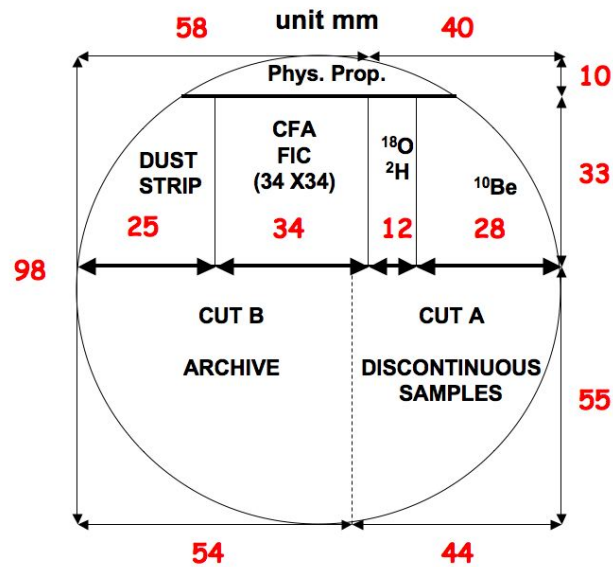


FIGURE 1.6 – Plan de découpe d’une carotte de glace (exemple de la carotte de Talos Dome)[CFA : Continuous Flow Analysis ; FIC : Fast Ion Chromatography]

ou engendrer de trop grosses variations de température qui pourraient provoquer une perte de gaz dans la glace, et donc fausser les futures analyses. Les carottes de glace ne sont que très peu déplacées, en effet quand un chercheur a besoin d’échantillons, il vient les découper directement en chambre froide. Environ 30g de glace ont été nécessaires pour l’analyse des isotopes des gaz inertes, quand les quantités de glace restantes le permettaient, un réplica a été réalisé. Il nous faut tenir compte des bords qu’il faudra redécouper avant analyse – à cause des différentes pertes de gaz qui ont pu affecter la glace – il nous faut donc un échantillon d’environ 50g. Une fois les échantillons nécessaires pour mes analyses découpsés, je les entrepose dans une caisse spéciale remplie d’eutectiques refroidis préalablement à -25°C et les transporte jusqu’à la chambre froide du LSCE, les analyses vont pouvoir commencer.

1.3.2 Extraction de l’air piégé dans la glace

Dans le cadre de ma thèse, j’ai utilisé la ligne semi-automatique d’extraction des gaz du LSCE développée par Amaëlle Landais (Capron [2010]). Elle permet l’extraction de 8 échantillons

par jour grâce à un système d'ouverture et de fermeture des vannes pneumatiques pilotées par le logiciel labview (Figure 1.8). Cette ligne permet de diviser la présence quotidienne de l'utilisateur par 4 par rapport à une ligne d'extraction manuelle, passant de 8h à 2h.

Avant de pouvoir commencer les analyses, les échantillons doivent être redécoupés. Il faut rogner 3 à 5 mm de glace sur toutes les faces de l'échantillon (Figure 1.7), puis découper en petits cubes d'environ 1cm^3 pour qu'ils puissent rentrer dans les ballons de la ligne d'extraction. Une fois cette étape réalisée, l'extraction de l'air doit être faite dans la journée pour éviter une nouvelle contamination de l'échantillon. Quand cela a été possible chaque profondeur de glace a été analysée deux fois, afin d'estimer les incertitudes.

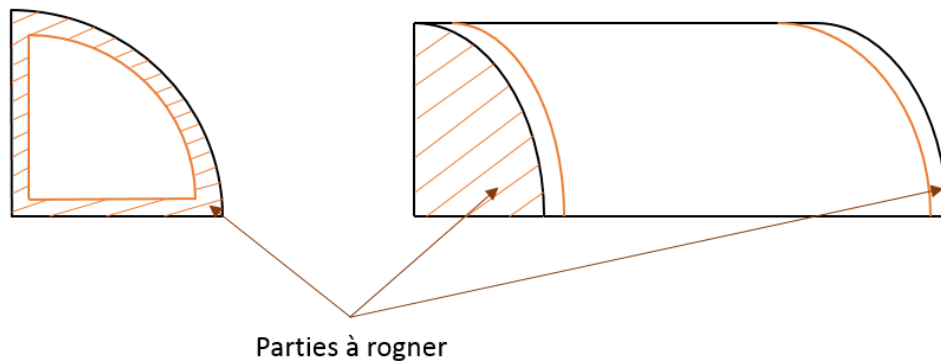


FIGURE 1.7 – Schéma des différentes découpes à réaliser sur les échantillons de glace avant analyse

Dans un deuxième temps deux échantillons d'air extérieur sont placés dans des fioles en verre et six échantillons de glace sont placés dans des ballons en verre avant d'être connectés à la ligne via un raccord cajon. Les deux échantillons d'air extérieur sont nécessaires à la calibration et à la vérification du bon fonctionnement de la ligne. Les ballons sont ensuite plongés dans un bain d'éthanol maintenu à une température d'environ -22°C grâce à un cryoréfrigérateur qui va nous permettre de maintenir les fragments de glace congelés pendant la mise sous vide des ballons. La rosette contenant les cannes où seront récupérés les gaz provenant des échantillons de glace est plongée dans un tank d'hélium liquide à -269°C (Figure 1.8).

Avant de lancer la séquence sous labview, les tubes d'air comprimé qui contrôlent l'ouverture et la fermeture des vannes sont connectés aux vannes des échantillons (fioles d'air extérieur et ballons avec morceaux de glace) et à la rosette plongée dans l'hélium. Une fois la séquence sous labview lancée, elle suit les étapes suivantes :

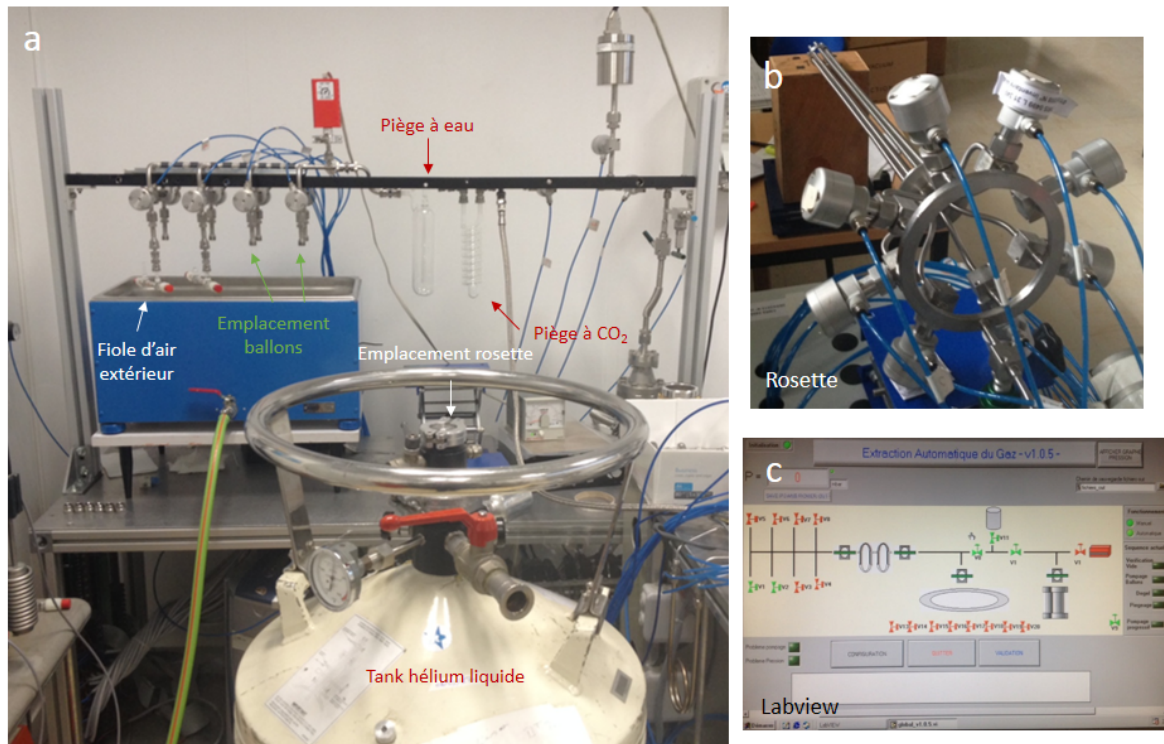


FIGURE 1.8 – Ligne d'extraction des gaz semi automatique du LSCE (a) avec la rosette (b) et le logiciel labview (c)

- *Mise sous vide des ballons.* Une fois le vide testé et l'absence de fuite sur la ligne vérifiée, les ballons sont ouverts un par un, un test en statique est réalisé pendant 5 secondes. Ce test est nécessaire pour vérifier qu'il n'y a pas de fuite et que les températures du bain et de la glace sont correctes (à la pression de vapeur saturante). Si ce n'est pas le cas, la pression va très vite augmenter. Dans le cas contraire le pompage commence, il va durer 40 minutes. Une pression seuil de 1.5 mBar (liée à la pression de vapeur saturante) est fixée et en cas de dépassement la séquence s'arrête car il y a un risque de fuite.

- *Phase de dégel.* Il faut indiquer à labview qu'il peut fermer les vannes. La phase de dégel commence une fois que l'éthanol est enlevé du bain et donc quand les ballons sont en contact avec l'air ambiant. Le bain est rempli d'eau dont la température correspond à celle de la pièce. On pourrait mettre de l'eau plus chaude pour accélérer la fonte mais la condensation qui en résulterait pourrait boucher la ligne. Pour savoir si le vide a bien été fait dans les ballons il suffit

d'attendre quelques minutes que la glace commence à fondre, si c'est le cas les bouts de glace bougent et sautent dans les ballons. La glace va fondre pendant environ 1h30.

- *Préparation des pièges.* Une fois que la glace a complètement fondu on enlève l'eau du bain et on commence à préparer les différents pièges. Il faut préparer le piège à eau, pour cela on mélange de l'éthanol et de l'azote liquide dans un dewar de 1L jusqu'à atteindre une température de -100°C . Ensuite on introduit le piège à CO_2 dans un dewar de 1L rempli d'azote liquide (environ -200°C). Les deux pièges sont positionnés dans les dewars 10 minutes avant le lancement de l'extraction afin d'atteindre la température du dewar.

- *Piégeage.* Pendant 30 secondes l'air est libéré dans la ligne en passant successivement dans le piège à eau puis dans le piège à CO_2 avant d'être piégé dans une canne de la rosette. L'échantillon est ensuite pompé pendant 5 min. A la fin de chaque extraction une pression seuil de 0.005 mBar (liée au piégeage dans l'hélium) ne doit pas être dépassée auquel cas, la séquence automatique s'arrête.

La rosette peut être analysée environ 45 minutes après avoir été retirée du tank d'hélium à la fin de la séquence. En effet il faut attendre qu'elle soit à température ambiante avant de commencer les analyses au spectromètre de masse pour que les éléments aient le temps de se stabiliser dans la canne.

1.3.3 Mesures au spectromètre de masse

Dans le cadre de ma thèse, les mesures de la composition isotopique de l'air piégé dans la glace ont été réalisées au LSCE sur un spectromètre de masse Thermo Delta V Plus (Figure 1.9). Il contient 10 collecteurs permettant de mesurer simultanément les compositions isotopiques de l'azote (masses 28, 29 et 30), de l'oxygène (masses 32, 33 et 34), de l'argon (masses 36, 38 et 40) et du CO_2 (masse 44, il ne sera pas mesuré pour mes analyses).

Le spectromètre a été automatisé afin de permettre la mesure automatique des huit échantillons piégés dans la rosette pendant la nuit qui suit l'extraction des gaz. C'est le logiciel de commande ISODAT qui gèrera les fermetures/ouvertures des vannes et les différents pompages.

Pour les échantillons d'air extraits à partir de la ligne semi-automatique le standard de laboratoire utilisé est de l'air sec sans CO_2 qui est calibré chaque jour par rapport à l'air atmosphérique. L'aliquote de standard de laboratoire (1cm^3) et l'échantillon sont introduits en même

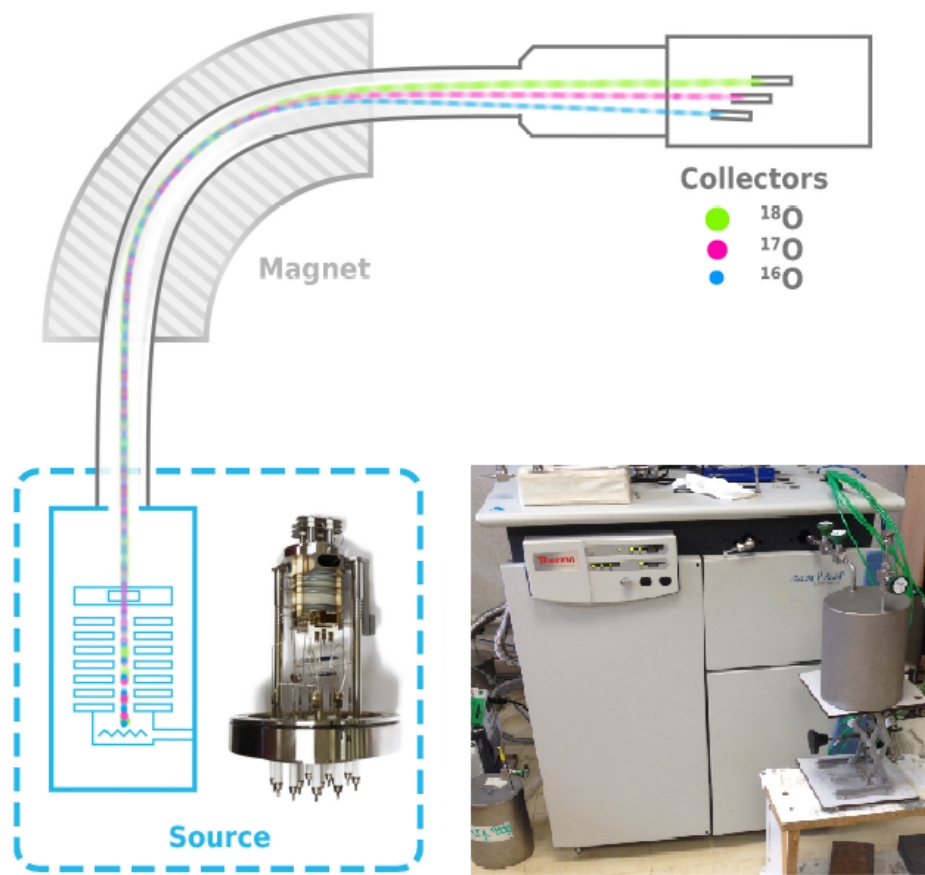


FIGURE 1.9 – Schéma de l'ionisation des gaz dans le spectromètre Thermo Delta V Plus du LSCE [modifié de Casado, 2016]

temps par détente chacun dans un des volumes variables du spectromètre. L'introduction simultanée permet de comparer un fractionnement isotopique de l'air pouvant s'opérer lors de la phase de transfert, l'échantillon et le standard subissent la même chose, par conséquent si il y a un biais, ce sera le même pour les deux. Les gaz sont ensuite introduits dans la source. Les volumes sont réglés de façon automatique pour le standard et l'échantillon pour que le voltage soit identique des deux côtés au début de chaque séquence de mesure. Cet ajustement des pressions se fera automatiquement pour garder le même voltage pour l'échantillon et le standard au démarrage de chaque séquence. L'acquisition des données dure environ 45 min et est constituée de deux séquences de 16 mesures, pour chaque canne il alterne entre la mesure de l'échantillon et une mesure du standard, pour finir par une mesure de standard.

Des corrections sont appliquées sur les données brutes du spectromètre de masse afin de limiter les biais induits par la procédure expérimentale d'une part, et par la mesure au spectromètre d'autre part. Elles permettent d'améliorer la précision analytique en réduisant l'écart type des mesures entre les données brutes et les données traitées. Ces corrections sur les analyses isotopiques ont été définies pour la première fois par [Sowers et al. \[1989\]](#) puis modifiées successivement ([Severinghaus and Brook \[1999\]](#); [Caillon et al. \[2001\]](#); [Severinghaus et al. \[2003\]](#); [Landais et al. \[2003\]](#)).

La première correction est liée à une différence de pression. Le volume de l'échantillon étant différent du volume du standard lorsqu'ils sont introduits dans le spectromètre de masse, il en résulte une différence de pression entre les deux volumes variables. Bien que les volumes soient fixés au début des mesures pour avoir le même voltage au début de chaque séquence de 16 mesures, les voltages vont évoluer différemment pour standard et échantillon au cours des 16 mesures effectuées. Cette correction est d'environ 0.007 ‰ pour le $\delta^{15}N$ mesuré au LSCE. La deuxième correction est quant à elle liée aux masses interférentes. En effet, la source du spectromètre de masse est le lieu de plusieurs interférences de masse liées au fait que les gaz analysés ne sont pas purs. Les proportions de certains éléments ont une influence non négligeable sur la mesure des isotopes auxquels nous nous sommes intéressés. Par exemple, la valeur du $\delta^{15}N$ dépend de la quantité d'oxygène présente dans le mélange $N_2 - O_2$. Elle est calculée la façon suivante :

$$\delta^{15}N_{corr.finale} = \delta^{15}N_{press.corr.} - 0.0004 \times \delta(O_2/N_2)_{mesure} \quad (1.23)$$

où le $\delta^{15}N_{press.corr.}$ correspond au $\delta^{15}N$ déjà corrigé de la différence de pression et le $\delta(O_2/N_2)_{mesure}$ le rapport O_2/N_2 mesuré pour chaque échantillon.

Il y a aussi la correction par rapport à l'air extérieur qui est notre standard et qui introduit un décalage systématique par rapport aux mesures effectuées par rapport à notre gaz standard de laboratoire. Pour cela 1 air extérieur est mesuré par jour pour cette calibration pour vérifier qu'il n'y a pas de dérive de l'instrument ni du standard.

1.4 Modélisation de la densification du névé

La compréhension des processus d'évolution du névé polaire, et donc de densification, est importante pour de nombreuses applications en glaciologie. Principalement pour l'interprétation des carottes de glace, en effet les modèles de densification du névé sont nécessaires pour établir des chronologies cohérentes pour la glace et les gaz qu'elle renferme (Schwander et al. [1997]; Goujon et al. [2003]). Nous avons besoin des modèles de densification pour calculer l'âge des névés à la Lock-In-Depth (LID, qui correspond à la profondeur où les bulles d'air piégées dans la glace n'ont plus aucun échange avec l'atmosphère) pour pouvoir ainsi calculer le Δ âge (e.g. Buizert and Severinghaus [2016]).

Dans cette section nous allons tout d'abord vous présenter le processus de formation de la neige en glace tel qu'il est décrit dans les modèles puis nous décrirons rapidement le modèle utilisé dans le cadre de ma thèse qui sera présenté plus en détail dans le Chapitre 2.

1.4.1 Processus de densification

La densification résulte de la déformation sous l'effet de la charge de la colonne de neige et du névé situé au-dessus. L'étude des profils de densité mesurés a permis à Herron and Langway [1980] d'identifier deux zones aux pentes différentes, séparées à la densité $\rho_{neige/neve} = 550\text{kg}/\text{m}^3$. Cette observation montre que des mécanismes différents opèrent dans différentes zones du névé, cette séparation en deux zones est présente dans tous les modèles de névé existants. De plus Herron and Langway [1980] ont montré que la densification dépend essentiellement de la température et de l'accumulation :

- la dépendance à l'accumulation est représentée par la contrainte du poids de la colonne de neige, il en résulte une déformation proportionnelle au changement de densité dû à la compression.

- la dépendance à la température suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation, il s'agit de l'énergie qui doit être apportée à un système pour que la déformation ait lieu. Pour chaque stade (neige et névé) une énergie d'activation est attribuée.

Seulement les influences de ces deux paramètres sont difficiles à dissocier ce qui entrave notre compréhension et donc notre modélisation du processus. En effet, au cours d'une déglaciation

par exemple, la température va augmenter, accélérant la vitesse d'enfoncement du névé et diminuant son épaisseur. Dans le même temps, l'accumulation va augmenter, le névé va donc se construire plus vite augmentant son épaisseur. Ces effets opposés sur la vitesse de densification sont difficiles à quantifier parfaitement et diffèrent en fonction des sites étudiés. Par exemple pour les sites dits extrêmes, qui n'ont pas d'analogues actuels, la modélisation des vitesses de densification dans le passé reste très incertaine.

Grâce aux observations actuelles et aux mesures de densité effectuées pour de nombreux sites, la modélisation des profils de densité à l'état stationnaire pour les névés actuels ne pose pas de problème majeur pour les modèles de densification existants. En revanche, l'extrapolation du comportement du névé lors d'un changement climatique reste complexe.

Le modèle de [Herron and Langway \[1980\]](#) est basé sur l'hypothèse d'un névé à l'équilibre. Afin d'améliorer la modélisation du névé en régime transitoire pour étudier l'évolution du Δ âge lors des transitions climatiques, une nouvelle formulation a été développée ([Arnaud et al. \[2000\]](#); [Goujon et al. \[2003\]](#)). Elle est basée sur les processus physiques de frittage sous pression, par analogie avec le frittage des céramiques à chaud ([Wilkinson and Ashby \[1975\]](#); [Bernache-Assollant \[2005\]](#)). Près de la surface, la pression de la colonne de neige n'est pas suffisante pour être le moteur de la densification, et d'autres mécanismes doivent être pris en compte. Les premiers modèles de densification incluant le frittage sous pression utilisaient l'équation de Herron et Langway pour le premier stade ([Barnola et al. \[1991\]](#); [Schwander et al. \[1997\]](#)). Dans les premiers mètres, les gradients de température sont importants, et conduisent à un fort métamorphisme de la neige ([Colbeck \[1997\]](#)). Ce métamorphisme n'est généralement pas inclus dans les modèles de densification. A partir d'environ deux mètres de profondeur, le névé est pratiquement isotherme et le mécanisme de glissement aux joints de grains considéré comme dominant ([Alley \[1987\]](#)).

La densification du névé est quant à elle modélisée comme une juxtaposition de sphères de taille identique, dont la surface se déforme (Figure 1.10). Au départ, la surface de contact étant faible, la pression qui s'exerce sur les joints est forte (concentrée sur une petite zone), les grains sphériques se déforment rapidement. Puis, à mesure qu'ils se déforment leurs surfaces de contact grandissent et la pression s'exerçant sur les joints devient moins forte (la zone s'étend) et donc

la vitesse de densification diminue. La nouvelle formulation donne des résultats proches de ceux de [Herron and Langway \[1980\]](#) mais elle représente le processus de manière plus physique. Il existe plusieurs mécanismes de déformation des joints de grains ([Maeno and Ebinuma \[1983\]](#); [Arzt \[1982\]](#)) qui dominant dans différents gammes de température et de pression (accumulation). Chaque mécanisme est associé à une dépendance en température suivant une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation différente, située entre 30 et 120 kJ/mol ([Maeno and Ebinuma \[1983\]](#)). Actuellement dans les modèles, une seule énergie d'activation est utilisée pour chaque stade de densification.

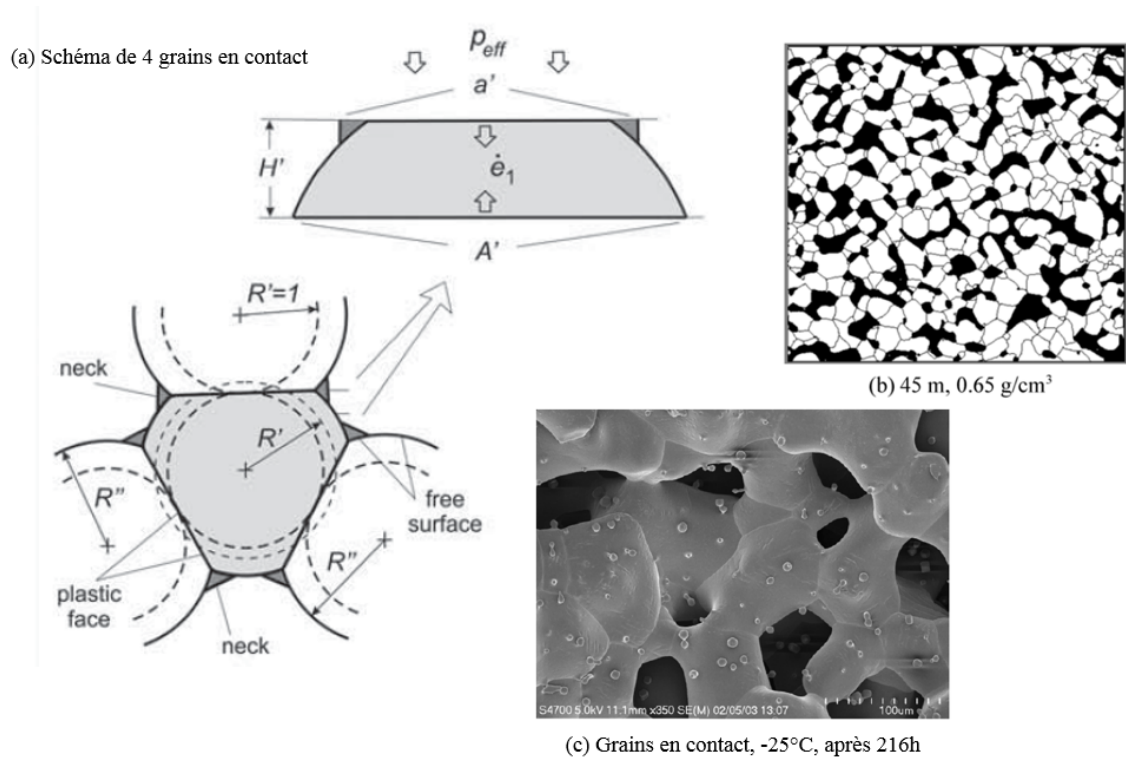


FIGURE 1.10 – Différentes représentations de la déformation des grains lors de la densification : (a) schéma de la déformation de sphère par frittage sous pression tiré de [Salamatin et al. \[2009\]](#), (b) image binaire qui illustre le névé pendant la densification à 45 m, 650 kg.m⁻³ tiré de [Arnaud et al. \[2000\]](#), (c) Images à microscopie électronique à balayage de la micro-structure des particules de glace à -25°C après 216h de compression tiré de [Blackford \[2007\]](#).

Une fois la densité de la glace atteinte ce ne sont plus les grains de neige qui sont modélisés, mais les pores dont le volume diminue. L'interface entre la glace et les bulles d'air est soumise à la différence de pression entre le poids de la colonne de névé qui s'exerce sur la glace et à la pression de l'air contenu dans la bulle qui augmente. La modélisation des pores de forme cylindrique au début puis sphériques suit la formulation de [Wilkinson and Ashby \[1975\]](#). La

modélisation de la densification de la glace n'est pas vraiment importante pour étudier le $\Delta\hat{g}$ puisque les pores sont déjà fermés, en revanche elle l'est pour la représentation du profil de température dans le névé.

Les modèles de densification basés sur le principe du frittage ([Barnola et al. \[1991\]](#); [Arnaud et al. \[2000\]](#); [Goujon et al. \[2003\]](#)) ont des paramètres qui ont été déterminés empiriquement pour modéliser correctement les sites actuels. Néanmoins, ces paramétrisations ont leur limites, et aucun des modèles existants ne permet de modéliser correctement le $\Delta\hat{g}$ dans les sites froids (Vostok, Dome C) en période glaciaire.

En résumé, le modèle de densification produit un profil de densité en fonction de la profondeur, jusqu'à obtention de la densité de la glace. Ce profil dépend essentiellement de la densité de surface, de la température et de l'accumulation. Pour simuler les teneurs en $\delta^{15}N$ et ainsi obtenir des indications directes sur l'épaisseur du névé dans le passé nous devons connaître la densité de piégeage des gaz, ρ_{LID} . Les premiers modèles utilisaient une densité constante pour tous les sites $\rho_{LID} = 819 \text{ kg.m}^{-3}$ (e.g. [Barnola et al. \[1991\]](#)), mais [Martinerie et al. \[1994\]](#) ont proposé une paramétrisation de la profondeur de piégeage dépendante de la température. La densité de piégeage est ensuite traduite en profondeur de piégeage Z_{LID} à l'aide du profil de densité produit par le modèle de densification, elle-même reliée au fractionnement gravitationnel grâce à l'équation suivante :

$$\delta^{15}N_{grav} = \Delta mg(Z_{LID} - Z_{conv})/RT \quad (1.24)$$

où Z_{conv} correspond à l'épaisseur de la zone convective que nous avons besoin de connaître pour la modélisation (fixée à 2m pour tous les sites sauf Vostok, 13m d'après [Bender et al. \[2006\]](#)).

1.4.2 Modèle du LGGE utilisé dans le cadre de mon doctorat

Dans le cadre de mon doctorat j'ai travaillé à l'amélioration du modèle du LGGE ([Barnola et al. \[1991\]](#); [Arnaud et al. \[2000\]](#); [Goujon et al. \[2003\]](#)) pour les simulations passées du $\delta^{15}N$, en particulier pour les sites dit extrêmes, c'est-à-dire avec des températures très basses et de faibles taux d'accumulation (e.g. Dôme C, Vostok, Dôme F, Dôme A).

Le modèle de [Goujon et al. \[2003\]](#) est une version dynamique du modèle de densification 1-D de [Arnaud et al. \[2000\]](#). En s'inspirant du frittage à chaud des céramiques ou des métaux, la densification du névé polaire est décrite comme un glissement aux joints de grains pour la première étape : densification de la neige ([Alley \[1987\]](#)) comme une déformation plastique d'un matériau poreux pour l'étape de densification du névé ([Arzt \[1982\]](#)). La principale amélioration du modèle de [Goujon et al. \[2003\]](#) émane du calcul du transport de la chaleur dans la calotte de glace, de la surface au socle rocheux, en utilisant une version simplifiée du modèle du transport de la chaleur dans la glace de [Ritz \[1989\]](#). En plus de déterminer la profondeur de fermeture des pores et $\Delta\hat{a}ge$, ce modèle permet de simuler les gradients verticaux de température actuels et passés dans le névé et la glace. De plus, la reproduction des variations passées de $\delta^{15}N$ par le modèle de [Goujon et al. \[2003\]](#) permet de quantifier les variations de température et d'accumulation associées aux évènements de Dansgaard-Oeschger (D-O) indépendamment de celles calculées à l'aide des isotopes de l'eau (e.g. [Landais et al. \[2004\]](#); [Guillevic et al. \[2013\]](#)). Les isotopes de l'air sont calculés en suivant les Equations (1.4) et (1.5). Une approche inverse peut également être utilisée pour reconstruire ces paramètres passés (LID et $\Delta\hat{a}ge$; [Orsi et al. \[2014\]](#)). Ce modèle a été optimisé pour les conditions actuelles au Groenland et pour certains sites antarctiques ([Goujon et al. \[2003\]](#); [Landais et al. \[2006\]](#)).

Le modèle du LGGE est le modèle le plus complet de la littérature, mais il ne permet pas de reproduire correctement le $\Delta\hat{a}ge$ en période glaciaire dans les sites extrêmement froids du plateau Antarctique. Aucun des modèles de densification existants ne simule dans le bon sens les variations passées de $\delta^{15}N$. Nous avons donc essayé d'améliorer les simulations pour les sites extrêmes sans dégrader les simulations pour les autres sites qui ne posaient pas de problème. Notre idée était de nous concentrer sur les paramètres climatiques jouant le plus sur le processus de densification, comme la température et l'accumulation. Nous avons choisi de modifier la paramétrisation de la température dans le modèle et d'incorporer l'effet des aérosols dans le modèle comme cela avait été fait par [Freitag et al. \[2013\]](#), leur paramétrisation sera détaillé dans le chapitre suivant. Le travail effectué visait à réconcilier mesures et simulations, il sera détaillé dans le Chapitre 2 ([Bréant et al. \[2017\]](#)) et de nouvelles simulations pour les sites extrêmes seront présentées dans le Chapitre 4.

1.5 Récapitulatif des mesures effectuées au cours de mon doctorat

Comme précisé précédemment, j'ai effectué de nombreuses mesures de $\delta^{15}N$ au cours de mes trois ans de thèse. Deux carottes ont été analysées, la carotte de Dôme C et celle de Talos Dôme. Pour chaque échantillon de glace, préalablement découpé en chambre froide, les bouts de glace sont divisés en deux afin d'effectuer deux analyses simultanées. Cette technique nous permet de réduire les incertitudes sur les mesures.

Je présente dans cette section un tableau récapitulatif de toutes les mesures effectuées sur la ligne d'extraction du LSCE à Paris pendant mon doctorat.

Sites	Coordonnées	Gaz mesuré	Nombre de mesures	Profondeur concernées	Lieux
Dôme C	75°06'S,123°21'S	$\delta^{15}N$	447	1580 à 2580 m	LSCE
Talos Dôme	72°47'S,159°04'E	$\delta^{15}N$	202	1041 à 1286 m	LSCE

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des mesures effectuées pendant mon doctorat sur la ligne d'extraction du LSCE, chaque échantillon de glace a été divisé en deux, 1 échantillon + 1 replica.

Chapitre 2

Modélisation de la densification de la neige polaire lors de la dernière déglaciation au Groenland et en Antarctique

Introduction

Dans l'introduction générale et le Chapitre 1 nous avons présenté le processus de densification de la neige ainsi que différents modèles de densification existants. Depuis 40 ans, le problème majeur de ces modèles concerne la simulation du $\delta^{15}N$ pour certains sites antarctiques, comme les sites du plateau Est Antarctique où l'accumulation et la température sont basses ([Sowers and Bender \[1992\]](#); [Goujon et al. \[2003\]](#)). En effet, pour ces sites les évolutions du $\delta^{15}N$ simulé lors des transitions glaciaires-interglaciaires sont opposées aux mesures de $\delta^{15}N$ effectuées sur les carottes de glace correspondantes (Figure 2.1). Ces différences de signal entre les simulations et les mesures sont à l'origine des larges incertitudes associées à l'estimation de $\Delta\text{âge}$ pour ces sites et posent des questions sur la validité des modèles ainsi que sur notre interprétation du $\delta^{15}N$. Les problèmes de simulation du $\delta^{15}N$ pour les sites du plateau Est Antarctique sont liés à la difficulté de simuler les déglaciations, car les effets de la température et de l'accumulation sont opposés sur la modélisation de l'épaisseur du névé. Comme il n'existe pas d'analogue actuel aux conditions glaciaires de certains sites en Antarctique de l'Est comme Vostok ou Dôme C, la prédiction de la LID par les modèles de densification dans cette zone de température et

d'accumulation extrêmement faibles ne peut pas être testée et est donc entachée d'une grande incertitude. Ces difficultés avaient été illustrées par Landais et al. (2006) et Capron et al. (2013) par des comparaisons entre les sorties du modèle de densification du LGGE et des données de $\delta^{15}N$ en Antarctique de l'Est.

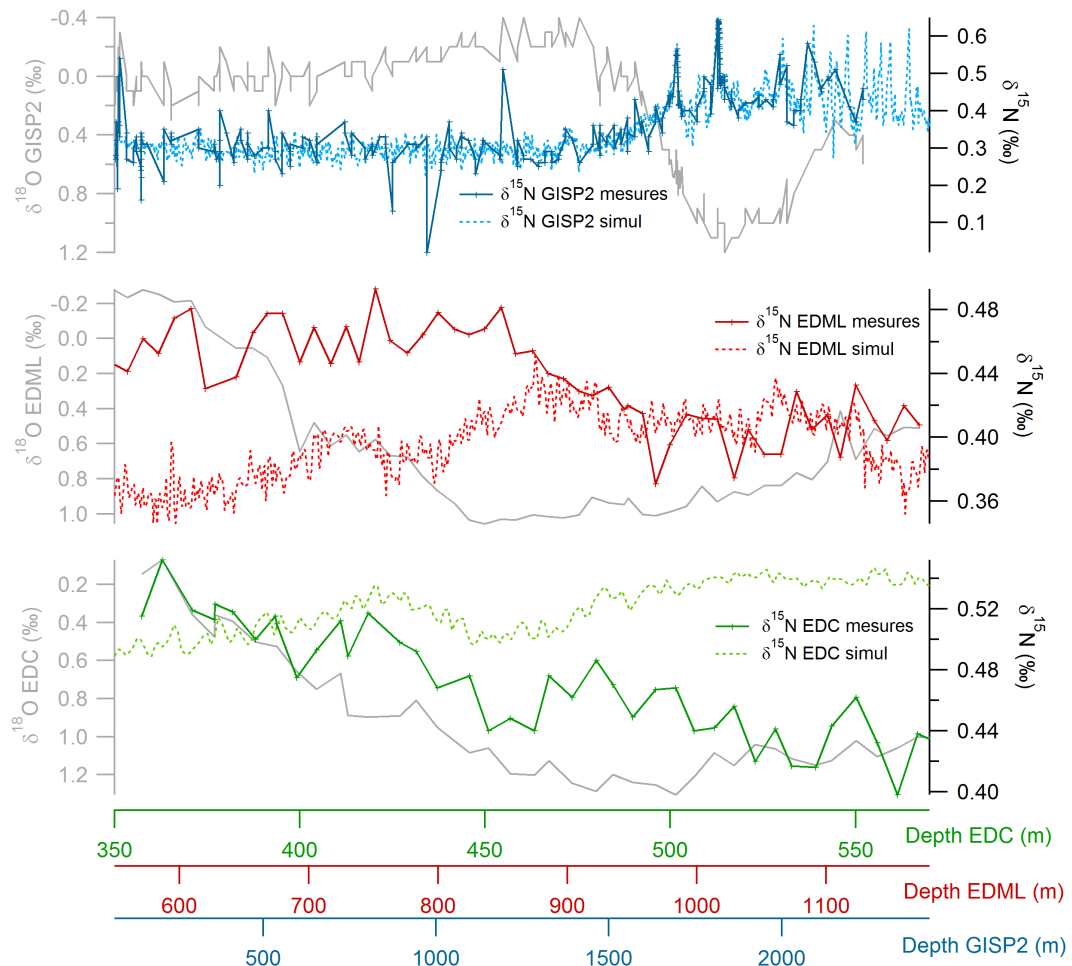


FIGURE 2.1 – Comparaison des mesures en $\delta^{18}O$ et $\delta^{15}N$ et des simulations en $\delta^{15}N$ effectuées avec le modèle du LGGE (Goujon et al. [2003]) pour les sites GISP2, EDML et EDC (inspirée de la Figure III.5 dans Capron [2010]).

2.1 Inter-comparaison de modèles de densification

Plus récemment, Lundin et al. [2017] ont montré des résultats étendus à un ensemble de modèles de densification. Tous les modèles présentés dans cette synthèse montrent une augmentation de la profondeur de la LID pour une augmentation de l'accumulation et une diminution de la LID

pour une augmentation de la température; ou en revanche, les variations de profondeur pour un même test ne sont pas les mêmes (Figure 2.2). Par exemple, pour l'expérience 2 de la température (ex2 dans la Figure 2.2), l'amplitude de la LID entre -40°C et -35°C (l'accumulation restant constante) est de 11 m pour le modèle d'Herron and Langway (HLS) et de 9 m pour le modèle de Goujon (GOU). Pour le test d'accumulation 5 (ex5 dans la Figure 2.2), l'amplitude de variation de la LID entre 0.15 m/s et 0.20 m/s est de 8 m pour HLS et de 4 m pour GOU. De plus, cet article ne présente pas de simulation pour des températures inférieures à -50°C , c'est à dire pour des conditions pour lesquelles nous n'avons pas des mesures dans des névés actuels. Nous pouvons donc nous attendre à des différences encore plus grandes entre les modèles dans ces conditions.

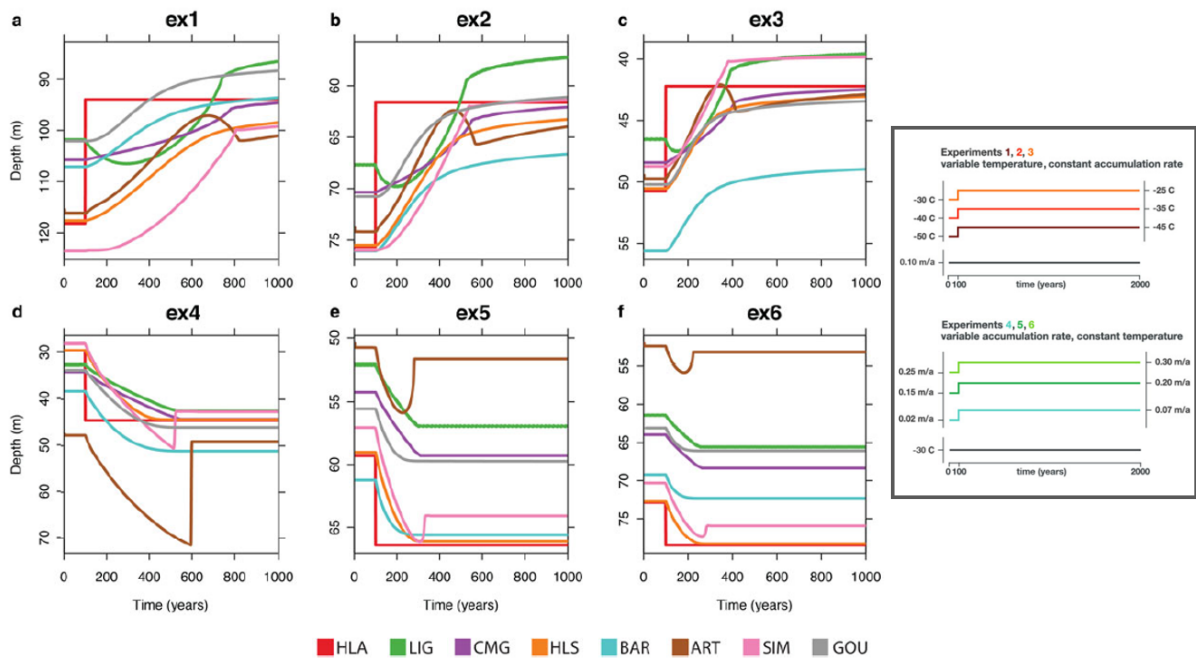


FIGURE 2.2 – Tests pour les 6 expériences de Lundin et al. [2017] avec les différents modèles calculant la profondeur de fermeture des bulles (BCO pour Bubble Close-Off; Figure 10 dans Lundin et al. [2017]). (a-c) : la profondeur du BCO diminue avec l'augmentation des températures (d-f) : la profondeur du BCO augmente avec l'augmentation de l'accumulation
HLA = Herron and Langway [1980] : Analytic solution; HLS = Herron and Langway [1980] : Stress-based solution; BAR= Barnola et al. [1991]; GOU = Goujon et al. [2003]; ART = Arthern et al. [2010]; LIG = Ligtenberg et al. [2011]; SIM = Simonsen et al. [2013]; CMG = Cummings et al. [2013]

En outre, aucun de ces modèles n'est capable de prédire une augmentation de la LID lors d'une déglaciation à basse température comme suggérée par les mesures de $\delta^{15}\text{N}$. Il paraît donc important de revisiter la construction de ces modèles à la lumière des études récentes. Notamment,

Capron et al. [2013] ont suggéré que l'effet de la température sur la densification à basse température était trop important et Freitag et al. [2013] ont suggéré que l'effet des poussières sur le métamorphisme du névé devait être pris en compte dans le métamorphisme de la neige. Ils ont montré que la vitesse de densification peut aussi être sensible à la teneur en impuretés dans le névé, et pas seulement dépendante de la température et de l'accumulation (Freitag et al. [2013]). Ils ont proposé un nouveau modèle de densification qui prend en compte l'effet des poussières sur la densification des névés polaires. Pour cela, ils ont modifié les modèles de Herron and Langway [1980] et de Pimienta-Barnola (Barnola et al. [1991]) en introduisant un effet des poussières qui diminue l'énergie d'activation nécessaire à la déformation. Motivés par les récents résultats de Hörhold et al. [2012], l'effet des poussières est formulé sur une base empirique qui utilise la corrélation entre variations saisonnières des concentrations en calcium (Ca^{2+}) et variabilité de la densité. Les profils de densité à haute résolution simulés et mesurés montrent un bon accord. La même paramétrisation est appliquée pour les sites du Groenland et de l'Antarctique. Les résultats suggèrent que le rôle des poussières est important à prendre en compte si l'on veut modéliser au mieux la densification polaire passé pour tous les sites.

2.2 Modélisation de l'évolution de l'épaisseur du névé pendant la dernière déglaciation

Nous nous sommes inspirés des études menées sur le frittage des céramiques à chaud (Bernache-Assollant [2005]), pour la physique du processus de densification de la neige polaire, qui suggèrent plusieurs mécanismes de densification en fonction de la température. Nous avons aussi testé la paramétrisation de l'effet des poussières de Freitag et al. [2013] et évalué l'impact de ces modifications sur la simulation de profils de densité de névés actuels. Puis nous avons confronté les résultats du modèle pour la dernière déglaciation aux données de $\delta^{15}N$. C'est le travail que nous présentons dans ce chapitre, au travers de l'article "*Modelling firn thickness evolution during the last deglaciation : constraints on sensitivity to temperature and impurities*", publié en 2017 dans *Climate of the Past*.



Modelling firn thickness evolution during the last deglaciation: constraints on sensitivity to temperature and impurities

Camille Bréant^{1,2}, Patricia Martinerie², Anaïs Orsi¹, Laurent Arnaud², and Amaëlle Landais¹

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR8212, CEA-CNRS-UPS/IPSL, Gif-sur-Yvette, France

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, IGE, UMR5001, Grenoble, 38000, France

Correspondence to: Camille Bréant (camille.breant@univ-grenoble-alpes.fr)

Received: 14 September 2016 – Discussion started: 12 October 2016

Revised: 1 June 2017 – Accepted: 2 June 2017 – Published: 13 July 2017

Abstract. The transformation of snow into ice is a complex phenomenon that is difficult to model. Depending on surface temperature and accumulation rate, it may take several decades to millennia for air to be entrapped in ice. The air is thus always younger than the surrounding ice. The resulting gas–ice age difference is essential to documenting the phasing between CO₂ and temperature changes, especially during deglaciations. The air trapping depth can be inferred in the past using a firn densification model, or using $\delta^{15}\text{N}$ of air measured in ice cores.

All firn densification models applied to deglaciations show a large disagreement with $\delta^{15}\text{N}$ measurements at several sites in East Antarctica, predicting larger firn thickness during the Last Glacial Maximum, whereas $\delta^{15}\text{N}$ suggests a reduced firn thickness compared to the Holocene. Here we present modifications of the LGGE firn densification model, which significantly reduce the model–data mismatch for the gas trapping depth evolution over the last deglaciation at the coldest sites in East Antarctica (Vostok, Dome C), while preserving the good agreement between measured and modelled modern firn density profiles. In particular, we introduce a dependency of the creep factor on temperature and impurities in the firn densification rate calculation. The temperature influence intends to reflect the dominance of different mechanisms for firn compaction at different temperatures. We show that both the new temperature parameterization and the influence of impurities contribute to the increased agreement between modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ evolution during the last deglaciation at sites with low temperature and low accumulation rate, such as Dome C or Vostok. We find that a very low sensitivity of the densification rate to temperature has to be used in the coldest conditions. The inclusion of im-

purity effects improves the agreement between modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ at cold East Antarctic sites during the last deglaciation, but deteriorates the agreement between modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ evolution at Greenland and Antarctic sites with high accumulation unless threshold effects are taken into account. We thus do not provide a definite solution to the firnification at very cold Antarctic sites but propose potential pathways for future studies.

1 Introduction

Ice cores are important tools to decipher the influence of different forcings on climate evolution. They are particularly useful for reconstructing the past variations in polar temperature and greenhouse gases. The longest record covers the last eight glacial–interglacial cycles (EPICA community members, 2004; Jouzel et al., 2007; Loulergue et al., 2008; Lüthi et al., 2008) and very-high-resolution climate records can be retrieved from ice cores drilled in high-accumulation regions (Marcott et al., 2014; Rhodes et al., 2015; WAIS Divide Project Members, 2013, 2015).

Polar ice is a porous medium and contains bubbles filled with ancient atmospheric air, allowing the reconstruction of the atmospheric composition in the past. The air is trapped at about 50–120 m under the ice sheet surface. Above that depth the interstitial air in firn pores remains in contact with the atmosphere. Consequently, the air is always younger than the surrounding ice, and this age difference, Δage , can reach several millennia at the low temperature and accumulation rate sites of East Antarctica.

A precise determination of Δ age is essential to quantify the link between temperature changes recorded in the water isotopic measurements on the ice phase and greenhouse gas concentrations recorded in the gas phase. Still, quantifying the temporal relationship between changes in greenhouse gas concentrations in air bubbles and changes in polar temperature recorded in the isotopic composition of the ice is not straightforward. One way to address this question is through the development of firn densification models that depict the progressive densification of snow to ice and the associated decrease in porosity. Below a certain threshold density, the pores seal off and the air is trapped. The firn densification models thus calculate the lock-in depth (hereafter LID) according to surface climatic conditions. A higher temperature accelerates the firn metamorphism and leads to a shallower LID. Conversely, a higher snow accumulation at the surface will have the effect of increasing the firn sinking speed and hence deepening the LID.

On glacial–interglacial timescales, increasing temperature is associated with increasing snow accumulation. Indeed, the thermodynamic effect dominates when dealing with long-term averages (several thousands of years), even if accumulation and temperature are not always correlated on millennial and centennial timescales in polar regions, especially in coastal areas (e.g. Fudge et al., 2016; Altnau et al., 2015). As a consequence, we observe joint increases in both accumulation and temperature for all available ice cores covering the last deglaciation. In the firn densification model, both effects partially compensate for each other, with the temperature effect being dominant in the current densification models for the LID simulation over glacial–interglacial transitions in deep drilling sites of the East Antarctic plateau, hence leading to the modelled LID decrease.

A first class of densification models is based on an empirical approach to linking accumulation rate and temperature at different polar sites to densification rates (allowing the match between the modelled and the measured density profiles) (e.g. Herron and Langway, 1980). The Herron and Langway (1980) model assumes that the porosity (air space in the firn) variations directly relate to the weight of the overlying snow, hence the accumulation rate. A temperature dependence following an Arrhenius law is also implemented to account for a more rapid compaction at higher temperature. Finally, the exact model sensitivity to temperature and accumulation rate is adjusted empirically in order to simulate observed density profiles. Measured density profiles exhibit different densification rates above and below 550 kg m^{-3} so that different empirical laws are used for densities above and below this threshold. Indeed, 550 kg m^{-3} corresponds to the observed maximum packing density of snow (e.g. Anderson and Benson, 1963), hence to a change in the driving mechanism of firnification.

Despite its simple empirical description, and although more sophisticated empirical models have been developed (Arthern et al., 2010; Helsen et al., 2008; e.g. Li and Zwally,

2004; Ligtenberg et al., 2015), the Herron and Langway (1980) firn model often provides good-quality results and is still used in a number of ice core studies (e.g. Buizert et al., 2015; Overly et al., 2016; Lundin et al., 2017). However, its validity is questionable when used outside of its range of calibration, such as for glacial periods at cold sites on the East Antarctic plateau for which no present-day analogue exists. As a consequence, firn models including a more physical description of densification have been developed (e.g. Arnaud et al., 2000; Salamatin et al., 2009). The model developed over the past 30 years at Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) (Arnaud et al., 2000; Barnola et al., 1991; Goujon et al., 2003; Pimienta, 1987) aims at using a physical approach that remains sufficiently simple to be used on very long timescales (covering the ice core record length). More complex models, explicitly representing the material microstructure, have been developed but require a lot more computing time (Hagenmuller et al., 2015; Miller et al., 2003). Still, the simplified physical mechanisms in our model include parameters adjusted through comparison of modelled and measured present-day firn density profiles, which may induce biased results outside the range of calibration.

In parallel to firn densification modelling, past firn LID can also be determined using the $\delta^{15}\text{N}$ measurements in the air trapped in ice cores. Indeed, in the absence of transient thermal gradients, the $\delta^{15}\text{N}$ trapped at the bottom of the firn is mainly related to the diffusive column height (DCH). This is due to gravitational settling in the firn following the steady-state barometric equation (Craig et al., 1988; Schwander, 1989; Sowers et al., 1989):

$$\begin{aligned} \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}} &= \left[\exp\left(\frac{\Delta m g z}{RT_{\text{mean}}}\right) - 1 \right] 1000 \\ &\approx \frac{g z}{RT_{\text{mean}}} \Delta m \times 1000 (\text{‰}), \end{aligned} \quad (1)$$

where Δm is the mass difference (kg mol^{-1}) between ^{15}N and ^{14}N , g is the gravitational acceleration (9.8 m s^{-2}), R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_{mean} is the mean firn temperature (K), and z is the noted DCH. In the absence of convection at the top of the firn, the firn LID is equal to the DCH.

In Greenland ice cores, where strong and abrupt surface temperature changes occurred during the last glacial period and deglaciation, $\delta^{15}\text{N}$ is also affected by strong thermal fractionation. An abrupt warming (on the order of 10°C in less than 50 years) indeed induces a transient temperature gradient of a few degrees in the firn (Severinghaus et al., 1998; Guillevic et al., 2013; Kindler et al., 2014). $\delta^{15}\text{N}$ is thus modified as $\delta^{15}\text{N}_{\text{therm}} = \Omega \cdot \Delta T$, where Ω is the thermal fractionation coefficient (Grachev and Severinghaus, 2003), and this thermal signal is superimposed on the gravitational one (the $\delta^{15}\text{N}_{\text{therm}}$ observed is lower than 0.15 ‰) in most cases.

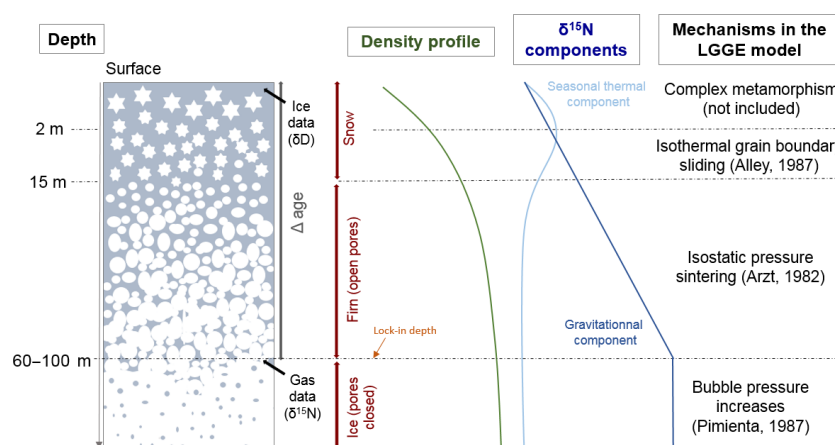


Figure 1. Overview of snow densification and influence on the $\delta^{15}\text{N}$ profile in the absence of any significant convective zone as observed in most present-day $\delta^{15}\text{N}$ profiles (Landais et al., 2006; Witrant et al., 2012).

While models can reproduce the observed $\delta^{15}\text{N}$ at Greenland sites over the last climatic cycle, a strong mismatch is observed for cold Antarctic sites, especially on the East Antarctic plateau (Dreyfus et al., 2010). In particular, both the empirical and physical models predict a decrease in the LID during glacial to interglacial transitions (Goujon et al., 2003; Sowers et al., 1992), while the $\delta^{15}\text{N}$ evolution indicates an increase in the LID (Capron et al., 2013; Sowers et al., 1992). The decrease in the LID in the models is caused by the increase in temperature during the deglaciation, which has a stronger impact than the increase in the accumulation rate. The differences in modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ for glacial periods at cold sites on the East Antarctic plateau have important consequences for the Δage estimate and hence the ice core chronology: using the firn densification models, the modelled Δage for the glacial period at Vostok and Dome C is too large by several centuries (Loulergue et al., 2007; Parrenin et al., 2012).

Several hypotheses have already been invoked to explain the $\delta^{15}\text{N}$ model–data mismatch in Antarctica as detailed in Landais et al. (2006), Dreyfus et al. (2010), and Capron et al. (2013). First, the firnification models have been developed and tuned for reproducing present-day density profiles and it is questionable to apply them to glacial climate conditions in Antarctica for which no present-day analogues are available. Second, increasing impurity concentration has been suggested to fasten firn densification during the glacial period (Freitag et al., 2013; Hörhold et al., 2012). Third, a ~ 20 m deep convective zone has been evidenced in the megadunes region in Antarctica (Severinghaus and Battle, 2006), hence suggesting that deep convective zones can develop in glacial periods in Antarctica and explain the mismatch between firn densification model and $\delta^{15}\text{N}$ data (Caillon et al., 2003). This hypothesis can explain the mismatch between modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ at EPICA Dronning Maud Land (EDML) during the glacial period by invoking a 10 m convective zone

(Landais et al., 2006). However, it has been ruled out for explaining the strong mismatch between model and $\delta^{15}\text{N}$ data at EPICA Dome C (EDC) for the last glacial period (Parrenin et al., 2012). Fourth, firn densification is very sensitive to changes in temperature and accumulation rate so that uncertainties in the surface climate parameters can lead to a biased value of the modelled LID and hence $\delta^{15}\text{N}$. Fifth, a significant thermal fractionation signal can affect the total $\delta^{15}\text{N}$ signal. However, this hypothesis has been ruled out by Dreyfus et al. (2010) based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{40}\text{Ar}$ data on the last deglaciation at EDC.

In this study, we test whether simple modifications of the LGGE model can reduce the model–data mismatch for the LID evolution over the last deglaciation at sites on the East Antarctic plateau. In particular, it has been suggested by Capron et al. (2013) that the firn densification rate is underestimated at very low temperatures. We also examine the possible influence of impurity concentration in the LGGE model following the approach from Freitag et al. (2013) and Hörhold et al. (2012). The paper is organized as follows. In the next section (Sect. 2) we present the physical model with a focus on recent modifications. In Sect. 3, we compare the model output to present-day observed firn density profiles and $\delta^{15}\text{N}$ data over the last deglaciation at different polar sites from Greenland and Antarctica. Section 4 summarizes our conclusions.

2 Densification model description and improvements

An in-depth description of the LGGE firn densification model is provided in Goujon et al. (2003). Here we first briefly summarize its content and then detail the modifications introduced in this study. The main inputs to the model are temperature and snow accumulation rate (Text S1 in the Supplement). During climatic transitions occurring on timescales similar to or shorter than firnification, the prop-

agation of the atmospheric temperature signal into the firn has to be taken into account (Schwander et al., 1997). The thermomechanical model comprises four modules. A simple ice sheet flow module calculates the vertical speed in a 1-D firn and ice column. This vertical speed is used in the thermal module to calculate heat advection. The thermal module solves the heat transfer equation, which combines heat advection and heat diffusion across the whole ice sheet thickness. Using the resulting temperature profile in the firn, the mechanical module evaluates the densification rates resulting from three successive mechanisms detailed below. Finally, a gas–age module keeps track of snow layers sinking in a Lagrangian mode and uses a gas trapping criterion in order to evaluate the gas trapping depth and the ice age–gas age difference (Δ age).

The model does not take into account the complex mechanisms associated with snow metamorphisms under the influence of strong temperature gradients, wind, and sublimation–recondensation (Colbeck, 1983; Kojima, 1967; Mellor, 1964). This kind of metamorphism affects the 1–3 m at the top of the firn and has a minor role in the modelled LID.

Below this depth, the densification of snow into ice has been divided into three stages (e.g. Maeno and Ebinuma, 1983, and references therein; Fig. 1). The first stage, named snow densification as in Goujon et al. (2003), corresponds to a rearrangement and packing of snow grains until it approaches the maximum compaction at a density of about 550 kg m^{-3} (or 0.6 on a unitless scale relative to the density of pure ice) defined as the critical density. The second stage represents the firn densification by sintering associated with viscoplastic deformation. Finally, when the bubbles are closed (at a relative density of about 0.9), the ice densification is driven by the difference in pressure between air trapped in bubbles and the solid ice matrix subject to the weight of the overlying firn structure. In reality, the adjacent densification mechanisms likely coexist at intermediate densities. Below, we further describe the mechanical structure of the model with a focus on recent modifications and proposed parameterizations. We refer to Arnaud et al. (2000) and Goujon et al. (2003) for more details.

The model uses macroscopic (simplified) mechanical laws, which link the densification speed (dD_{rel}/dt , in terms of relative density ($D_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{ice}}}$)) to its main driving force: the overburden pressure of overlying snow. It is important to note that in our model, the accumulation rate influences firn densification only through the overburden pressure:

$$P(h) = g \int_0^h \rho dz, \quad (2)$$

where g is the gravity constant and ρ is the density in kilograms per cubic metre. This differs from the Herron and Langway (1980) model in which the effect of accumulation rate is adjusted and expressed with a different power

law for snow and firn densification rates. In porous materials, the overburden pressure P is transmitted through contact areas between grains rather than the entire surface of the material. This is expressed by replacing P with an effective pressure P_{eff} in mechanical stress–strain laws. The relationship between P and P_{eff} depends on the material geometry (e.g. Eq. A4 in Goujon et al., 2003). A higher temperature (T) facilitates the deformation of materials, and this effect is commonly represented by an Arrhenius law: $e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$, where R is the gas constant and Q is an activation energy. The value of the activation energy depends on the underlying physical mechanism of ice and snow deformation, but Arrhenius expressions cannot represent deformation effects linked to ice melting. The relationships between densification speed and overburden pressure take the following general form:

$$\frac{dD_{\text{rel}}}{dt} = A_0 \times e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \times (P_{\text{eff}})^n, \quad (3)$$

where $A_0 = 7.89 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Goujon et al., 2003; Eq. A5) and n is the stress exponent. In the rest of the paper, we will refer to $A = A_0 \times e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$ as the creep parameter.

2.1 Densification of snow

During the first stage, the dominant snow densification mechanism is assumed to be isothermal boundary sliding and the model of Alley (1987) is used (Fig. 1). The geometrical approximation used to build the model represents snow as equal size spheres with a number of contacts between neighbours increasing with density. In the LGGE model, the Alley mechanism is implemented as Eq. (A1) in Goujon et al. (2003):

$$\frac{dD_{\text{rel}}}{dt} = \gamma \left(\frac{P}{D_{\text{rel}}^2} \right) \left(1 - \frac{5}{3} \times D_{\text{rel}} \right). \quad (4)$$

It directly relates to Eq. (5) in Alley (1987):

$$\frac{dD_{\text{rel}}}{dt} = \frac{2}{15} \times \frac{\lambda}{\nu} \times \frac{R}{r^2} \times \left(1 - \frac{5}{3} \cdot D_{\text{rel}} \right) \times \frac{P}{D_{\text{rel}}^2}, \quad (5)$$

where λ is the bond thickness, ν the bond viscosity, R the grain radius, and r the bond radius. P is expressed as a function of accumulation and gravity (Eq. 2).

The important simplification in the LGGE model is the replacement of geometry-dependent parameters, not available for past conditions, with a variable γ , adjusted in order to obtain a continuous densification rate at the boundary between the first and the second stages of densification.

A first modification in this module consists of extending the Alley (1987) scheme to the upper 2 m of the firn rather than using a constant density value. Indeed, since the model is not able to represent the metamorphism of the first 2 m, we impose a constant pressure of 0.1 bar (see Eq. 6), which is an approximation of the pressure at 2–3 m depth. It results in a

nearly constant densification rate in the top 2–3 m rather than a constant density in the top 2 m.

The second modification concerns the transition between the snow and firn densification stages at the relative density of 0.6. In Eq. (4), the term $\left(1 - \frac{5}{3} \times D_{\text{rel}}\right)$ implies that the densification speed drops to zero at $D_{\text{rel}} = \frac{3}{5}$ (i.e. 0.6 the maximal compaction density). The second stage of densification (firn densification) is driven by an important overburden pressure on the contact area hence associated with a high densification speed. The transition between the sharp decrease in the densification speed for D_{rel} values close to 0.6 in the snow densification stage and the high densification speed at the beginning of the firn densification (i.e. in the same range of values for D_{rel}) causes some model instabilities, especially at sites with high temperature and accumulation rate. In order to improve the model stability, we go back to the definition of the term $\left(1 - \frac{5}{3} \times D_{\text{rel}}\right)$ in the initial formulation of Alley (1987). This term relies on a correlation between the coordination number (N) and relative density: $D_{\text{rel}} = 10N$. We slightly modified this relationship and impose $D_{\text{rel}} = 10N - 0.5$, which better matches the data in Fig. 1 of Alley (1987). This results in replacing the term $\left(1 - \frac{5}{3} \times D_{\text{rel}}\right)$ in Eq. (4) with $\left(1 + \frac{0.5}{6} - \frac{5}{3} \times D_{\text{rel}}\right)$. This modification shifts the density at which the densification rate becomes zero from 0.6 to 0.65 and suppresses the model instability.

We also examine the effect of temperature on the first-stage densification mechanism and on the critical density. Alley (1987) calculated an activation energy of 41 kJ mol^{-1} related to (ν), consistent with recommended values for grain-boundary diffusion (42 kJ mol^{-1}) or measured from grain growth rate (Alley, 1987, and references therein). In Goujon et al. (2003), no explicit temperature effect is used but the parameter γ varies by several orders of magnitude from site to site. The parameter γ is calculated to maintain a continuous densification rate between the first and second stages at a chosen critical density. We translate the variations from site to site of $\gamma = (2\lambda R)/(15\nu r^2)$, where λ is the bond thickness, R the grain radius, ν the bond viscosity, and r the bond radius (as in Eq. 5), into $\gamma = \gamma' \exp(-Q/RT)$ and calculate the activation energy Q using a classical logarithmic plot as a function of $1000/T$ (see e.g. Herron and Langway, 1980). We obtain a value of 48 kJ mol^{-1} . Using the revised temperature dependency for the firn densification mechanism (see next section), a slightly higher value of $Q = 49.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ is calculated (Fig. S1 in the Supplement). This is fairly similar to the values in Alley (1987) but much higher than the value in the upper firn of the Herron and Langway (1980) model: $10.16 \text{ kJ mol}^{-1}$. Incorporating this explicit temperature dependency term, we obtain our new final expression for the

upper firn densification rate:

$$\frac{dD_{\text{rel}}}{dt} = \gamma' \left(\frac{\max(P, 0.1 \text{ bar})}{D_{\text{rel}}^2} \right) \left(1 + \frac{0.5}{6} - \frac{5}{3} \times D_{\text{rel}} \right) \times e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}, \quad (6)$$

where $\gamma' \times e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$ is equivalent to γ in Eq. (4). However, γ varies by 2 orders of magnitude as a function of temperature, whereas γ' remains in the range from 0.5×10^9 to $2 \times 10^9 \text{ bar}^{-1}$.

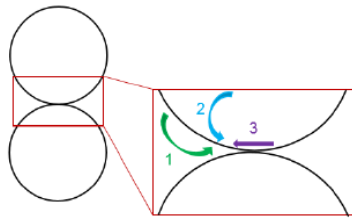
Finally, the temperature dependency of the critical density, which defines the boundary between the first and second stage densification mechanisms, is also re-evaluated. According to Benson (1960), Arnaud (1997), and Arnaud et al. (2000), this critical density increases with temperature. However, the slope change in density profiles associated with the critical density may be difficult to locate and the Benson (1960) and Arnaud (1997) parameterizations are based on only a few observation sites. We evaluate the critical density values, which allow the best match of density data by our model results at 22 sites and do not find any correlation between critical density and temperature or accumulation rate (Fig. S2). We thus remove this dependency with temperature included in the old version of the LGGE model and use a mean relative critical density of 0.56 at the boundary between the first and second stages of densification in the new version of the model. The effect of surface density was also tested and does not have a strong impact on the model results (Fig. S3).

2.2 Densification of firn

At this stage, the observation of density profiles with depth suggests that the densification rate is controlled by a classical power law creep as used for ice deformation (Arzt et al., 1983; Maeno and Ebinuma, 1983; Wilkinson and Ashby, 1975). Arzt (1982) proposed a pressure sintering mechanism for firn densification following a power law creep and taking into account the progressive increase in the coordination number. He solved the geometrical problem of compressing a random dense packing of monosized spheres with associated deformation of each sphere into irregular polyhedra. Equation (23) of Arzt (1982) is directly used in the firn densification model.

2.2.1 Revised temperature sensitivity of the firn densification rate

A strong assumption in the firn densification module is the constant activation energy corresponding to self-diffusion of ice (60 kJ mol^{-1}). This choice corresponds to a unique mechanism supposed to drive densification. Densification is thus assumed to be driven by dislocation creep (Ebinuma and Maeno, 1987) in which the associated mechanism is lattice



- (1) Mechanism 1: close to melting temperature - mass transfer by diffusion (potential mechanism for high temperature)
- (2) Mechanism 2: low temperature - lattice diffusion (classical mechanism)
- (3) Mechanism 3: very low temperature - boundary diffusion from grain boundary (potential mechanism for low temperature)

Figure 2. Different sintering mechanisms of snow for different temperatures proposed by analogy with the hot ceramic sintering (inspired by Fig. 1 in Ashby, 1974). Note that more sintering mechanisms can be found in the literature: in their initial figure, Ashby (1974) mentioned six different mechanisms but only two permit densification (lattice diffusion and boundary diffusion from grain boundary). The attributions of three different mechanisms for the firn densification model based on the powder aggregate study from Ashby (1974) is only a working hypothesis here.

diffusion or self-diffusion. On the grain scale, we can describe the lattice diffusion processes associated with dislocation as diffusion within the grain volume of a water molecule from a dislocation site in the ice lattice to the grain neck in order to decrease the energy associated with grain boundaries (Blackford, 2007). Typically, an activation energy of 60 to 75 kJ mol⁻¹ is associated with this mechanism (Arthern et al., 2010; Barnes et al., 1971; Pimienta and Duval, 1987; Ramseier, 1967, and references therein).

However, multiple studies have already shown that several (six or more) mechanisms can act together for firn or ceramic sintering (Ashby, 1974; Blackford, 2007; Maeno and Ebinuma, 1983; Wilkinson and Ashby, 1975): lattice diffusion from dislocations, grain surfaces, or grain boundaries; vapour transport; and surface and boundary diffusions. In order to properly take these different mechanisms into account, different activation energies (one activation energy per mechanism) should ideally be introduced in the firn densification model. Actually, it has been observed that, at warm temperature, an activation energy significantly higher than 60 kJ mol⁻¹ could be favoured (up to 177 kJ mol⁻¹ between -1 and -5 °C; Jacka and Li, 1994) in order to best fit density profiles with firn densification models (Arthern et al., 2010; Barnes et al., 1971; Jacka and Li, 1994; Morgan, 1991). This suggests that a mechanism different from lattice diffusion is dominant for grain compaction at high temperature (i.e. higher than -10 °C). At low temperature (-50 °C), by analogy with ceramic sintering, lattice diffusion from the surface of the grains and/or boundary diffusion from grain boundaries should be favoured (Ashby, 1974). The activation energy for surface diffusion is estimated to be in the range of 14–38 kJ mol⁻¹ (Jung et al., 2004; Nie et al., 2009).

Following these arguments and despite the lack of experimental constraints to test this assumption, we propose a new heuristic parameterization of the activation energy in the LGGE firn densification model that increases the firn densification rate at low temperatures. We have thus enabled the introduction of three adjusted activation energies as proposed

in Table 1 and Fig. 2. We have replaced the creep parameter in Eq. (3) with

$$A = A_0 \times \left(a_1 \times e^{-\frac{Q_1}{RT}} + a_2 \times e^{-\frac{Q_2}{RT}} + a_3 \times e^{-\frac{Q_3}{RT}} \right). \quad (7)$$

We have chosen a minimal number of mechanisms (Eq. 3) for simplicity in the following but the conclusions of our work would not be affected by a choice of more mechanisms.

When building the new parameterization of the activation energy (Eq. 7), the determination of Q_1 , Q_2 , and Q_3 on the one side and a_1 , a_2 , and a_3 on the other side are not independent of each other. We first determine three temperature ranges corresponding to the dominant mechanisms. Then we attribute values to the activation energies Q_1 , Q_2 , and Q_3 . The coefficients a_1 , a_2 , and a_3 are finally adjusted to produce the expected evolution of the creep parameter with temperature, to best reproduce $\delta^{15}\text{N}$ evolution over deglaciations (Sect. 3.2) and respect the firn density profiles available (Sect. 3.1).

Hundreds of sensitivity tests have been performed imposing three activation energies at three different typical temperatures, T_i . The initial values for Q_i are chosen as explained above (high value for Q_1 , Jacka and Li, 1994; classical value between 60 and 70 kJ mol⁻¹ for Q_2 ; and low value for Q_3 to increase the densification rate at low temperature). The initial values for a_i are derived through $a_i \cdot \exp(-Q_i/RT_i) = a_0 \cdot \exp(-60\,000/RT_i)$ and variations around the initial values of Q_i and a_i are randomly generated. Only the values leading to realistic densification speed are kept and we found the optimal tuning through reduction of the mismatch between model and data, especially for the deglacial amplitude of $\delta^{15}\text{N}$ in Dome C and Vostok. The constraint of keeping a correct agreement of model results with present-day density profiles and for the last deglaciation at warm sites strongly reduces the possible choices of a_i and Q_i (Sect. 3). The best value obtained for Q_3 is lower than published values for surface or boundary diffusion but is necessary to reproduce the deglaciation at cold East Antarctic sites. Sensitivity test C will illustrate the effect of using a higher value.

Table 1. Preferred set of values for the three activation energies and associated pre-exponential constants.

Activation energy (J mol ⁻¹)	Coefficient
$Q_1 = 110\,000$	$a_1 = 1.05 \times 10^9$
$Q_2 = 75\,000$	$a_2 = 1400$
$Q_3 = 1500$	$a_3 = 6.0 \times 10^{-15}$

The resulting expression for the creep parameter A (Eq. 7) does not strongly differ from using simply $A = A_0 \times e^{\left(-\frac{60\,000}{RT}\right)}$, as used in the original model. To illustrate this point, we calculated an equivalent activation energy, Q_{eq} , such that $A = A_0 \times e^{\left(-\frac{Q_{\text{eq}}(T)}{RT}\right)}$, and found that Q_{eq} varies between 54 and 61 kJ mol⁻¹ (Fig. S4). Thus, only moderate changes to the densification equation are needed to improve the behaviour of the model at cold temperature. In addition, only moderate changes in Q_{eq} are allowed to preserve the consistency between model results and present-day density profiles.

2.2.2 Sensitivity of the firn densification rate to impurities

Firn densification can be influenced by impurity content in snow. Alley (1987) already suggested that grain growth is influenced by impurities dissolved in ice and that impurities in the grain boundaries affect the relative movement of snow grains. More recently, Hörhold et al. (2012) observed a correlation between the small-scale variability in density and calcium concentration in Greenland and Antarctic firn cores. Based on this observation, Freitag et al. (2013) proposed that the densification rate depends on the impurity content. They implemented an impurity parameterization in two widely used densification models (Herron and Langway, 1980; Barnola et al., 1991) and were able to reproduce the density variability in two firn cores from Greenland and Antarctica.

We have implemented this parameterization in our model with the simple assumption that the impurity effect is the same for all mechanisms. It allows us to keep the number of tunable parameters to a minimum, even though this assumption is probably not correct for the vapour diffusion process. Note however that this will not affect the applications discussed below since vapour diffusion is only important for warm sites. Concretely, we start again from the evolution of the creep parameter with respect to temperature given in Eq. (7) and add a dependency to calcium concentration such

as

if $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Ca}^{2+}]_{\text{crit}}$:

$$Q' = f_1 \times \left[1 - \beta \ln \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{crit}}} \right) \right] \times Q \quad (8)$$

if $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{Ca}^{2+}]_{\text{crit}}$: $Q' = f_1 \times Q$, (9)

with $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{crit}} = 0.5 \text{ ng g}^{-1}$ (the detection limit of continuous flow analysis). Q' represents the new activation energy calculated as a function of the calcium concentration for each site. Our main simulations are performed with the f_1 and β calculated by Freitag et al. (2013) for application within the Herron and Langway model: $f_1 = 1.025$ and $\beta = 0.01$. Using the values for application within the Pimienta–Barnola model ($f_1 = 1.015$, $\beta = 0.0105$) leads to similar results (Sect. 3.2). For a first evaluation of the impurity effect in our model, both the temperature and impurity effects are combined through the application of Eqs. (8) and (9) to each of the three different activation energies Q_1 , Q_2 , and Q_3 . We use raw data of the calcium concentration for all the sites when available even if questions may arise as to whether calcium concentration is the best diagnostic for dust content.

The values of a_i and Q_i were not readjusted after the implementation of impurity effects to avoid adding tuning parameters. Still, because the large range of calcium concentrations encountered in past climate conditions has a strong impact on model results, this may be a solution to reduce the model–data mismatch. This is explored in Sect. 3 through a sensitivity test D. In the same section, we will also propose a modification of the Freitag parameterization using thresholds to reduce the model–data mismatch.

2.3 Densification of ice

As in Goujon et al. (2003), the final densification stage begins at the close-off density derived from air content measurements in mature ice. Further porosity reduction results in an air pressure increase in the bubbles (Martinerie et al., 1992, Appendix 1). This density is calculated using the temperature-dependent close-off pore volume given by Martinerie et al. (1994). Further densification of this bubbly ice is driven by the pressure difference between ice matrix and the air in bubbles (Maeno and Ebinuma, 1983; Pimienta, 1987). The densification rate strongly decreases with depth as these two opposite pressures tend to balance each other out (Goujon et al., 2003). This stage is not essential for this study since $\delta^{15}\text{N}$ entrapped in air bubbles does not evolve anymore.

2.4 Lock-in depth

In the previous version of the model, the LID was computed as a fixed close-to-total porosity ratio. The ratio value used has been adjusted for each drilling site. For example, it is 21 % for Vostok and 13 % at Summit in Goujon et al. (2003),

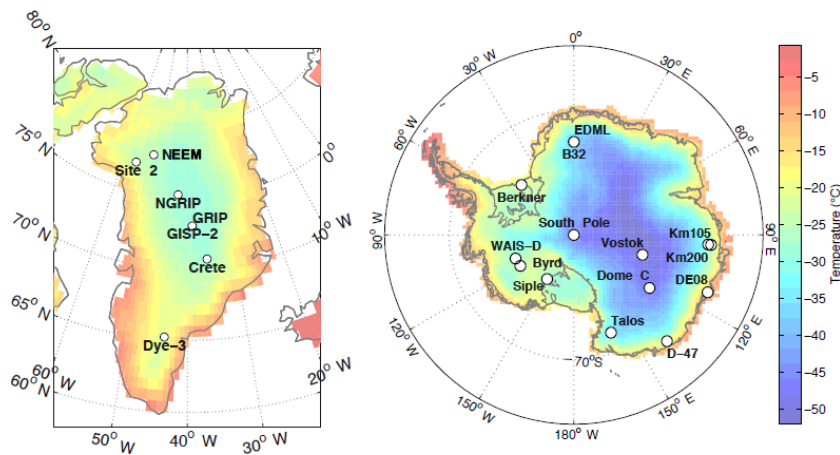


Figure 3. Maps of Greenland and Antarctica showing field sites and mean annual temperature from ERA-Interim (Dee et al., 2011).

but it was time independent and thus insensitive to climate. We revised the LID definition in order to relate its present-day geographic variations to climatic parameters.

Ideally, $\delta^{15}\text{N}$ profiles in the open porosity of the firn follow the barometric slope in the diffusive zone and show no variations in the lock-in zone. However, $\delta^{15}\text{N}$ data can deviate from this behaviour, especially at the very-low-accumulation-rate sites such as Dome C, Vostok, or Dome Fuji, where no $\delta^{15}\text{N}$ plateau is observed in the lock-in zone (Bender et al., 1994; Kawamura et al., 2006; Landais et al., 2006). Moreover, as we aim at comparing our model results with $\delta^{15}\text{N}$ data in deep ice cores, the most consistent LID definition should refer to $\delta^{15}\text{N}$ data in mature ice but very few measurements are available for recent ice. Systematic $\delta^{15}\text{N}$ measurements in the closed porosity of the deep firn or recently formed mature ice would be very helpful to better constrain the LID in the future. We take advantage of recent advances in gas transport modelling (Witrant et al., 2012) that allowed correct simulation of the $\delta^{15}\text{N}$ behaviour in deep firn. Observations of modern firn air profiles show that the thickness of the lock-in zone (the zone in the deep firn with constant $\delta^{15}\text{N}$) increases when the snow accumulation rate increases (Witrant et al., 2012). We estimate $\delta^{15}\text{N}$ in ice, i.e. after complete bubble closure, at 12 firn air-pumping sites with the Witrant et al. (2012) model. For each site, the lock-in density (ρ_{LI}) is then defined as the density at which the modelled $\delta^{15}\text{N}$ value in the open porosity of the firn equals the modelled $\delta^{15}\text{N}$ in ice. The resulting lock-in density is strongly related to the accumulation rate (Fig. S5). As a result, we parameterized the lock-in density (ρ_{LI}) as a function of the accumulation rate, following

$$\rho_{\text{LI}} = 1.43 \times 10^{-2} \times \ln(1/Ac) + 0.783. \quad (10)$$

This parameterization leads to ρ_{LI} variations in the range 780–840 kg m⁻³ (Fig. S5) and a much better agreement between the modelled LID and $\delta^{15}\text{N}$ measured in firn samples at available sites than when using a fixed close-to-total poros-

ity ratio. However, when used for simulating the LID during glacial periods with extremely low accumulation rate, it can predict a lock-in density that is higher than the close-off density, which is unrealistic. We thus also added a threshold in our new definition of the lock-in density: when ρ_{LI} exceeds the close-off density (ρ_{CO} , Sect. 2.3), we impose ρ_{LI} to be equal to ρ_{CO} .

3 Results

3.1 Firn density profiles

We assessed the behaviour of the model by comparing measured and modelled firn density profiles from 22 sites from Greenland and Antarctica (Fig. 3). Figure 4 shows this comparison at Byrd, NEEM, Dome C, and Vostok, and other sites are displayed in the Supplement (Fig. S6). A polynomial fit was adjusted to the density data in order to facilitate the comparison with model results. The data dispersion around the fit can be due to natural density variations and/or measurement uncertainties.

A comparison of snow density measurement methodologies concluded that uncertainties are about 10% (Proksch et al., 2016). Moreover, although firn density profiles are often used, the measurement technique is not always well documented. Efforts were made in this study to mention the methodology when available (Table S1 in the Supplement). At high densities (below bubble closure depth), the hydrostatic weighing technique is expected to be about 10 times more precise than simple volume and mass measurements (Gow, 1968) but is rarely used, although it is important to correctly evaluate the fairly small density difference with pure ice density. We should note that the agreement between our model results and data is good at high densities for the three sites where the hydrostatic weighing technique was used: Site 2 and D-47 (Fig. S6) as well as Byrd (Fig. 4).

High-resolution measurements on small samples often aim at documenting the natural variability in density. Our model only simulates bulk density, and to illustrate a meaningful comparison, the highest-resolution data (at DE08, B29, B32, and Dome C) were averaged over 0.25 m windows before being plotted. At some sites, a similar averaging was already performed before data publication (e.g. 1 m averaging at Byrd and Site 2, 0.5 m averaging at Mizuho). At a large number of sites, especially deep ice core drilling sites, measurements were performed on large volume samples. Still, it should be noted that at North Greenland Eemian Ice Drilling (NEEM), although large volume samples were used, the data dispersion is higher than for Byrd (Fig. 4) and part of the discrepancy between the model and data may be due to the uncertainty in the data.

For our study we gathered density data covering the whole firn depth range, for which we had confidence in the data quality and the major site characteristics (temperature, accumulation). Although the effects of uncertainties on the data and natural density variability cannot be completely separated, we evaluate the data dispersion around the polynomial fit:

$$\sigma_{\text{fit-data}} = \sqrt{\left[\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{max}}} (\rho_{\text{fit}}^i - \rho_{\text{measured}}^i)^2}{N_{\text{max}}} \right]}, \quad (11)$$

where N_{max} is the number of steps of data points, ρ_{fit} represents the regression of the density profile, and ρ_{measured} is the measured density averaged on a 0.25 m window. $\sigma_{\text{fit-data}}$ generally lies below 10.0 kg m^{-3} (Fig. 5).

In order to visualize the model–data comparison with the different versions of the model at the 22 selected sites, we calculate the following deviation in parallel to the $\sigma_{\text{fit-data}}$ above (Eq. 11):

$$\sigma_{\text{model-fit}} = \sqrt{\left[\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{max}}} (\rho_{\text{model}}^i - \rho_{\text{fit}}^i)^2}{N_{\text{max}}} \right]}. \quad (12)$$

Note that here we compare the model to the fit of the data and not directly to data because of the strong site to site differences in the data (e.g. data resolution, sample size). Figure 5 and Table S1 display the $\sigma_{\text{model-fit}}$ for the 22 different sites before and after modifications detailed in Sect. 2.

3.1.1 Data–model comparisons using the old model

Comparing our model results to density data is not trivial due to the diversity in measurement techniques and samplings discussed above, as well as the natural variability in density that we do not capture with a simplified model aiming at simulating very long timescales. A rough indication is given by comparing $\sigma_{\text{model-fit}}$ and $\sigma_{\text{fit-data}}$. They are of the same order of magnitude although $\sigma_{\text{fit-data}}$ is always lower than $\sigma_{\text{model-fit}}$ (Fig. 5), confirming that the old model is likely

not able to fully represent the diversity of the density profiles at the 22 measurement sites.

The model–data agreement is variable among the different sites even for those with similar surface climatic conditions. The temperatures and accumulation rates at Dome C and Vostok being similar, model results at these sites are similar, but the density data have a clearly different shape. At Vostok, a high densification rate is observed well above the critical density of about 550 kg m^{-3} . One possible reason is the very different flow regimes of the two sites, one being at a Dome summit, and the other on a flow line and subject to a horizontal tension (Lipenkov et al., 1989). This is not taken into account in our simplified 1-D model. Some density data at other sites also show no densification rate change near the critical density, resulting in model–data mismatches (see Siple Dome, km 105, km 200, Mizuho in Fig. S6).

The main disagreement between the old model and data is observed at the transition between the first and the second densification stages with too-high modelled densities and an associated slope change in the density profile that is too strongly imprinted. This effect is due to a densification rate that is too high in the first stage.

3.1.2 Data–model comparisons using the new model with only one activation energy

The modifications of the first densification stage described in Sect. 2.1 mainly reduce the slope change at the transition between the Alley (1987) and Arzt (1982) mechanisms (not shown). It also suppresses an instability of the previous model version, which could fail to find a continuous densification rate at the boundary between the Alley (1987) and Arzt (1982) mechanisms.

However, the new model still shows a tendency to overestimate the snow densification rate and then underestimate the densification rate in the firn, as shown for NEEM and Vostok in Fig. 4.

Still, looking at all different firn profiles, the general agreement between modelled and measured firn density profiles is preserved. The agreement between measured and modelled firn density is increased for some sites at (1) low accumulation rate and temperature in Antarctica (Dome A, Vostok, and Dome C but not South Pole) and at (2) relatively high temperature and accumulation rate (Dye 3, Siple Dome, NEEM). In parallel, a larger disagreement between model and data is observed for some other sites, particularly in coastal Antarctica (DE08, km 200, WAIS Divide). When introducing these modifications for simulating $\delta^{15}\text{N}$ evolutions over the last deglaciation, no significant changes are observed with respect to simulations run with the old LGGE model. This is not unexpected since most of the modifications concern the first stage of densification (top 10–15 m of the firn). The other modification concerns the LID definition. It only has a small impact on the model results for the glacial–interglacial tran-

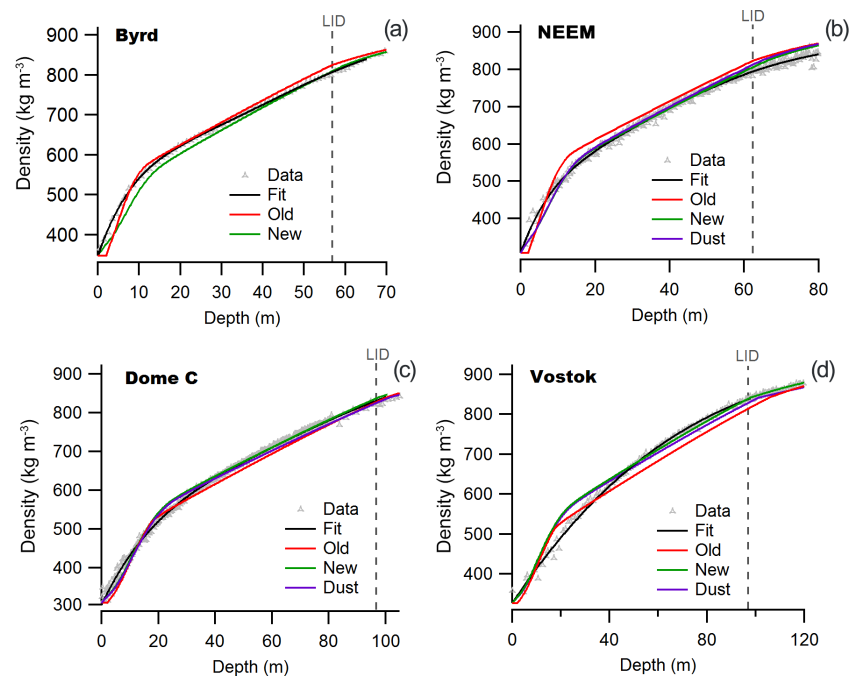


Figure 4. Density profiles of Byrd (a), NEEM (b), Dome C (c), and Vostok (d). The grey triangles correspond to the data. The black line corresponds to the polynomial fit, the red one to the old simulation, the green one to the new simulation, and the purple one to the new simulation with impurity effect.

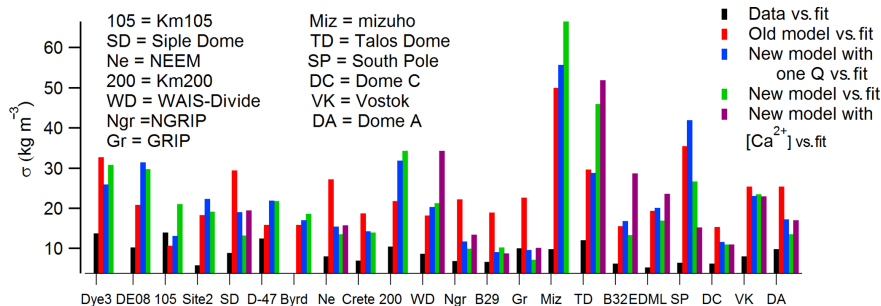


Figure 5. Representation of the $\sigma_{\text{fit-data}}$ in black and the $\sigma_{\text{model-fit}}$ (in red for the old model, in blue for the model with the new parameterization except the three activation energies, in green for the new model with three activation energy, and in purple for the new model with the impurity effect) at 22 Greenland and Antarctic sites. The site characteristics are provided in Table S1.

sitions and slightly increases the model–data mismatch over deglaciations (Fig. S7).

3.1.3 Data–model comparisons using the new model with three activation energies and implementation of impurity effect

The introduction of three different activation energies for different temperature ranges leads to changes in the modelled density profiles at high densities (above about 800 kg m^{-3}). A clear improvement is obtained for example at South Pole (Fig. S6), although the overall impact of using three activation energies remains small.

The incorporation of the impurity effect following the Freitag et al. (2013) parameterization in our model slightly deteriorates the model–data agreement because no specific re-adjustment of model parameters was performed. However, the model prediction of the density profiles remains correct, although the impurity effect parameterization was developed for a different purpose, i.e. simulating density layering (Freitag et al., 2013). This encouraged us to test this simple parameterization in glacial climate conditions.

Overall, $\sigma_{\text{model-fit}}$ is only improved by 3% when using the modified model (three activation energies and implementation of impurity effect) instead of the former Goujon et al. (2003) mechanical scheme. We thus conclude that the two versions of the model perform equally well.

Finally, it should be noted that our main purpose is to improve the agreement between the modelled LID and the evolution of $\delta^{15}\text{N}$ over deglaciations in Antarctica. Thus, in addition to the comparison of density profiles above, we compared the depths at which the LID density, as defined by Eq. (10), is reached in the polynomial fit to the data and in the new model results. In the old version of the model, the LID differences between the model and data range between -17.9 m (at South Pole) and $+8.6$ m (at km 200) with a small mean value of -1.9 m and a standard deviation of 6 m. In the new version, the LID differences between the model and data are comparable, ranging between -14.1 m (at South Pole) and $+12.8$ m (at Talos Dome) with a small mean value of -0.7 m and a standard deviation of 6 m. Similar results are obtained for Δage (see Table S2): the agreement with the data is similar for all model versions, and most cold sites are improved with the new model. However, the $\sigma_{\text{model-fit}}$ values remain high compared to the variability in the data ($\sigma_{\text{fit-data}}$, black bars in Fig. 5). We thus conclude from this section that the LGGE new firn densification model preserves the good agreement between (1) modelled and measured firn density profiles and (2) modelled and measured LID. We explore in the next section the performances of the new model for the coldest and driest conditions by looking at the modelled LID and hence $\delta^{15}\text{N}$ evolution over glacial–interglacial transitions.

3.2 $\delta^{15}\text{N}$ glacial–interglacial profiles

In order to test the validity of the densification model in a transient mode, we model the time evolution of $\delta^{15}\text{N}$ over the last deglaciation, and compare it to measurements at four Antarctic and Greenland deep ice core sites: Dome C (cold and low accumulation site in Antarctica with a strong mismatch observed between data and the old model), EDML (intermediate temperature and accumulation rate in Antarctica with a significant mismatch between data and the old model), WAIS Divide (high temperature and accumulation rate site in Antarctica with a good model–data agreement) and NGRIP (Greenland site with a good agreement between model and data) (Fig. 3).

The computation of $\delta^{15}\text{N}$ depends on the convective zone thickness, the LID, and the firn temperature profile. The gravitational $\delta^{15}\text{N}$ signal is indeed calculated from the LID and mean firn temperature according to the barometric equation (Eq. 1). The thermal $\delta^{15}\text{N}$ depends on the temperature gradient between the surface and the LID. A small thermal signal exists in Antarctica because of geothermal heat flux (with an average change of about 0.02% during deglaciation) but no millennial variations are expected because the temperature variations are slow ($< 2^\circ\text{C}/1000$ years) compared to abrupt climate changes observed in Greenland (e.g. NGRIP).

The model calculates the firn diffusive column height and thermal fractionation at the bottom of the firn for each ice core depth. To take into account the smoothing due to gas

diffusion in the open pores and progressive bubble close-off (Schwander et al., 1993), we smooth the $\delta^{15}\text{N}$ output with a log-normal distribution, of width $\Delta\text{age}/5$ and $\sigma = 1$ (Köhler et al., 2011; Orsi et al., 2014). This formulation of the smoothing takes into account the variations in the gas–age distribution with time. Note that it has been suggested that the width in Köhler et al. (2011) is too wide. Still, using a smaller width does not modify the modelled amplitude of the $\delta^{15}\text{N}$ signal over the deglaciation so that our conclusions are not affected by such uncertainty.

3.2.1 Input scenarios

For the simulation of the $\delta^{15}\text{N}$ evolution over the last deglaciation, the firn densification model is forced by a scenario of surface temperature and accumulation rate deduced from ice core data (Table S3). In Greenland (NGRIP, GISP2), the temperature is reconstructed using the $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ profiles together with indication from borehole temperature measurements (Dahl-Jensen, 1998) and $\delta^{15}\text{N}$ data for NGRIP (Kindler et al., 2014) for the quantitative amplitude of abrupt temperature changes. Greenland accumulation rate is deduced from layer counting over the last deglaciation (e.g. Rasmussen et al., 2006). The uncertainty in the temperature reconstructions can be estimated to $\pm 3^\circ\text{C}$ over the last deglaciation in Greenland (Buizert et al., 2014). As for the Greenland accumulation rate, an uncertainty of 20% can be associated with the Last Glacial Maximum (LGM) value (Cuffey and Clow, 1997; Guillevic et al., 2013; Kapsner et al., 1995). In Antarctica, both temperature and accumulation rate are deduced from water isotopic records except for WAIS Divide, where layer counting back to the last glacial period is possible (Buizert et al., 2015). Temperature uncertainty for the amplitude of the last deglaciation is estimated to be from -10 to $+30\%$ in Antarctica (Jouzel, 2003). The reason for such asymmetry is mainly linked to outputs of atmospheric general circulation models equipped with water isotopes. These models suggest that the present-day spatial slope between $\delta^{18}\text{O}$ and temperature most probably underestimates the amplitude of the temperature change between glacial and interglacial periods. We have used this estimate of asymmetric uncertainty on the amplitude of temperature change during deglaciation in our study. Recent studies have also suggested that the relationships between water isotopes and temperature and between water isotopes and accumulation rate can be applied with confidence in Antarctica for glacial temperature reconstruction (Cauquoin et al., 2015), while one should be cautious for interglacial temperature reconstruction with warmer conditions than today (Sime et al., 2009). Finally, a recent estimate of the deglacial temperature increase based on $\delta^{15}\text{N}$ measurements at WAIS (Cuffey et al., 2016) led to a 11.3°C temperature increase over the last deglaciation (1°C warming to be attributed to change in elevation). This is larger than the temperature increase reconstructed in East Antarctica from water isotopes by $2\text{--}4^\circ\text{C}$ and again not in favour of a warm LGM.

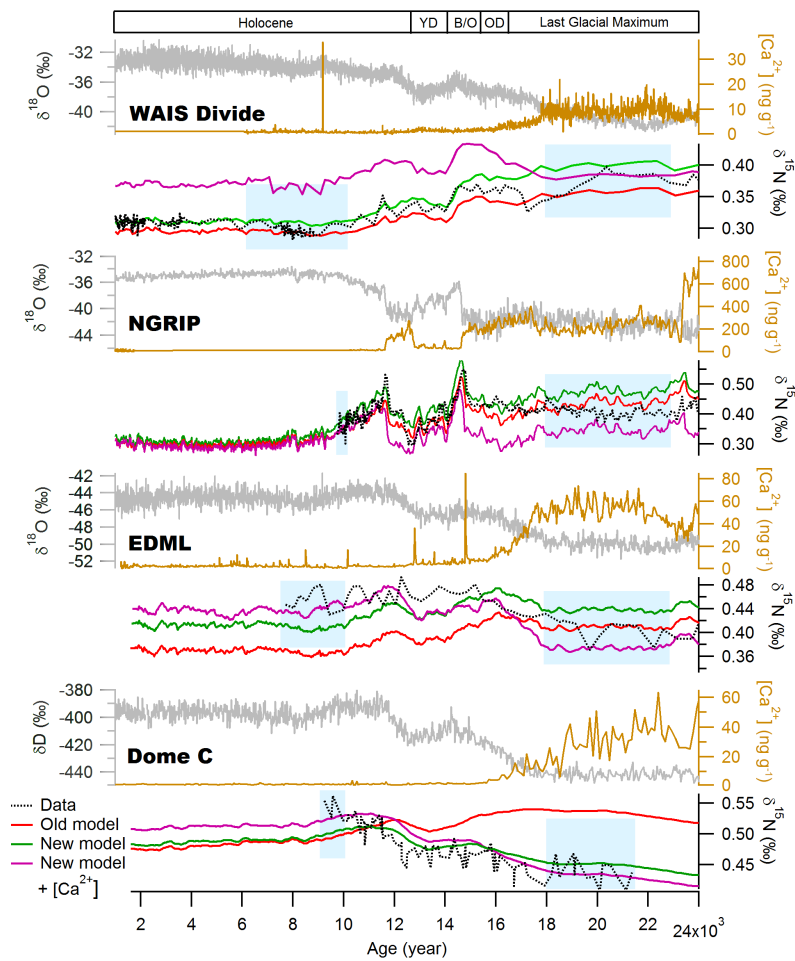


Figure 6. Comparison of the measured $\delta^{18}\text{O}$ or δD (grey), the calcium concentration (gold), the measured $\delta^{15}\text{N}$ (black), and the modelled $\delta^{15}\text{N}$ (old red, new version green), and new version with impurity (purple) of the LGGE model for WAIS Divide, NGRIP, EDML, and Dome C. Blue boxes for each site indicate the periods over which the $\delta^{15}\text{N}$ average for the LGM and early Holocene (EH) have been estimated for the calculation of the amplitude of the $\delta^{15}\text{N}$ change over the deglaciation.

In the construction of the AICC2012 chronology (Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013), the first-order estimate of accumulation rate from water isotopes for EDML, Talos Dome, Vostok, and Dome C has been modified by incorporating dating constraints or stratigraphic tie points between ice cores (Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013). The modification of the accumulation rate profiles over the last deglaciation for these four sites is less than 20 % and the uncertainty of accumulation rate generated by the DATICE model used to build AICC 2012 from background errors (thinning history, accumulation rate, LID) and chronological constraints is 30 % for the LGM (Bazin et al., 2013; Frieler et al., 2015; Veres et al., 2013). Still, it should be noted that the uncertainty of 20 % on LGM accumulation rate at central sites as given in the AICC2012 construction is probably overestimated. Indeed, deglaciation occurs around 500 m depth at Dome C, hence with small uncertainty on the thinning function and on the accumulation rate. These values are consistent with previ-

ous estimates of accumulation rate uncertainties over the last deglaciation ($\pm 10\%$ for Dome C, Parrenin et al., 2007, and $\pm 30\%$ in EDML, Loulergue et al., 2007).

We showed in Sect. 2.1 that surface density does not have a strong impact on the LID determination (Fig. S3). We do not have any indication of surface density in the past; thus, we impose a constant surface density of 0.35 for all sites at all times for transient runs. In order to convert the LID (deduced from density) to the DCH measured by $\delta^{15}\text{N}$, we need an estimate of the convective zone in the past. We use a 2 m convective zone for all sites, except Vostok, where we use 13 m, in accordance with firn measurements (Bender et al., 2006). We assume that the convective zone did not evolve during the last deglaciation, consistent with dating constraints at Dome C and at Vostok during Termination 2 (Parrenin et al., 2012; Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013; Landais et al., 2013).

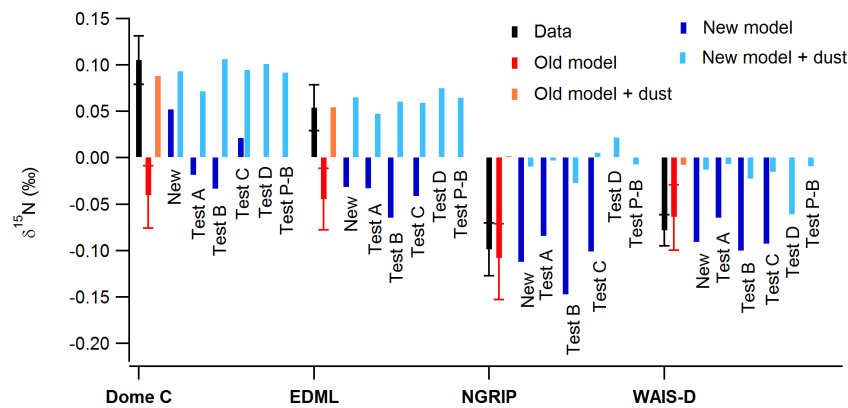


Figure 7. Difference between EH and LGM $\delta^{15}\text{N}$ at four different polar sites (raw data are given in Table S4). The measured $\delta^{15}\text{N}$ difference is shown by a black bar (data). The modelled $\delta^{15}\text{N}$ difference is shown with colours: old version in red (orange with the impurity influence), new version in blue with different parameterizations. “New” corresponds to the parameterization in Table 1. Parameterizations for sensitivity tests A, B, C, and D are given in Table 3. When “+ dust” is mentioned, it corresponds to the addition of the impurity influence as parameterized by Freitag et al. (2013) (Eqs. 8 and 9). Test Pimienta–Barnola (P–B) corresponds to a test with implementation of the Herron and Langway model following the Freitag parameterization adapted to the Pimienta–Barnola model instead of the Herron and Langway model used for the other sensitivity tests. We display the modelled error bars only on the old model outputs (red) but the same uncertainty can be applied to all model outputs (New; Tests A, B, C, and D; and P–B) at each site.

3.2.2 Transient run with the old model

In this section, we focus on the $\delta^{15}\text{N}$ evolution over the deglaciation at different Greenland and Antarctic sites as obtained from the data and as modelled with the old version of the LGGE model. This comparison serves as a prerequisite for the comparison with outputs of the revised model over the same period for the same polar sites. The comparison between the old LGGE model and $\delta^{15}\text{N}$ data over the last deglaciation shows the same patterns already discussed in Capron et al. (2013). At Greenland sites, there is an excellent agreement between model and data showing both the decrease in the mean $\delta^{15}\text{N}$ level between the LGM and the Holocene and the $\sim 0.1\text{‰}$ peaks in $\delta^{15}\text{N}$ associated with the abrupt temperature changes (end of the Younger Dryas, Bølling–Allerød, Dansgaard–Oeschger 2, 3, and 4; Figs. 6 and S8). Conversely, the modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ values over the last deglaciation show significant dissimilarities in Antarctic $\delta^{15}\text{N}$ profiles displayed in Figs. 6 and S8, except at the relatively high accumulation rate and temperature site of WAIS Divide where the model properly simulates the $\delta^{15}\text{N}$ evolution in response to the change in accumulation and mean firn temperature estimated from water isotopic records and borehole temperature constraints (Buizert et al., 2015). Note that in Buizert et al. (2015), the modelled $\delta^{15}\text{N}$ was obtained from the Herron and Langway model. For the other Antarctic sites (Fig. 6), we observe that model and data disagree on the $\delta^{15}\text{N}$ difference between the LGM and Holocene levels. At EDML, Dome C, and Vostok, the model predicts a larger LID during the LGM, while $\delta^{15}\text{N}$ suggests a smaller LID compared to the Holocene (with the assumption of no change in the convective zone during the deglaciation). In addition, the measured $\delta^{15}\text{N}$ profiles at Berkner Is-

land, Dome C, EDML, and Talos Dome display an additional short-term variability, i.e. $\delta^{15}\text{N}$ variations of 0.05‰ , in a few centuries during stable climatic periods. These variations can be explained by the ice quality (coexistence of bubbles and clathrates) at Dome C and EDML. Indeed, for pure clathrate ice from these two sites, such short-term variability is not observed (e.g. Termination 2 at Dome C, Landais et al., 2013). At Berkner Island and Talos Dome, these variations cannot be explained by the quality of the measurements, by thermal effects, or by dust influence. They are also not present in the accumulation rate and temperature forcing scenarios deduced from water isotopes (Capron et al., 2013). In the absence of alternative explanations, we can thus question the existence of and variations in a convective zone and/or the accuracy of the reconstruction of past accumulation rate and temperature scenarios from water isotopes in Antarctica except at WAIS Divide where layer counting is possible over the last deglaciation. We thus further explore the influence of accumulation rate and temperature uncertainties on the $\delta^{15}\text{N}$ modelling.

The uncertainties in the changes in temperature and accumulation rates over the deglaciation significantly influence the simulated $\delta^{15}\text{N}$, as already shown in previous studies. This sensitivity of $\delta^{15}\text{N}$ has even been used to adjust temperature and/or accumulation rate scenarios (Buizert et al., 2013; Guillevic et al., 2013; Kindler et al., 2014; Landais et al., 2006). We tested the influence of the accumulation rate and temperature scenarios on the simulated $\delta^{15}\text{N}$ profiles for the last deglaciation, but even with large uncertainties in the input scenarios, it is not possible to reproduce the measured Antarctic $\delta^{15}\text{N}$ increase at Dome C and EDML with the old version of the LGGE model.

This result is illustrated in Fig. 7 in which we display a comparison between the amplitude of the measured $\delta^{15}\text{N}$ change and the amplitude of the modelled $\delta^{15}\text{N}$ change with the Goujon version over the last deglaciation. For this comparison, we calculated the Last Glacial Maximum (LGM) $\delta^{15}\text{N}$ average between 18 and 23 kyr and the early Holocene (EH) $\delta^{15}\text{N}$ average between 6 and 10 kyr (or smaller, depending on available data; see blue boxes in Fig. 6). We estimated the uncertainty in the measured $\delta^{15}\text{N}$ change by calculating first the standard deviation of the $\delta^{15}\text{N}$ data over each of the two periods, LGM and EH, as $\sigma_{15\text{N_data_EH}}$ and $\sigma_{15\text{N_data_LGM}}$ and then the resulting uncertainty in the $\delta^{15}\text{N}$ change as $\sigma_{15\text{N_EH-LGM}} = \sqrt{\sigma_{15\text{N_data_EH}}^2 + \sigma_{15\text{N_data_LGM}}^2}$.

As for the modelled $\delta^{15}\text{N}$ change, associated error bars are deduced from the uncertainty in the temperature and accumulation input scenarios (shown in Fig. S9 for the improved model). The total error bar hence shows the difference between most extreme accumulation rate or temperature input scenarios. In these sensitivity tests, we assumed that it is not possible to have an underestimation of the temperature change while at the same time having an overestimation of the accumulation rate (or the opposite) because changes in accumulation rate and temperature are linked, at least qualitatively when comparing LGM and Holocene mean values.

3.2.3 Results with updated temperature parameterization

By construction, the new LGGE firn model with the temperature dependency of the firn densification module described in Sect. 2.2.1 is expected to improve the agreement between model and data for cold sites in East Antarctica over the last deglaciation by increasing densification rates at low temperature. This new parameterization modifies the densification rate through the creep parameter given in Eq. (7). Figure 8 shows the evolution of the creep parameter with temperature for different choices of the three activation energies Q_1 , Q_2 , and Q_3 . Compared to the old model, the densification rate is higher at low temperature, below -55°C (i.e. for LGM at Dome C and Vostok, Table 1). At higher temperature (between -55 and -28°C corresponding to present-day temperature at most polar sites), the creep parameter is slightly lower than in the old model. The difference between the two curves is however not large so that densification rate is not strongly modified over this range. This is in agreement with comparable firn density profiles obtained for the different polar sites using the old or the improved LGGE model (Sect. 3.1, Fig. 4).

In the improved model, the simulated profiles of $\delta^{15}\text{N}$ are comparable to $\delta^{15}\text{N}$ simulated with the old model at the sites that already showed a good agreement between the old model outputs and data, for example NGRIP, GISP-2, Talos Dome, and WAIS Divide (Figs. 6 and S8). This is expected since the corresponding densification rate is only slightly reduced

Table 2. Values used for the different sensitivity tests for three activation energies. These values have been chosen to illustrate the effects of varying activation energies for the different temperature ranges on the densification rate for the different ice core deep drilling sites (see Fig. 8) and to support the tuning presented in Table 1.

Test	Activation energy (J mol^{-1})	Coefficient
Test A	$Q_1 = 90\,000$	$a_1 = 5.5 \times 10^5$
	$Q_2 = 60\,000$	$a_2 = 1.0$
	$Q_3 = 30\,000$	$a_3 = 4.5 \times 10^{-8}$
Test B	$Q_1 = 110\,000$	$a_1 = 5.5 \times 10^9$
	$Q_2 = 75\,000$	$a_2 = 1950.0$
	$Q_3 = 1500$	$a_3 = 9.0 \times 10^{-16}$
Test C	$Q_1 = 110\,000$	$a_1 = 1.05 \times 10^9$
	$Q_2 = 75\,000$	$a_2 = 1400$
	$Q_3 = 15\,000$	$a_3 = 8.7 \times 10^{-12}$
Test D	$Q_1 = 110\,000$	$a_1 = 1.05 \times 10^9$
	$Q_2 = 75\,000$	$a_2 = 980$
	$Q_3 = 1230$	$a_3 = 3.6 \times 10^{-15}$

in the temperature range from -55°C to -28°C , which corresponds to the temperature range encompassed over the last deglaciation at these sites. This results in a deeper LID and hence higher $\delta^{15}\text{N}$ level, which is in general compatible with the data (except at Talos Dome). Some differences are also observed for the timing of the $\delta^{15}\text{N}$ peaks for Bølling–Allerød and the end of the Younger Dryas at NGRIP when using the different model versions, reflecting variations in the simulated Δage (see Table S5); the general agreement with the measured profile is preserved with even a slight improvement of the modelled Δage with $\delta^{15}\text{N}$ constraints with the modified model. At the coldest sites (Dome C, Vostok), the agreement between data and modelled profiles is largely improved with a modelled LGM $\delta^{15}\text{N}$ smaller than the modelled EH $\delta^{15}\text{N}$, but a perfect match cannot be found. At the intermediate EDML site, it is not possible to reproduce the sign of the slope during the deglaciation.

In order to more quantitatively assess the robustness of the proposed parameterization in Table 1, we confront in Fig. 7 the measured and modelled $\delta^{15}\text{N}$ differences between the LGM and EH at the four Greenland and Antarctic sites selected in Fig. 7 above. For this comparison, we use not only the parameterization of Table 1 but also sensitivity tests performed with different parameterizations of the temperature dependency of activation energy and impurity effects (details in Table 2).

When using the parameterization in Table 1 (new model), Fig. 7 shows strong improvement of the simulation of the $\delta^{15}\text{N}$ difference between EH and LGM at Vostok and Dome C. Indeed, the modelled EH–LGM difference now has

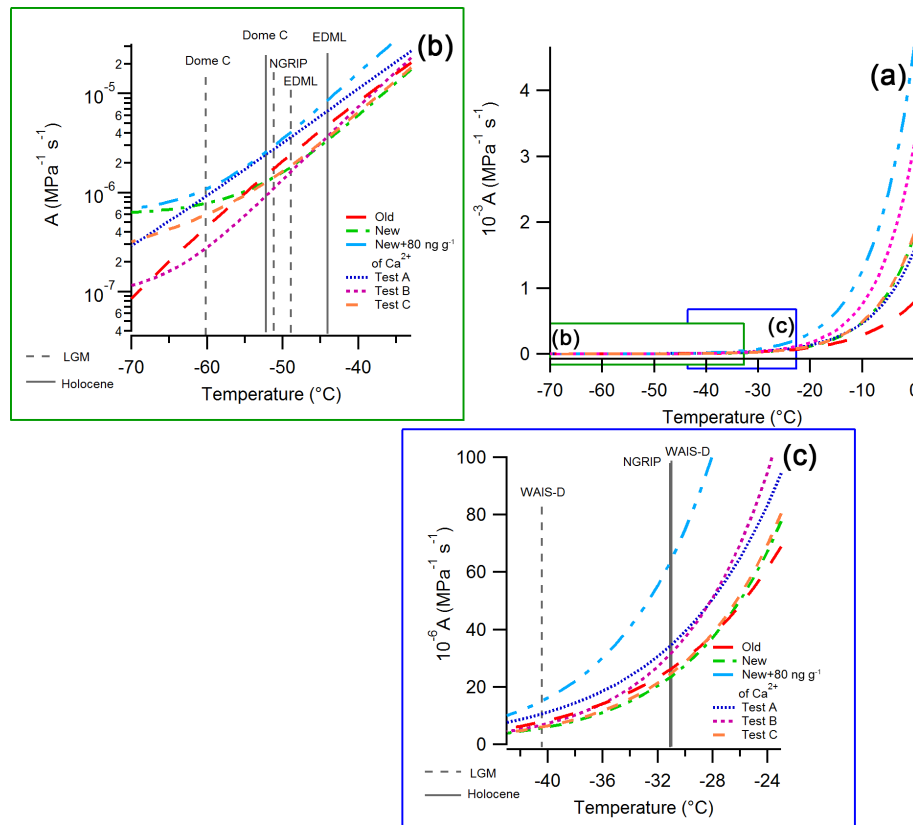


Figure 8. Dependence of the creep parameter (Eq. 7) as a function of temperature for six different parameterizations. “Old” corresponds to the Goujon et al. (2003) version of the model; “New” corresponds to the improved LGGE model with parameterization described in Table 1; “New +80 ng g⁻¹ of Ca²⁺” corresponds to the parameterization of Table 1 with the addition of the impurity effect following Eq. (8) and a [Ca²⁺] value of 80 ng g⁻¹; tests A, B, and C are sensitivity tests run with the values presented in Table 3. Panel (a) shows the creep parameter evolution for the whole temperature range, (b) is a focus at very low temperature, and (c) is a focus at intermediate temperature. The grey vertical lines indicate the temperature for the early Holocene (EH, solid line) and LGM (dotted line) at the four study sites presented in Figs. 6 and 7.

the correct sign at very cold sites in East Antarctica (Fig. 7) when compared with $\delta^{15}\text{N}$ measurements.

We present some sensitivity tests to illustrate the choice of our final parameterization (i.e. the new model) through influences on the creep parameters and LGM vs. EH $\delta^{15}\text{N}$ changes. As displayed in Fig. 8, test A has a higher creep parameter than the old model throughout the whole temperature range. Compared to the output of the old model, the LGM vs. EH $\delta^{15}\text{N}$ change simulated with test A is slightly higher but the sign of the $\delta^{15}\text{N}$ change over the last deglaciation is still wrong at Dome C and EDML. This test shows that it is not the mean value of the creep parameter that needs to be changed, but the dependency on temperature. Test B has a higher creep parameter above -35°C , but a lower creep parameter than the old model below -35°C , which starts flattening and hence reaching values higher than the old model creep parameter below -65°C . The LGM vs. EH $\delta^{15}\text{N}$ change simulated with test B is still comparable with data at WAIS Divide. However, the model–data comparison deteriorates at NGRIP and EDML compared to the model–

data comparison with the old version of the model. Moreover, it does not solve the model–data mismatch at Dome C. This shows that the change in the creep parameter at intermediate temperature is too steep. Strong differences occur at high temperature (above -30°C) but it does not affect the modelled $\delta^{15}\text{N}$ change between LGM and EH for our four sites. On the contrary, the slightly lower creep parameter at low temperature leads to a worse agreement between model and data for the Dome C deglaciation than when using the new model. Test C has been designed so that the activation energy at low temperature corresponds to estimates of activation energy for ice surface diffusion (Jung et al., 2004; Nie et al., 2009), a mechanism that is expected to be important at low temperature (Ashby, 1974). Using such a parameterization leads to a fair agreement between the modelled and the measured $\delta^{15}\text{N}$ change over the last deglaciation for the different sites. At Dome C, the correct sign for the $\delta^{15}\text{N}$ evolution between LGM and the Holocene is predicted by the model. However, the modelled $\delta^{15}\text{N}$ increase is still too small compared to the data and the $\delta^{15}\text{N}$ calculated by the new model.

This is probably due to a too-high creep parameter at low temperature.

Summarizing, the best agreement between data and model for Dome C is obtained for the parameters given in Table 1: the creep parameter of the new model flattens below -50°C and is thus not very different for the LGM or the EH at Dome C. As a result, the modelled LID and hence $\delta^{15}\text{N}$ values are less sensitive to temperature, and the sign of the EH–LGM difference can be inverted and brought closer to the observations. It should be noted that despite many sensitivity tests we could not find a parameterization able to reproduce the EH–LGM $\delta^{15}\text{N}$ changes for all four sites. In the new model without impurity effect, it is not possible to reproduce the measured EDML $\delta^{15}\text{N}$ change over the last deglaciation even when taking into account the uncertainty in the input parameters (temperature and accumulation rate, Fig. S9).

3.2.4 Impurity softening

The dust content in LGM ice is much larger than in Holocene ice (Fig. 6), and impurity inclusions in ice have an impact on the grain structure, allowing it to deform more easily (Alley, 1987; Fujita et al., 2014). We incorporated dust softening using the parameterization of Freitag et al. (2013) as detailed in Sect. 2.2.2. We compared two expressions for the impurity softening (tuned to be applied to the Herron and Langway model, or Pimienta and Barnola model), but found that the differences between the two parameterizations were minor (Fig. 7). We use the Herron and Langway parameters in the following.

Figure 8 shows the effect of impurities on the creep parameter: densification is enhanced over the whole temperature range. At all sites, incorporating impurity softening reduces the firn thickness during periods characterized by high impurity concentration in the ice (LGM). It thus leads to an increase in the EH–LGM LID difference (Fig. 7).

This effect clearly helps to bring into agreement modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ at Dome C, Vostok, and EDML (Figs. 6, 7, and S8). The improvement through dust softening is particularly important at EDML where the change of activation energy had only a modest effect. For the three sites mentioned above, the model incorporating the parameterization of activation energy depicted in Table 1 and the impurity effects are able to reproduce the $\delta^{15}\text{N}$ increase over the last deglaciation. Note that short-lived peaks in impurities, likely triggered by volcanic events, have no visible effect on bulk firn thickness (Fig. 6). Contrary to the improved situation at cold Antarctic sites, we observe that, at the warmer sites like NGRIP and WAIS Divide, incorporating impurity softening deteriorates the model data fit, which was already good in the older version of the model and also good with other firn densification models (Kindler et al., 2014; Buizert et al., 2015). Incorporation of impurity softening also produces almost no change in firn thickness between the LGM and the EH at NGRIP, which contradicts $\delta^{15}\text{N}$ observations. The same mismatch is

observed at WAIS Divide using a different model, as already noted by Buizert et al. (2015). We tested the sensitivity to the dust parameterization by implementing the Freitag parameterization adapted to the Pimienta–Barnola model instead of the parameters for the Herron and Langway model used with our improved model (see Sect. 2.2.2). The two different parameterizations of the impurity effect lead to very comparable LGM to EH $\delta^{15}\text{N}$ changes over the last deglaciation at the four sites discussed here.

The model–data mismatch observed when incorporating the dust effect may be partially due to the fact that we did not readjust a_i and Q_i after implementation of the impurity effect. To explore this possibility, sensitivity test D has been designed with a re-parameterization of the a_i and Q_i values after implementation of the impurity effect. To do so, we calculated the optimal creep parameter A for each mean EH and LGM condition at each site and sequentially adjusted a_3 , a_2 , a_1 , Q_3 , Q_2 , and Q_1 to minimize the model–data mismatch. Only a_3 , a_2 , and Q_3 needed adjustments, and their values can be found in Table 3. We did not perform the adjustment on modern density profiles because these are only weakly sensitive to the dust parameterization, Ca^{2+} concentrations being low.

Impurity concentration is very high at NGRIP during the glacial period. As a consequence, even if our new parameterization of a_i and Q_i (new model) properly reproduces the Greenland $\delta^{15}\text{N}$ level at the LGM, this glacial modelled Greenland $\delta^{15}\text{N}$ level is too low when including the impurity effect. The re-parameterization of a_i and Q_i , proposed as sensitivity test D, enables an improvement of the agreement between model and data for glacial $\delta^{15}\text{N}$ at WAIS Divide, maintaining the results at Dome-C and EDML, but can still not produce reasonable results at NGRIP (Fig. 7).

The mismatch observed for the $\delta^{15}\text{N}$ simulations at WAIS Divide and NGRIP when incorporating the impurity effect suggests that the parameterization presented in Eqs. (8) and (9) is not appropriate to be used on bulk $[\text{Ca}^{2+}]$ concentration and/or for LGM simulation. Actually, the proposed parameterization by Freitag et al. (2013) was tuned to density variability in present-day firn and may not be valid for LGM when $[\text{Ca}^{2+}]$ concentrations were 10–100 times larger than present day. It is also possible that the dust effect saturates at high concentration and is no longer sensitive above a certain threshold. To further improve the model–data agreement with the dust parameterization, a possibility is to add simple thresholds on a minimum and maximum effect of calcium as proposed in the Supplement (Text S2 and Fig. S10). Implementing threshold values on calcium reduces the largest inconsistencies between model results and $\delta^{15}\text{N}$ data, in particular at NGRIP (through the threshold at high calcium concentration) and at WAIS (through the threshold at low calcium concentration).

It is also possible that the impurity influence, like temperature, acts differently depending on the dominant mechanism for firn deformation, and that the impurity effect is more

important at colder temperature. The mechanisms by which impurities influence firn deformation are still poorly understood. Dust particles do not always influence densification in the same way: dissolved particles soften firn and ice while the softening or hardening effect of non-dissolved impurities is less clear (Fujita et al., 2016; Alley, 1987). More work is thus needed before the correct impurity effect component and the mechanisms by which it acts on densification are identified (e.g. Fujita et al., 2014, 2016). Here, we have shown that a simple parameterization as a function of $[\text{Ca}^{2+}]$ concentration does not provide uniformly good results and seems only suitable for sites on the Antarctic Plateau.

To sum up, the new parameterization of the creep parameter has been designed to preserve good agreement between the old model outputs and data at sites that were already well simulated (WAIS Divide, NGRIP, Talos Dome). In addition, this parameterization improves the simulation of the deglaciation at cold Antarctic sites (Dome C, Vostok). However, the EH–LGM $\delta^{15}\text{N}$ change at Dome C and EDML cannot be reproduced using only the temperature dependency of activation energy. The inclusion of impurity effect following the Freitag parameterization improves the situation for cold sites but leads to inconsistent $\delta^{15}\text{N}$ evolutions over the deglaciation at WAIS Divide and NGRIP unless threshold effects are implemented.

4 Conclusion and perspectives

In this study, we have presented a revision of the LGGE firn densification model. We have summarized the parameterization choices of this firn model that would explain a large part of the disagreement between modelled and measured $\delta^{15}\text{N}$ evolution over the last deglaciation for extremely cold sites in East Antarctica. Based on analogy with ceramic sintering at hot temperature and recent observations of the impurity effect on firn density, we have improved the LGGE densification model by incorporating new parameterizations for the evolution of the creep parameter with temperature and impurity contents within the firn densification module. We follow previous studies evidencing different dominant firn sintering mechanisms for different temperature ranges that support a temperature dependency of the creep activation energy. We showed that these new parameterizations improve the agreement between model and data at low temperature (below -30°C) and retain the good agreement at warmer temperature. In particular, the improved LGGE firn density model is now able to reproduce the $\delta^{15}\text{N}$ increase over deglaciations at cold sites such as Dome C and Vostok.

The new parameterization implies a more rapid firn densification at lower temperature and high impurity load than in classical firnification models. This result obtained with our associated appropriate parameterization is in agreement with the study of Parrenin et al. (2012) showing that the classical firn densification model overestimates LID during the last

glacial period at EDC. With our revised model, the simulated Δage is also significantly decreased for the glacial periods at low accumulation and temperature sites on the East Antarctic plateau (Dome C, Vostok, and Dome Fuji). This has important consequences for building air vs. ice timescales in Antarctica and hence for the studies of the relationships between temporal evolutions of atmospheric composition vs. Antarctic temperature. At EDC 21 ka (ice age), the modelled Δage decreases from 4840 years (old model) to 4270 years (new model) or 4200 years (new model including impurity effect). At Vostok 21 ka (ice age), the modelled Δage decreases from 5630 years (old model) to 5030 years (new model) or 4900 years (new model including impurity effect). The latest results are in good agreement with the recent determination of Δage within the AICC2012 timescale: 3920 years for EDC 21 ka (ice age) and 5100 years for Vostok 21 ka (ice age). This is not unexpected since the EDC LID in the construction of the AICC2012 timescale is deduced from the EDC $\delta^{15}\text{N}$ scenario, a hypothesis supported by the available gas and ice stratigraphic markers over the last deglaciation (Parrenin et al., 2012).

Our finding is, however, associated with several limitations so that this new model does not propose a definite re-evaluation of the formulation of the activation energy but proposes some ways to be further tested and explored to improve firn densification models, especially for applications in paleoclimate reconstructions. Our approach remains empirical and we could not separately identify the different mechanisms involved. The problem of a $\delta^{15}\text{N}$ data–model mismatch at low temperature and accumulation rate sites in East Antarctica is thus not definitively solved. Still, we showed that revising the temperature and impurity dependence of firn densification rate can potentially strongly reduce the $\delta^{15}\text{N}$ data–model mismatch and proposed preliminary parameterizations are easy to implement in any firn densification model.

Finally, the new parameterization proposed here calls for further studies. First, laboratory or field studies of firn densification at very cold controlled conditions are needed to check the predominance of one mechanism over another at low temperature, such as the predominance of the boundary diffusion over grain boundary mechanism around -60°C ; this is a real challenge because of the slow speed of deformation. Second, we have suggested that the current parameterization of impurity on firn softening should be revised, especially for very high impurity load (Greenland), using for example thresholds on impurity concentrations. Third, the separate effects of impurities and temperature on firn densification and hence $\delta^{15}\text{N}$ evolution should be tested on periods other than the last deglaciation. Sequences of events associated with non-synchronous changes in surface temperature, accumulation rate, and impurity content would be particularly valuable for this objective. Finally, additional constraints on the firn modelling can also be obtained through the use of cross-dating with high-resolution signals on new ice cores as already used by Parrenin et al. (2012).

Data availability. The data set for all the density profiles used in this paper (presented in Fig. S6 and Table S1) can be found in the Supplement.

The Supplement related to this article is available online at <https://doi.org/10.5194/cp-13-833-2017-supplement>.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. We thank Anders Svensson, Rob Arthern, Hans Christian Steen-Larsen, and Xiao Cunde for data sharing and Sarah Guilbaud for her work during her final internship study. Thanks to Pierre Badel, Maurine Montagnat, and Christophe Martin for insightful discussions about densification mechanisms. Thanks to Myriam Guillevic for her work on the densification model and helpful discussions. This work is supported by INSU/CNRS LEFE project NEVE-CLIMAT and the ERC COMBINISO 306045.

Edited by: Hubertus Fischer

Reviewed by: two anonymous referees

References

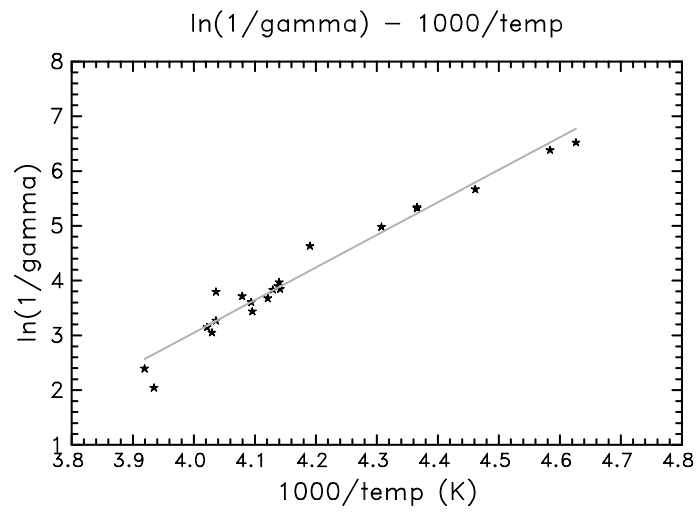
- Alley, R. B.: Firn densification by grain-boundary sliding: a first model, *J. Phys. Colloq.*, 48, C1-249–C1-256, <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1987135>, 1987.
- Altnau, S., Schlosser, E., Isaksson, E., and Divine, D.: Climatic signals from 76 shallow firn cores in Dronning Maud Land, East Antarctica, *The Cryosphere*, 9, 925–944, <https://doi.org/10.5194/tc-9-925-2015>, 2015.
- Anderson, D. L. and Benson, C. S.: The densification and diagenesis of snow, in *Ice and Snow: Properties, Processes and Applications*, pp. 391–411, MIT Press., 1963.
- Arnaud, L.: Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux, PhD Thesis, Université Joseph Fournier – Grenoble 1, 294 pp., 1997.
- Arnaud, L., Barnola, J. M., and Duval, P.: Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in, *Phys. Ice Core Rec.*, 26, 39–44, 2000.
- Arthern, R. J., Vaughan, D. G., Rankin, A. M., Mulvaney, R., and Thomas, E. R.: In situ measurements of Antarctic snow compaction compared with predictions of models, *J. Geophys. Res.*, 115, F03011, <https://doi.org/10.1029/2009JF001306>, 2010.
- Arzt, E.: The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders, *Acta Metall.*, 30, 1883–1890, 1982.
- Arzt, E., Ashby, M. F., and Easterling, K. E.: Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: four case studies, *Metall. Trans. A*, 14, 211–221, 1983.
- Ashby, M. F.: A first report on sintering diagrams, *Acta Metall. Mater.*, 22, 275–289, 1974.
- Barnes, P., Tabor, D., and Walker, J. C. F.: The friction and creep of polycrystalline ice, *P. Roy. Soc. Lond. A*, 324, 127–155, 1971.
- Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. S.: CO₂-climate relationship as deduced from the Vostok ice core: a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating, *Tellus B*, 43, 83–90, 1991.
- Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toyé Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P., Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Vinther, B., Svensson, A., Rasmussen, S. O., Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J., and Wolff, E.: An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120–800 ka, *Clim. Past*, 9, 1715–1731, <https://doi.org/10.5194/cp-9-1715-2013>, 2013.
- Bender, M. L., Sowers, T., Barnola, J.-M., and Chappellaz, J.: Changes in the O₂/N₂ ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firn at Vostok Station, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 189–192, 1994.
- Bender, M. L., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.-M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., and Parrenin, F.: Gas age–ice age differences and the chronology of the Vostok ice core, 0–100 ka, *J. Geophys. Res.*, 111, D21115, <https://doi.org/10.1029/2005JD006488>, 2006.
- Benson, C. S.: Stratigraphic studies in the snow and firn of the Greenland ice sheet, PhD Thesis, California Institute of Technology, 228 pp., 1960.
- Blackford, J. R.: Sintering and microstructure of ice: a review, *J. Phys. Appl. Phys.*, 40, R355–R385, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/21/R02>, 2007.
- Buizert, C., Sowers, T., and Blunier, T.: Assessment of diffusive isotopic fractionation in polar firn, and application to ice core trace gas records, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 361, 110–119, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.039>, 2013.
- Buizert, C., Gkinis, V., Severinghaus, J. P., He, F., Lecavalier, B. S., Kindler, P., Leuenberger, M., Carlson, A. E., Vinther, B., Masson-Delmotte, V., White, J. W. C., Liu, Z., Otto-Bliesner, B., and Brook, E. J.: Greenland temperature response to climate forcing during the last deglaciation, *Science*, 345, 1177–1180, <https://doi.org/10.1126/science.1254961>, 2014.
- Buizert, C., Cuffey, K. M., Severinghaus, J. P., Baggenstos, D., Fudge, T. J., Steig, E. J., Markle, B. R., Winstrup, M., Rhodes, R. H., Brook, E. J., Sowers, T. A., Clow, G. D., Cheng, H., Edwards, R. L., Sigl, M., McConnell, J. R., and Taylor, K. C.: The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology – Part 1: Methane synchronization (68–31 ka BP) and the gas age–ice age difference, *Clim. Past*, 11, 153–173, <https://doi.org/10.5194/cp-11-153-2015>, 2015.
- Caillon N., Severinghaus J. P., Jouzel J., Barnola J.-M., Kang J., and Lipenkov V. Y.: Timing of Atmospheric CO₂ and Antarctic Temperature Changes Across Termination III, *Science*, 299, 1728–1731, 2003.
- Capron, E., Landais, A., Buiron, D., Cauquoin, A., Chappellaz, J., Debret, M., Jouzel, J., Leuenberger, M., Martinerie, P., Masson-Delmotte, V., Mulvaney, R., Parrenin, F., and Prié, F.: Glacial–interglacial dynamics of Antarctic firn columns: comparison between simulations and ice core air- $\delta^{15}\text{N}$ measurements, *Clim. Past*, 9, 983–999, <https://doi.org/10.5194/cp-9-983-2013>, 2013.
- Cauquoin, A., Landais, A., Raisbeck, G. M., Jouzel, J., Bazin, L., Kageyama, M., Peterschmitt, J.-Y., Werner, M., Bard,

- E., and Team, A.: Comparing past accumulation rate reconstructions in East Antarctic ice cores using ^{10}Be , water isotopes and CMIP5-PMIP3 models, *Clim. Past*, 11, 355–367, <https://doi.org/10.5194/cp-11-355-2015>, 2015.
- Colbeck, S. C.: Theory of metamorphism of dry snow, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 88, 5475–5482, 1983.
- Craig, H., Horibe, Y., and Sowers, T.: Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps, *Science*, 242, 1675–1678, 1988.
- Cuffey, K. M. and Clow, G. D.: Temperature, accumulation, and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 102, 26383–26396, 1997.
- Cuffey, K. M., Clow, G. D., Steig, E. J., Buizert, C., Fudge, T. J., Koutnik, M., Waddington E. D., Alley, R. B., and Severinghaus, J. P.: Deglacial temperature history of West Antarctica, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 11, 14249–14254, 2016.
- Dahl-Jensen, D.: Past Temperatures Directly from the Greenland Ice Sheet, *Science*, 282, 268–271, <https://doi.org/10.1126/science.282.5387.268>, 1998.
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Hólm, E. V., Isaksen, I., Kållberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J.-J., Park, B.-K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J.-N., and Vitart, F.: The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 137, 553–597, <https://doi.org/10.1002/qj.828>, 2011.
- Dreyfus, G. B., Jouzel, J., Bender, M. L., Landais, A., Masson-Delmotte, V., and Leuenberger, M.: Firn processes and $\delta^{15}\text{N}$: potential for a gas-phase climate proxy, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 28–42, <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.10.012>, 2010.
- Ebinuma, T. and Maeno, N.: Particle rearrangement and dislocation creep in a snow-densification process, *J. Phys. Colloq.*, 48, C1-263–C1-269, <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1987137>, 1987.
- EPICA community members: Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, 429, 623–628, 2004.
- Freitag, J., Kipfstuhl, S., Laepple, T., and Wilhelms, F.: Impurity-controlled densification: a new model for stratified polar firn, *J. Glaciol.*, 59, 1163–1169, <https://doi.org/10.3189/2013JoG13J042>, 2013.
- Frieler, K., Clark, P. U., He, F., Buizert, C., Reese, R., Ligtenberg, S. R. M., van den Broeke, M. R., Winkelmann, R., and Levermann, A.: Consistent evidence of increasing Antarctic accumulation with warming, *Nat. Clim. Change*, 5, 348–352, <https://doi.org/10.1038/nclimate2574>, 2015.
- Fudge, T. J., Markle, B. R., Cuffey, K. M., Buizert, C., Taylor, K. C., Steig, E. J., Waddington, E. D., Conway, H., and Koutnik, M.: Variable relationship between accumulation and temperature in West Antarctica for the past 31 000 years: wdc temperature and accumulation, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 3795–3803, <https://doi.org/10.1002/2016GL068356>, 2016.
- Fujita, S., Hirabayashi, M., Goto-Azuma, K., Dallmayr, R., Satow, K., Zheng, J., and Dahl-Jensen, D.: Densification of layered firn of the ice sheet at NEEM, Greenland, *J. Glaciol.*, 60, 905–921, <https://doi.org/10.3189/2014JoG14J006>, 2014.
- Fujita, S., Goto-Azuma, K., Hirabayashi, M., Hori, A., Iizuka, Y., Motizuki, Y., Motoyama, H., and Takahashi, K.: Densification of layered firn in the ice sheet at Dome Fuji, Antarctica, *J. Glaciol.*, 62, 103–123, <https://doi.org/10.1017/jog.2016.16>, 2016.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., and Ritz, C.: Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, <https://doi.org/10.1029/2002JD003319>, 2003.
- Gow, A. J.: Deep core studies of the accumulation and densification of snow at Byrd station and Little America V, Antarctica, CRREL Research Report 197, 1968.
- Grachev, A. M. and Severinghaus, J. P.: Determining the thermal diffusion factor for Ar-40/Ar-36 in air to aid paleoreconstruction of abrupt climate change, *J. Phys. Chem.*, 107, 4636–4642, 2003.
- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Kindler, P., Orsi, A., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Buchardt, S. L., Capron, E., Leuenberger, M., Martinerie, P., Prié, F., and Vinther, B. M.: Spatial gradients of temperature, accumulation and $\delta^{18}\text{O}$ -ice in Greenland over a series of Dansgaard–Oeschger events, *Clim. Past*, 9, 1029–1051, <https://doi.org/10.5194/cp-9-1029-2013>, 2013.
- Hagenmuller, P., Chambon, G., and Naaim, M.: Microstructure-based modeling of snow mechanics: a discrete element approach, *The Cryosphere*, 9, 1969–1982, <https://doi.org/10.5194/tc-9-1969-2015>, 2015.
- Helsen, M. M., van den Broeke, M. R., van de Wal, R. S. W., van de Berg, W. J., van Meijgaard, E., Davis, C. H., Li, Y., and Goodwin, I.: Elevation Changes in Antarctica Mainly Determined by Accumulation Variability, *Science*, 320, 1626–1629, <https://doi.org/10.1126/science.1153894>, 2008.
- Herron, M. M. and Langway, C. C.: Firn densification: an empirical model, *J. Glaciol.*, 25, 373–385, 1980.
- Hörhold, M. W., Laepple, T., Freitag, J., Bigler, M., Fischer, H., and Kipfstuhl, S.: On the impact of impurities on the densification of polar firn, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 325, 93–99, 2012.
- Jacka, T. H. and Li, J.: The steady-state crystal size of deforming ice, *Ann. Glaciol.*, 20, 13–18, 1994.
- Jouzel, J.: Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 108, 4361, <https://doi.org/10.1029/2002JD002677>, 2003.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J. C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J. L., Werner, M., and Wolff, E. W.: Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years, *Science*, 317, 793–796, <https://doi.org/10.1126/science.1141038>, 2007.
- Jung, K.-H., Park, S.-C., Kim, J.-H., and Kang, H.: Vertical diffusion of water molecules near the surface of ice, *J. Chem. Phys.*, 121, <https://doi.org/10.1063/1.1770518>, 2004.
- Kapsner, W. R., Alley, R. B., Shuman, C. A., Anandakrishnan, S., and Grootes, P. M.: Dominant influence of atmospheric circulation on snow accumulation in Greenland over the past 18,000 years, *Nature*, 373, 52–54, 1995.
- Kawamura, K., Severinghaus, J. P., Ishidoya, S., Sugawara, S., Hashida, G., Motoyama, H., Fujii, Y., Aoki, S., and Nakazawa,

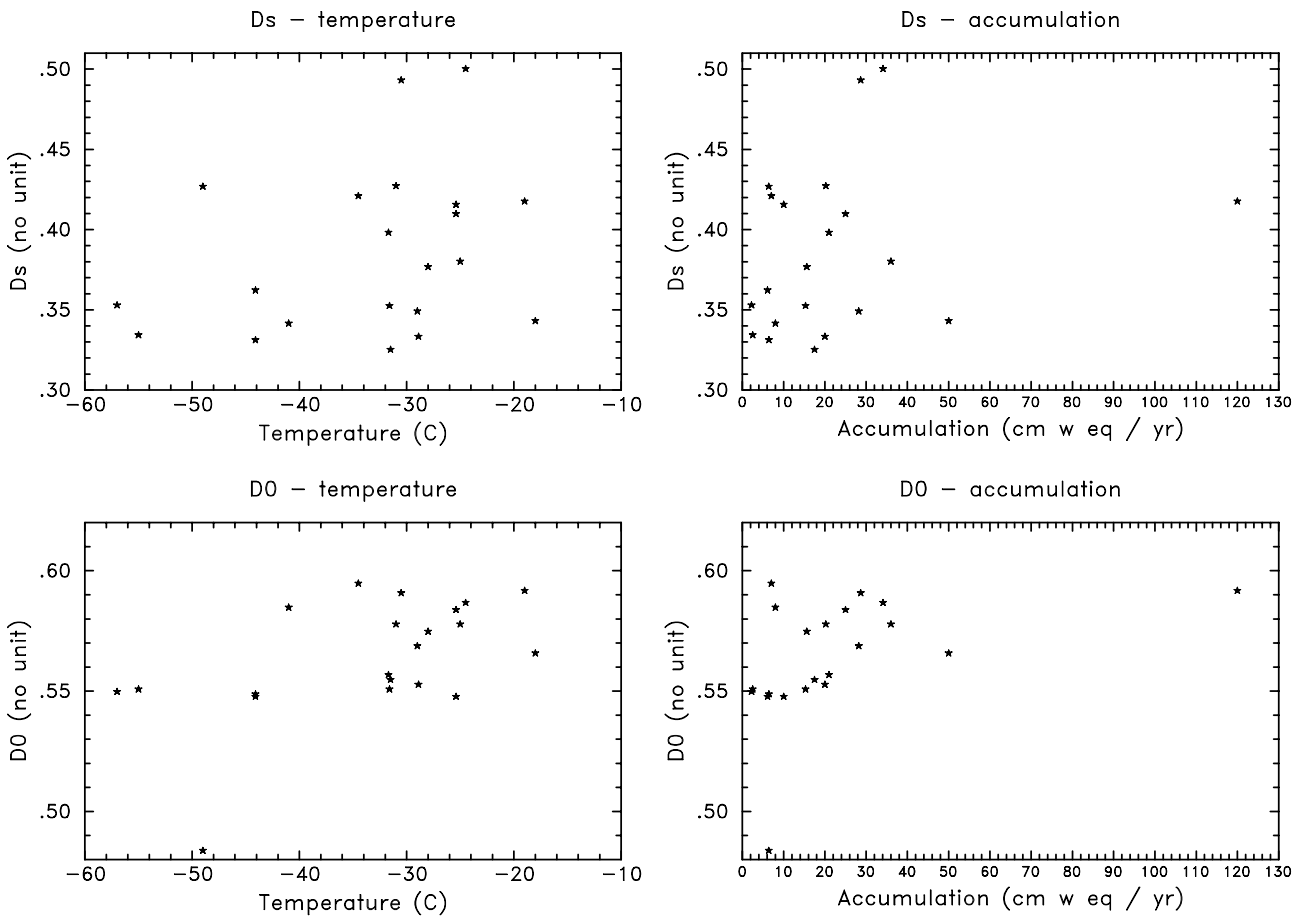
- T.: Convective mixing of air in firn at four polar sites, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 244, 672–682, 2006.
- Kindler, P., Guillevic, M., Baumgartner, M., Schwander, J., Landais, A., and Leuenberger, M.: Temperature reconstruction from 10 to 120 kyr b2k from the NGRIP ice core, *Clim. Past*, 10, 887–902, <https://doi.org/10.5194/cp-10-887-2014>, 2014.
- Köhler, P., Knorr, G., Buiron, D., Lourantou, A., and Chappellaz, J.: Abrupt rise in atmospheric CO₂ at the onset of the Bølling/Allerød: in-situ ice core data versus true atmospheric signals, *Clim. Past*, 7, 473–486, <https://doi.org/10.5194/cp-7-473-2011>, 2011.
- Kojima, K.: Densification of seasonal snow cover, *Phys. Snow Ice Proc. HUSCAP*, 1, 929–952, 1967.
- Landais, A., Barnola, J. M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D., and Morgan, V.: Firn-air $\delta^{15}\text{N}$ in modern polar sites and glacial–interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica?, *Quaternary Sci. Rev.*, 25, 49–62, <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.06.007>, 2006.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Roche, D. M., Prié, F., Caillon, N., Chappellaz, J., Leuenberger, M., Lourantou, A., Parrenin, F., Raynaud, D., and Teste, G.: Two-phase change in CO₂, Antarctic temperature and global climate during Termination II, *Nat. Geosci.*, 6, 1062–1065, <https://doi.org/10.1038/ngeo1985>, 2013.
- Li, J. and Zwally, H. J.: Modeling the density variation in the shallow firn layer, *Ann. Glaciol.*, 38, 309–313, 2004.
- Ligtenberg, S. R. M., Medley, B., Van Den Broeke, M. R., and Munneke, P. K.: Antarctic firn compaction rates from repeat-track airborne radar data: II. Firn model evaluation, *Ann. Glaciol.*, 56, 167–174, <https://doi.org/10.3189/2015AoG70A204>, 2015.
- Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Duval, P., and Pimienta, P.: Crystalline texture of the 2083 m ice core at Vostok Station, Antarctica, *J. Glaciol.*, 35, 392–398, 1989.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J.-M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., and Chappellaz, J.: New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr, *Clim. Past*, 3, 527–540, <https://doi.org/10.5194/cp-3-527-2007>, 2007.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., and Chappellaz, J.: Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years, *Nature*, 453, 383–386, <https://doi.org/10.1038/nature06950>, 2008.
- Lundin, J., Stevens, C., Arthern, R., Buizert, C., Orsi, A., Ligtenberg, S., and Waddington, E.: Firn Model Intercomparison Experiment (FirnMICE), *J. Glaciol.*, 63, 401–422, <https://doi.org/10.1017/jog.2016.114>, 2017.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., and Stocker, T. F.: High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present, *Nature*, 453, 379–382, <https://doi.org/10.1038/nature06949>, 2008.
- Maeno, N. and Ebinuma, T.: Pressure sintering of ice and its implication to the densification of snow at polar glaciers and ice sheets, *J. Phys. Chem.*, 87, 4103–4110, 1983.
- Marcott, S. A., Bauska, T. K., Buizert, C., Steig, E. J., Rosen, J. L., Cuffey, K. M., Fudge, T. J., Severinghaus, J. P., Ahn, J., Kalk, M. L., McConnell, J. R., Sowers, T., Taylor, K. C., White, J. W. C., and Brook, E. J.: Centennial-scale changes in the global carbon cycle during the last deglaciation, *Nature*, 514, 616–619, <https://doi.org/10.1038/nature13799>, 2014.
- Martinerie, P., Raynaud, D., Etheridge, D. M., Barnola, J.-M., and Mazaudier, D.: Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 112, 1–13, 1992.
- Martinerie, P., Lipenkov, V. Y., Raynaud, D., Chappellaz, J., Barkov, N. I., and Lorius, C.: Air content paleo record in the Vostok ice core (Antarctica): A mixed record of climatic and glaciological parameters, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 99, 10565–10576, 1994.
- Mellor, M.: Properties of snow, CRREL Monograph, Section III-A1, 1964.
- Miller, D. A., Adams, E. E., and Brown, R. L.: A microstructural approach to predict dry snow metamorphism in generalized thermal conditions, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 37, 213–226, <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2003.07.001>, 2003.
- Morgan, V. I.: High-temperature ice creep tests, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 19, 295–300, 1991.
- Nie, S., Bartelt, N. C., and Thürmer, K.: Observation of Surface Self-Diffusion on Ice, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 136101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.136101>, 2009.
- Orsi, A. J., Cornuelle, B. D., and Severinghaus, J. P.: Magnitude and temporal evolution of Dansgaard–Oeschger event 8 abrupt temperature change inferred from nitrogen and argon isotopes in GISP2 ice using a new least-squares inversion, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 395, 81–90, 2014.
- Overly, T. B., Hawley, R. L., Helm, V., Morris, E. M., and Chaudhary, R. N.: Greenland annual accumulation along the EGIG line, 1959–2004, from ASIRAS airborne radar and neutron-probe density measurements, *The Cryosphere*, 10, 1679–1694, <https://doi.org/10.5194/tc-10-1679-2016>, 2016.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, O., and Yoshida, N.: 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Clim. Past*, 3, 243–259, <https://doi.org/10.5194/cp-3-243-2007>, 2007.
- Parrenin, F., Petit, J.-R., Masson-Delmotte, V., Wolff, E., Basile-Doelsch, I., Jouzel, J., Lipenkov, V., Rasmussen, S. O., Schwander, J., Severi, M., Udisti, R., Veres, D., and Vinther, B. M.: Volcanic synchronisation between the EPICA Dome C and Vostok ice cores (Antarctica) 0–145 kyr BP, *Clim. Past*, 8, 1031–1045, <https://doi.org/10.5194/cp-8-1031-2012>, 2012.
- Pimienta, P.: Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes: applications aux glaces des calottes polaires, PhD Thesis, Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble, 166 pp., 1987.
- Pimienta, P. and Duval, P.: Rate controlling processes in the creep of the polar glacier ice, *J. Phys. Colloq.*, 48, C1-243–C1-248, <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1987134>, 1987.
- Proksch, M., Rutter, N., Fierz, C., and Schneebeli, M.: Intercomparison of snow density measurements: bias, precision, and vertical resolution, *The Cryosphere*, 10, 371–384, <https://doi.org/10.5194/tc-10-371-2016>, 2016.

- Ramseier, R. O.: Self-diffusion in ice monocrystals, CRREL Research Report no 232, 1967.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl-Jensen, D., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., and Ruth, U.: A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination, *J. Geophys. Res.*, 111, D06102, <https://doi.org/10.1029/2005JD006079>, 2006.
- Rhodes, R. H., Brook, E. J., Chiang, J. C., Blunier, T., Maselli, O. J., McConnell, J. R., Romanini, D., and Severinghaus, J. P.: Enhanced tropical methane production in response to iceberg discharge in the North Atlantic, *Science*, 348, 1016–1019, 2015.
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barnola, J. M., Hori, A., Duval, P., and Hondoh, T.: Snow/firn densification in polar ice sheets, *Phys. Ice Core Rec.* – II, 68, 195–222, 2009.
- Schwander, J.: The transformation of snow to ice and the occlusion of gases, *Environ. Rec. Glaciers Ice Sheets*, 8, 53–67, 1989.
- Schwander, J., Barnola, J. M., Andrié, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D., and Stauffer, B.: The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 98, 2831–2838, 1993.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.-M., Blunier, T., Fuchs, A., and Malaizé, B.: Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 102, 19483–19493, 1997.
- Severinghaus J. P. and Battle M. O.: Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 244, 474–500, 2006.
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B., and Bender, M. L.: Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, 391, 141–146, 1998.
- Sime, L. C., Wolff, E. W., Oliver, K. I. C., and Tindall, J. C.: Evidence for warmer interglacials in East Antarctic ice cores, *Nature*, 462, 342–346, 2009.
- Sowers, T., Bender, M., and Raynaud, D.: Elemental and isotopic composition of occluded O₂ and N₂ in polar ice, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 94, 5137–5150, 1989.
- Sowers, T., Bender, M., and Korotkevich, Y.: $\delta^{15}\text{N}$ of N₂ in Air Trapped in Polar ice, *J. Geophys. Res.*, 97, 615–683, 1992.
- Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Martinerie, P., Blayo, E., Blunier, T., Capron, E., Chappellaz, J., Rasmussen, S. O., Severi, M., Svensson, A., Vinther, B., and Wolff, E. W.: The Antarctic ice core chronology (AICC2012): an optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years, *Clim. Past*, 9, 1733–1748, <https://doi.org/10.5194/cp-9-1733-2013>, 2013.
- WAIS Divide Project Members: Onset of deglacial warming in West Antarctica driven by local orbital forcing, *Nature*, 500, 440–444, <https://doi.org/10.1038/nature12376>, 2013.
- WAIS Divide Project Members: Precise inter-polar phasing of abrupt climate change during the last ice age, *Nature*, 520, 661–665, 2015.
- Wilkinson, D. S. and Ashby, M. F.: Pressure sintering by power law creep, *Acta Metall.*, 23, 1277–1285, 1975.
- Witrant, E., Martinerie, P., Hogan, C., Laube, J. C., Kawamura, K., Capron, E., Montzka, S. A., Dlugokencky, E. J., Etheridge, D., Blunier, T., and Sturges, W. T.: A new multi-gas constrained model of trace gas non-homogeneous transport in firn: evaluation and behaviour at eleven polar sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11465–11483, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11465-2012>, 2012.

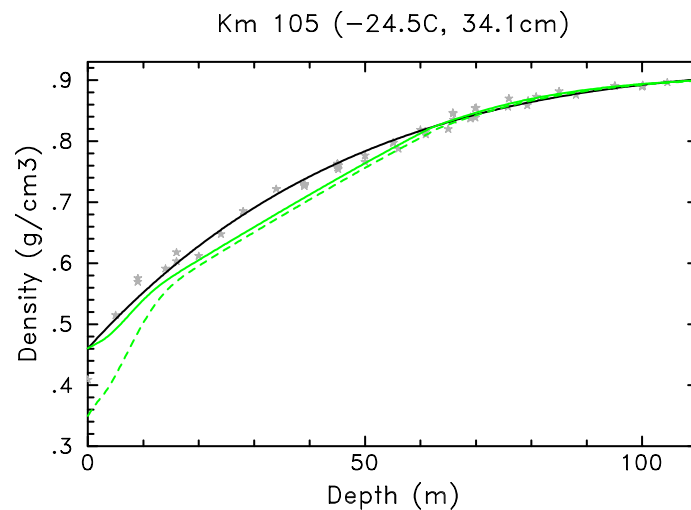
Supplementary material



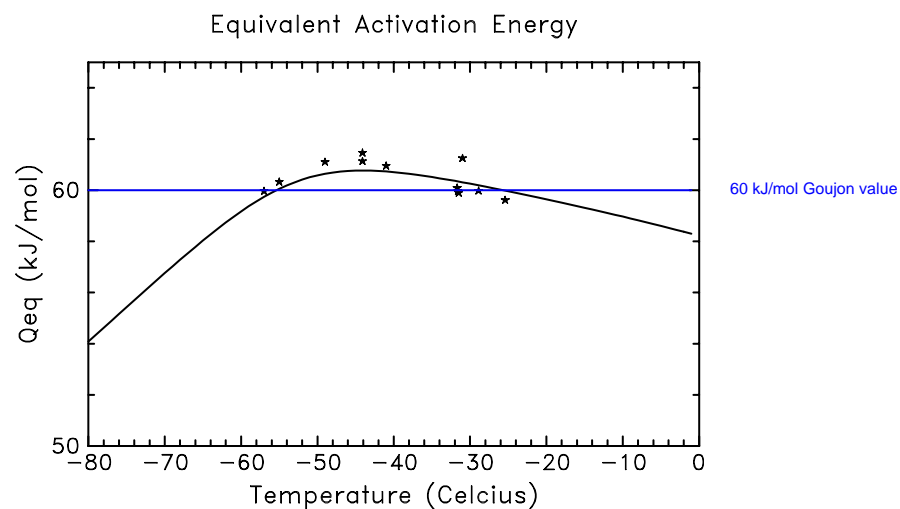
Supplementary Figure S1: Logarithmic representation of γ coefficient in Equation (4) as a function of the site temperature. The stars represent the γ coefficient calculated by the model for each site, the grey line represents a linear regression. Its slope allows evaluation of the activation energy relative to the snow densification mechanism in the model: 49.5 kJ/mol.



Supplementary Figure S2: Variations of the surface (D_s) and critical (D_0) relative densities with site temperature and accumulation. D_s is the value of the polynomial fit to density data represented on Figures S3 and S7 at the surface. D_0 is adjusted to minimize the root mean square deviations between model results and the polynomial fit to density data between the surface and the depth at which a density of 840 kg/m^3 is reached. No correlation between D_s or D_0 with temperature or accumulation could be found. Although the variability of D_s and D_0 are large, their impact on the LID is relatively small as illustrated on Figure S3.

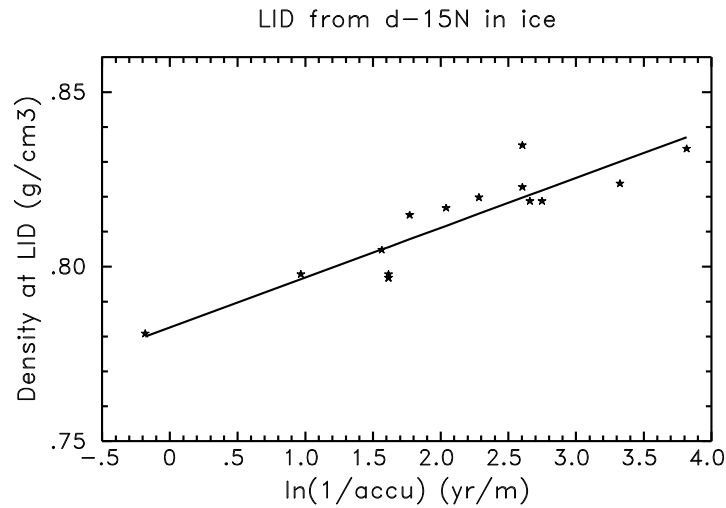


Supplementary Figure S3: Impact of the surface density value (D_s) on model results at Km 105 site. Grey stars represent measured densities, the black line represents a polynomial fit to density data. The two green curves represent model results obtained with two largely different values of the surface density. Lower values of D_s lead to faster modelled densification rates. While the difference between the two densification curves is important at the surface, the two curves are almost similar in the deep firn. The difference on D_s thus does not have much importance for the determination of the LID.

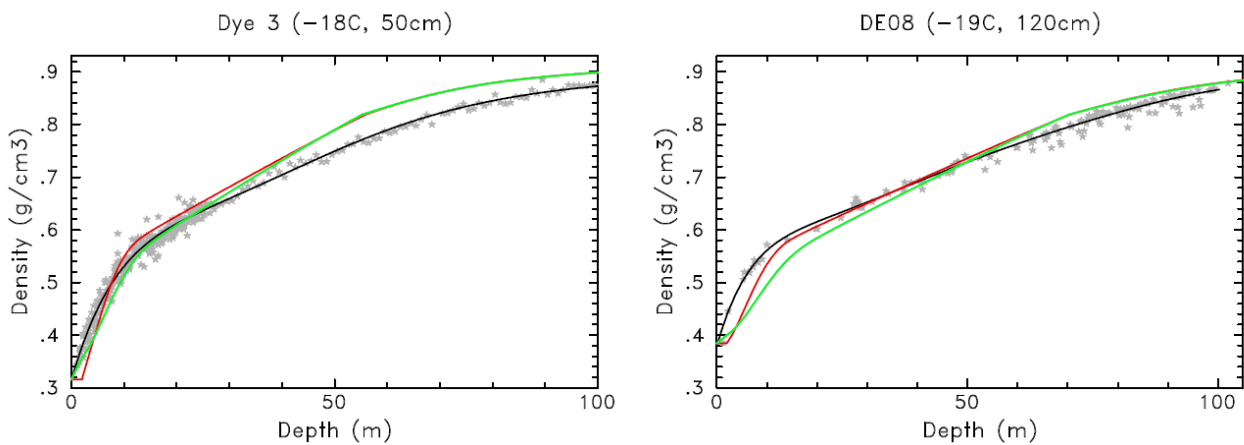


Supplementary Figure S4: Equivalent activation energies calculated for our model (without impurity effect, black line; with impurity effect for present day sites with available calcium concentrations, black stars). The blue line represents the value of 60kJ/mol used in Goujon et al. (2003).

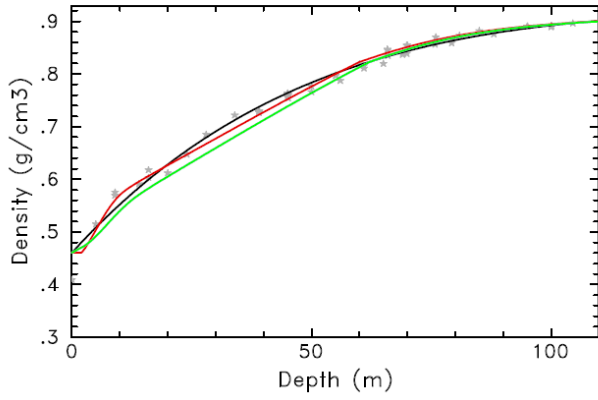
For our model, the equivalent activation energy Q_{eq} is calculated by solving: $e^{\frac{-Q_{eq}}{RT}} = a_1 \times e^{\frac{-Q_1}{RT}} + a_2 \times e^{\frac{-Q_2}{RT}} + a_3 \times e^{\frac{-Q_3}{RT}}$.



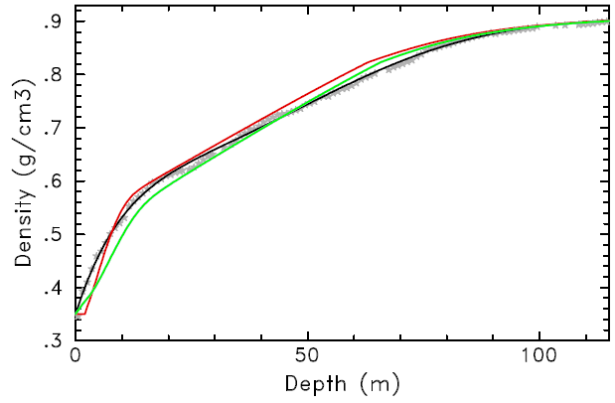
Supplementary Figure S5: Calculated density at LID with the Witrant et al. (2012) model of gas transport in firn (see main text, Section 2.4) as a function of the logarithm of the inverse of the accumulation rate (in m w. eq./yr). The stars show the results at individual firn air pumping sites (12 sites, 15 boreholes), and the line shows the regression presented in Equation (10) of the main text. The correlation coefficient is 0.9.



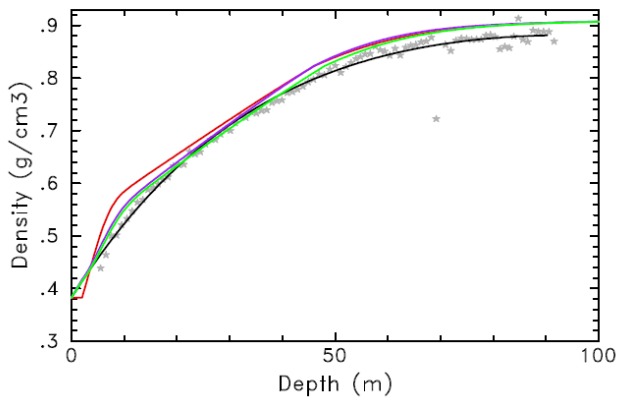
Km 105 (-24.5C, 34.1cm)



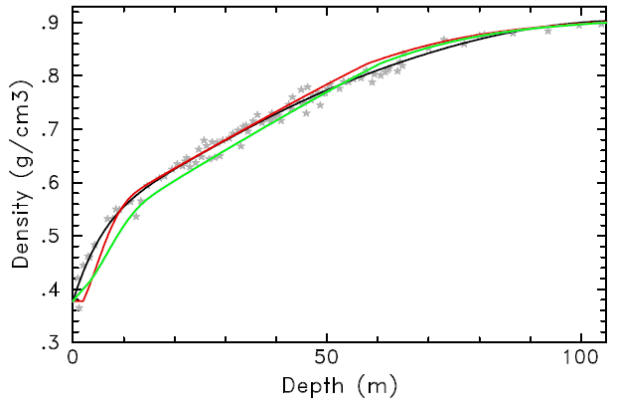
Site 2 (-25C, 36cm)



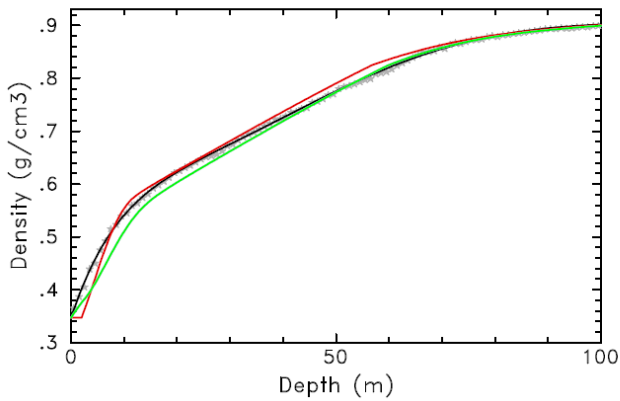
Siple Dome (-25.4C, 10.cm)



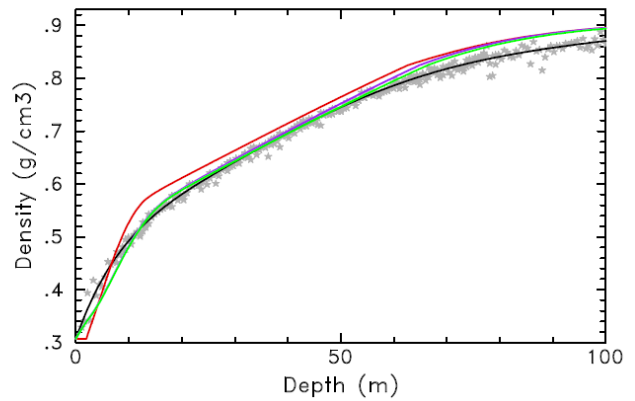
D-47 (-25.4, 25cm)



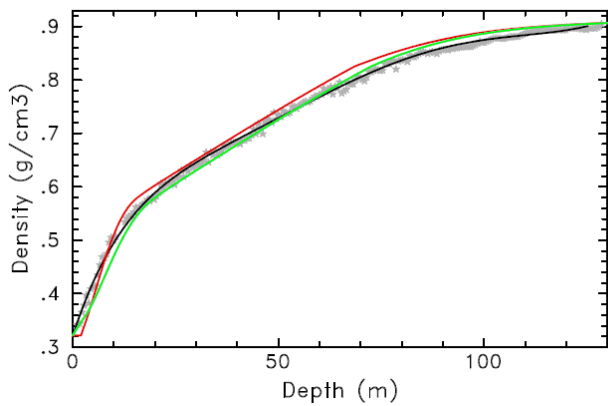
Byrd (-28C, 15.6cm)



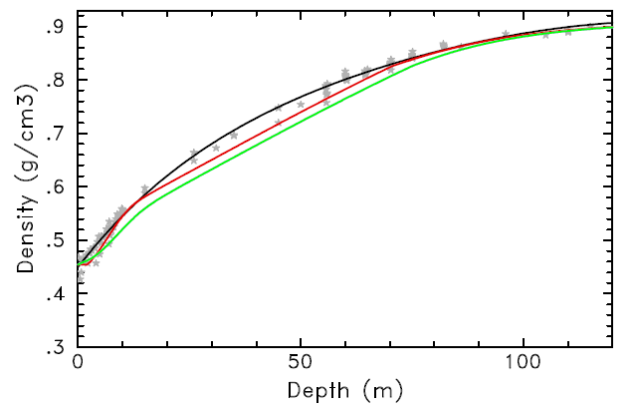
NEEM (-28.9, 20cm)



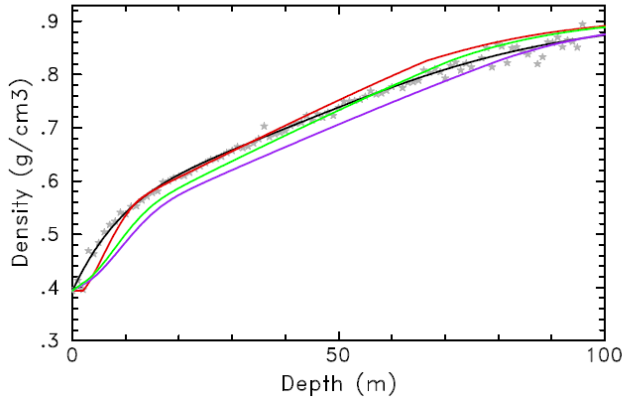
Crete (-29C, 28.2cm)



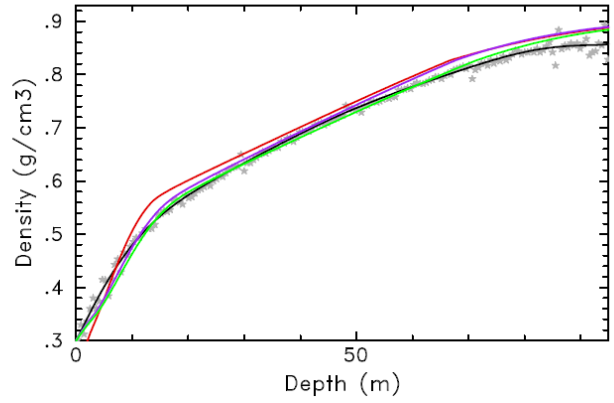
Km 200 (-30.5C, 28.7cm)



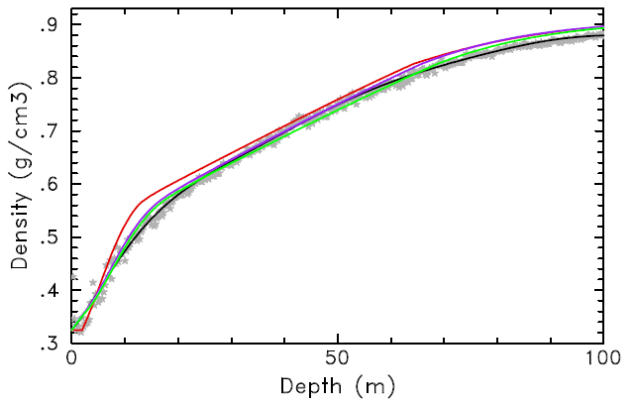
WAIS Divide (-31C, 20.2cm)



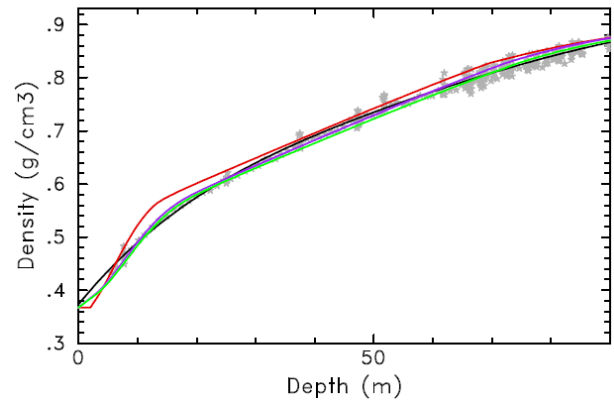
NGRIP (-31.5, 17.5cm)



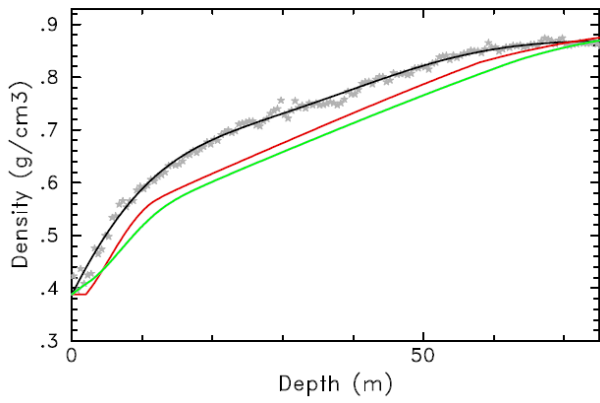
B29 (-31.6, 15.3cm)



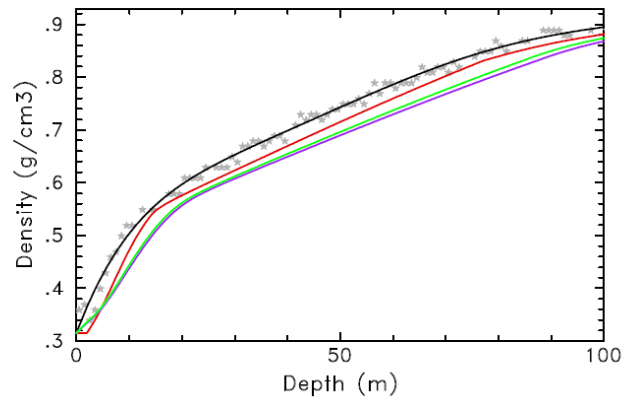
GRIP (-31.7C, 21cm)



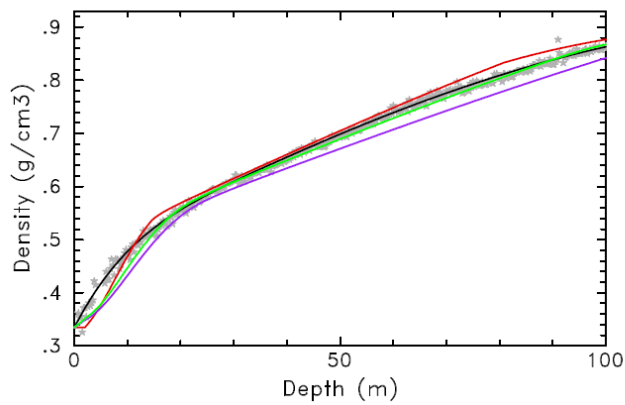
Mizuho station (-34.5C, 7cm)



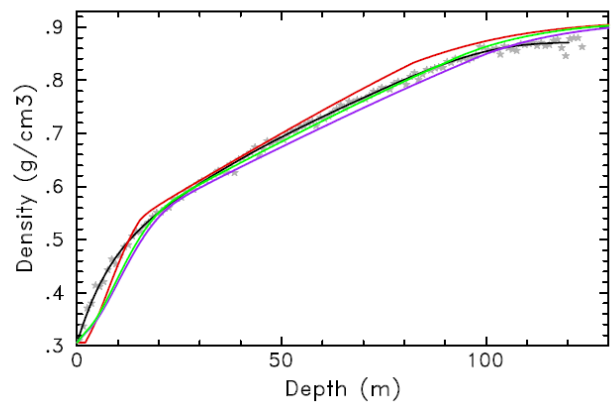
Talos (-41C, 8cm)

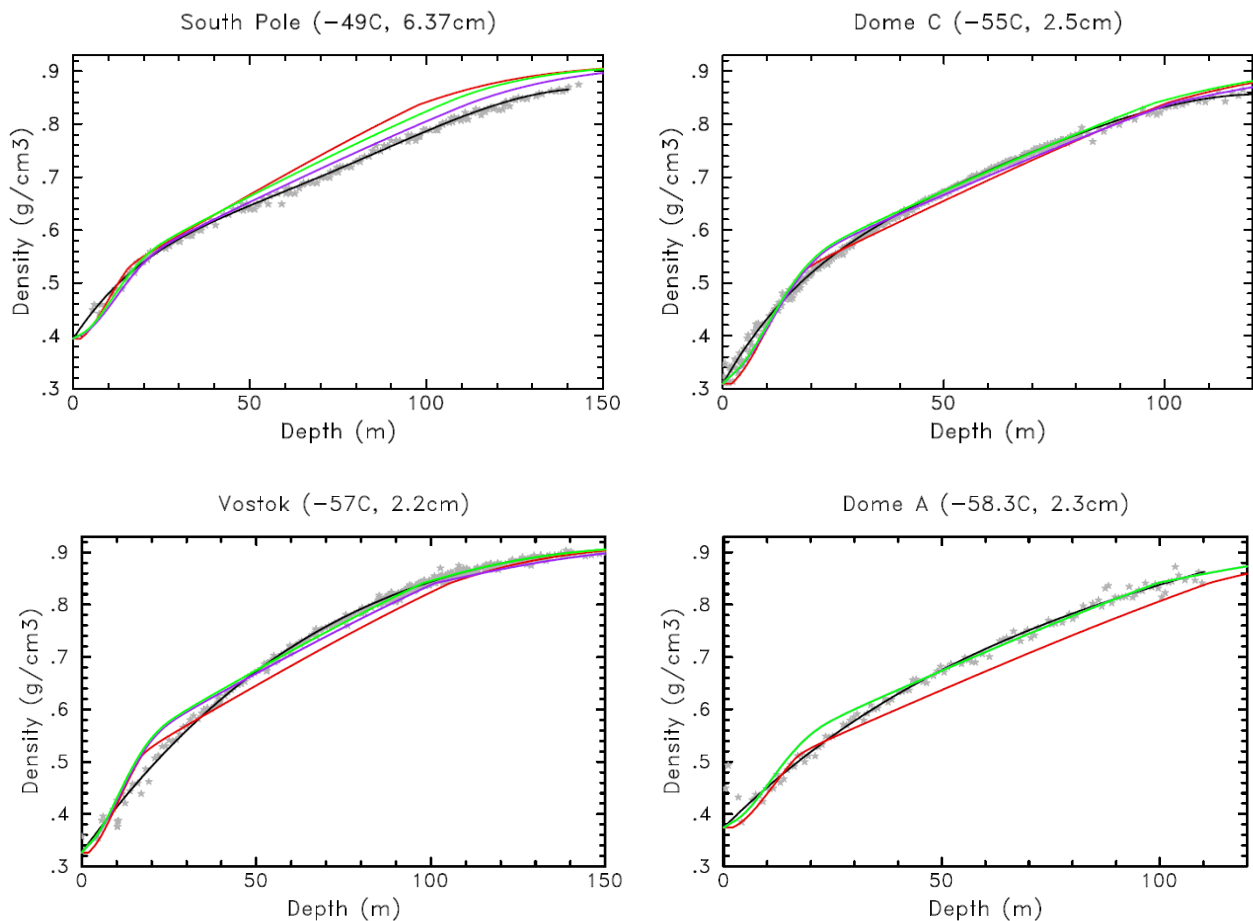


B32 (-44.1, 6.1cm)

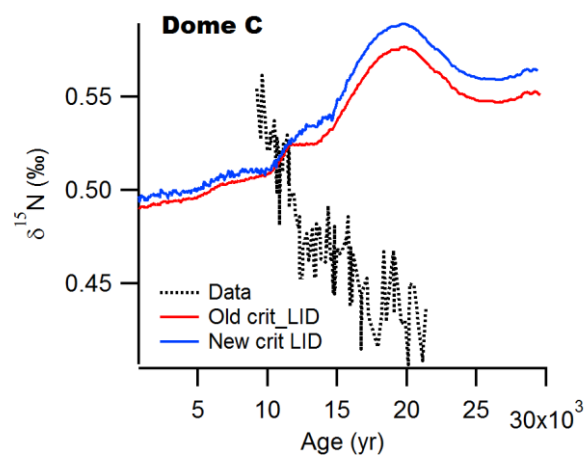


EDML (-44.1, 6.4cm)

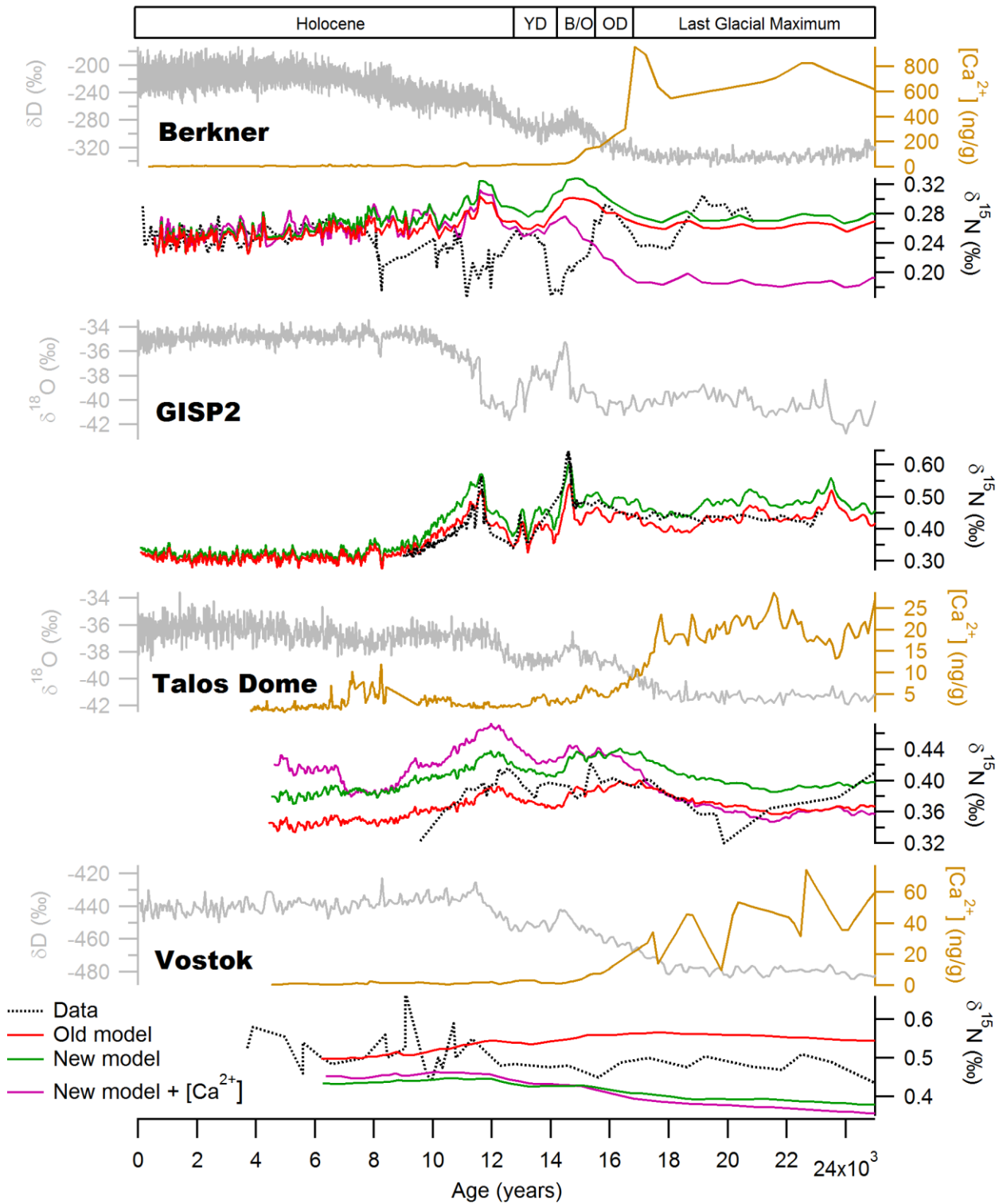




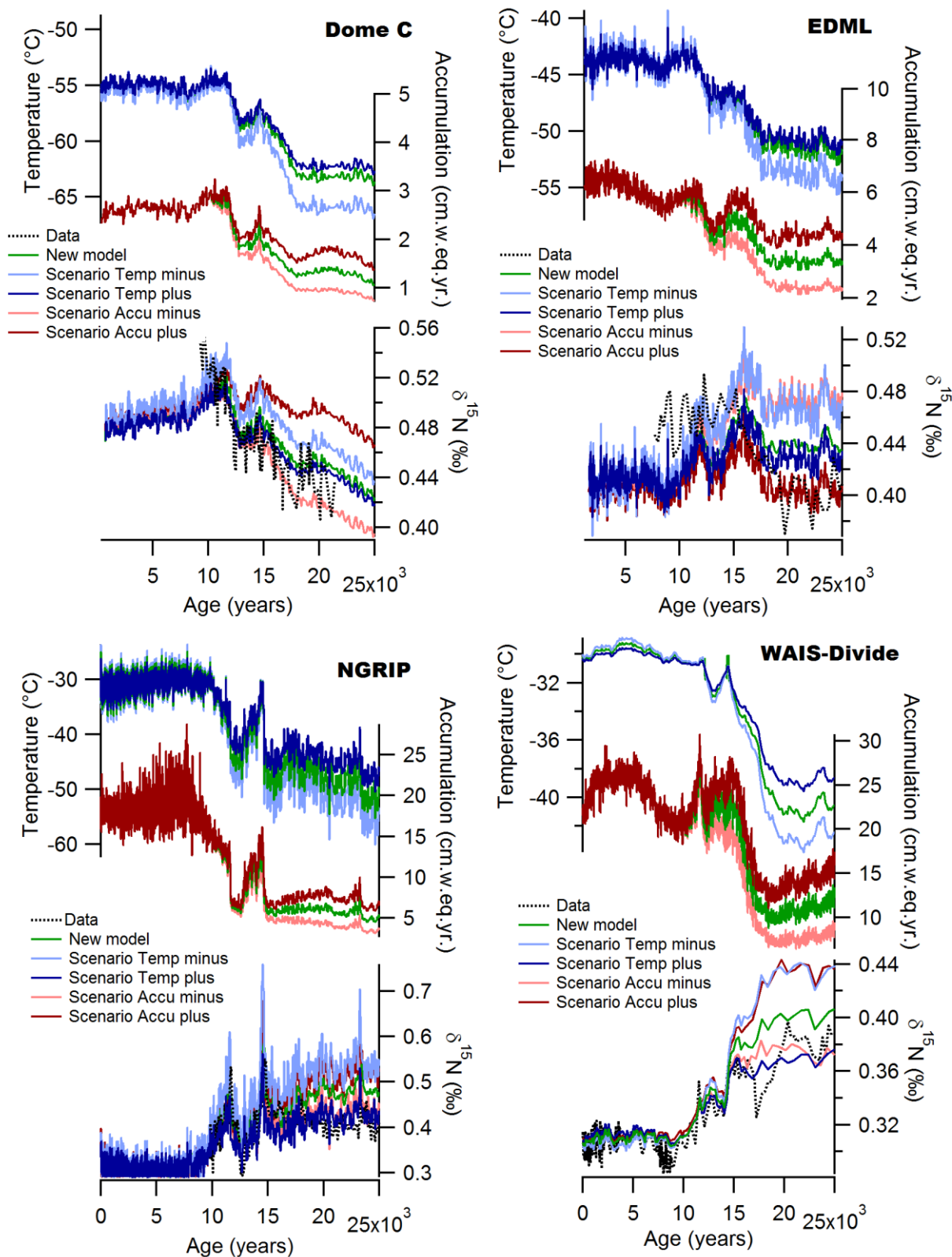
Supplementary Figures S6: Measured and modelled density profiles for 22 sites, the grey stars correspond to the data, the polynomial fit to the data is in black, the density profile simulated with the old version of the LGGE model is in red, the density profile simulated with the new version of the LGGE model is in green and the density profile simulated with the new version of the LGGE model with the dust effect in purple.



Supplementary Figure S7: Comparison of the measured (in black) and the old modelled $\delta^{15}\text{N}$ at Dome C. The simulated $\delta^{15}\text{N}$ using the old gas trapping criterion is in red and the simulated $\delta^{15}\text{N}$ using the new gas trapping criterion is in blue.



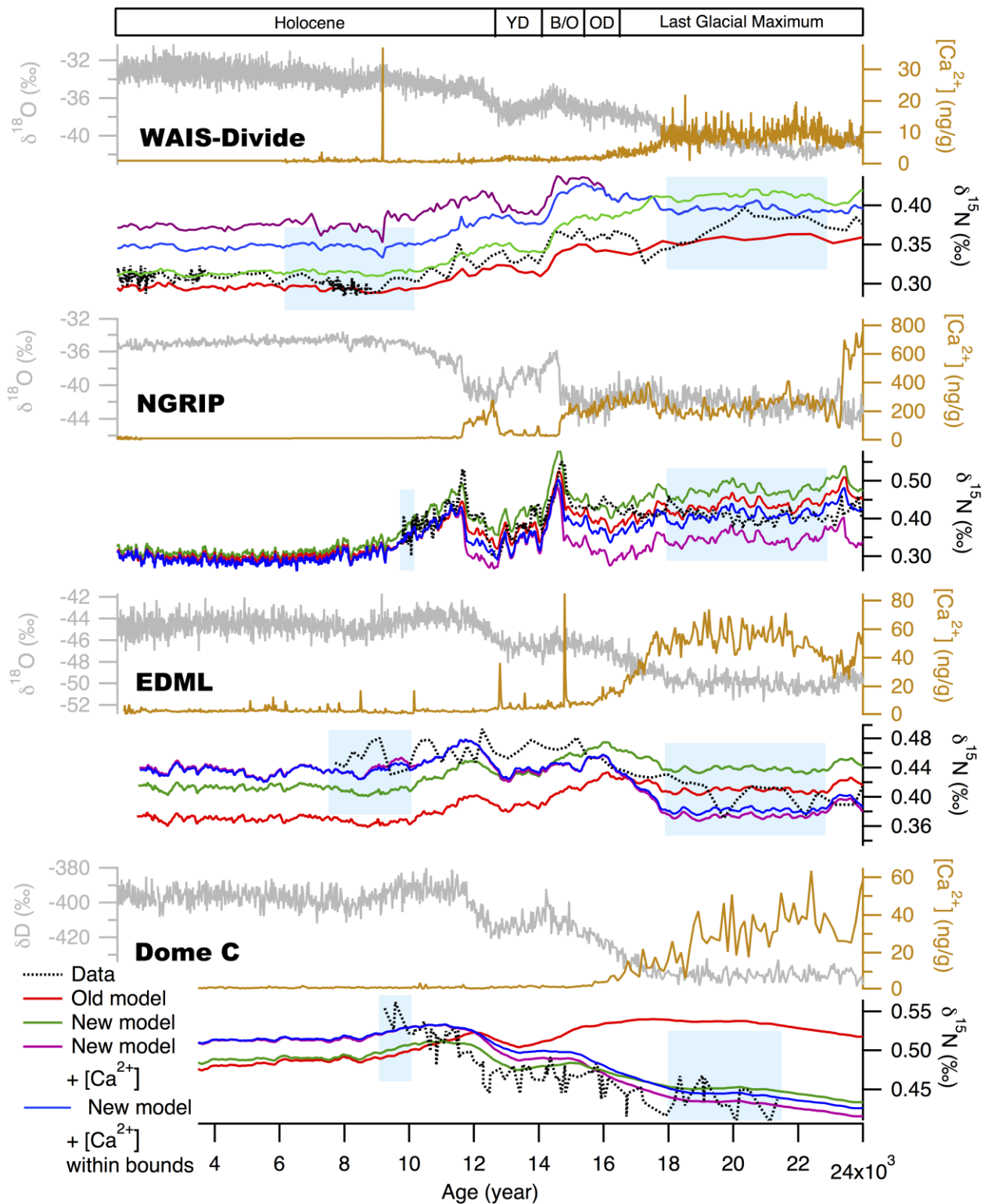
Supplementary Figure S8: Comparison of the measured $\delta^{15}\text{N}$ (black) and the modeled $\delta^{15}\text{N}$ (old (red), new version (green) and new version with impurity (purple)) of the LGGE model for Berkner, GISP2, Talos Dome and Vostok. The water $\delta^{18}\text{O}$ or δD profiles are displayed in grey and the calcium concentration profile in gold.



Supplementary Figure S9: Comparison of the measured (black) and modelled $\delta^{15}\text{N}$ at Dome C, EDML, NGRIP and WAIS-Divide over the last deglaciation with our new model without impurity effect, using five different temperature and accumulation rate scenarios. The standard scenarios (Table S2) and corresponding $\delta^{15}\text{N}$ model outputs are in green. For building the Accu minus/plus and Temp minus/plus scenarios displayed on the two upper panels for each sites, we took the uncertainties mentioned in the main text: Accu minus

correspond to a LGM accumulation rate of -30% (-20%) in Antarctica (Greenland) compared to the standard run; Accu plus corresponds to a LGM accumulation rate of +30% (+20%) in Antarctica (Greenland) compared to the standard run. In Antarctica, Temp plus corresponds to a decrease by 10% of the temperature increase over the last deglaciation (i.e. warmer LGM temperature); Temp minus corresponds to an increase by 30% of the temperature increase over the last deglaciation (i.e. lower LGM temperature). In Greenland, Temp minus and Temp plus are scenarios where the temperature of the LGM is changed by +3 and -3°C.

Within the uncertainty range of the model inputs, it is possible to match the measured $\delta^{15}\text{N}$ with the model except for EDML where the modelled $\delta^{15}\text{N}$ LGM to EH change is always too small even with the scenario Accu plus. Note that the same figures can be obtained with the old version of the LGGE model with similar amplitude for the differences in simulated LGM $\delta^{15}\text{N}$ level between the different scenarios.



Supplementary Figure S10: Comparison of the measured $\delta^{18}\text{O}$ or δD (grey), the calcium concentration (gold), the measured $\delta^{15}\text{N}$ (black) and the modelled $\delta^{15}\text{N}$ (old (red), new version (green), new version with impurity following Freitag parameterization (purple) and new version with impurity (blue) using a parameterization with threshold for high and low values of the calcium concentration) of the LGGE model for WAIS-Divide, NGRIP, EDML and Dome C. Blue boxes for each sites indicate the periods over which the $d^{15}\text{N}$ average for the LGM and EH have been estimated for the calculation of the amplitude of the $d^{15}\text{N}$ change over the deglaciation

Sites	Location (Latitude ; Longitude)	Temperature (°C)	Accumulation (cm.w.eq.yr)	[Ca ²⁺] (ng/g)	Surface density (kg/m ³)	$\sigma_{\text{fit-data}}$ (kg/m ³)	$\sigma_{\text{old model-fit}}$ (kg/m ³)	$\sigma_{\text{new model-fit}}$ (kg/m ³)	$\sigma_{\text{new model with dust-fit}}$ (kg/m ³)
Dye 3 ^[1]	65°11'N ; 43°50'W	-18.0	50.0	X	357	13.8	32.7	30.8	X
DE08 ^[2]	66°43'19"S ; 113°11'58"E	-19.0	120.0	X	384.2	10.3	20.9	29.8	X
Km105 ^[4]	67°58'S ; 93°70'E	-24.5	34.1	X	460.5	14.0	10.7	21.1	X
Site 2 ^[5]	76°59'N ; 56°04'W	-25.0	36.0	X	350.1	5.8	18.3	19.2	X
Siple Dome ^[3]	81°39'3"S ; 148°47'66"W	-25.4	10.0	8.0	382.7	8.9	29.4	13.2	19.5
D-47 ^[6]	67°23'S ; 138°43'E	-25.4	25.0	X	377.4	12.5	15.9	21.8	X
Byrd ^[7]	80°S ; 120°W	-28.0	15.6	X	347.1	3.8	15.9	18.6	X
NEEM ^[8]	77.45°N ; 51.06°W	-28.9	20.0	7.4	307.2	8.0	27.2	13.5	15.8
Crête (site A) ^[9]	70°38'5.68"N ; 324°10'48"E	-29.0	28.2	X	321.7	7.0	18.7	14.0	X
Km200 ^[10]	68°15'S ; 94°05'E	-30.5	28.7	X	454.4	10.5	21.8	37.7	X
WAIS divide ^[11]	79°28'S ; 112°05'W	-31.0	20.2	1.58	393.7	8.7	18.2	21.3	35.1
Ngrip ^[12]	75°10'N ; 42°32'W	-31.2	17.5	10.0	299.9	6.9	22.2	9.9	13.4
Grip ^[13]	72°34'N ; 37°37'W	-31.7	21.0	7.8	367.0	6.7	18.9	10.3	8.8
B29 ^[14]	76°00'N ; 43°29'E	-31.6	15.3	9.2	325	10.1	22.7	7.2	10.2
Mizuho ^[15]	70°41'53"S ; 44°19'54"E	-34.5	7.0	X	421	9.8	50.0	66.5	X
Talos Dome ^[16]	72°49'S ; 159°11'E	-41.0	8.0	4.0	315.3	12.1	29.6	46.0	51.9
B32 ^[17]	75°00'S ; 0°00'E	-44.1	6.1	1.7	334.5	6.2	15.6	13.3	28.7
EDML ^[18]	75°S ; 0°04'E	-44.1	6.4	3.0	305.9	5.3	19.4	16.9	23.6
South Pole ^[19]	90°S	-49.0	6.37	2.0	394.4	6.4	35.5	26.7	15.2
Dôme C ^[20]	75°06'S ; 123°21'E	-55.0	2.5	1.8	309.2	6.2	15.3	11.0	11.0
Vostok ^[21]	78°28'S ; 106°48'E	-57.0	2.2	1.6	326.5	8.0	28.0	23.5	23.0
Dome A ^[22]	80°22'01.6"S ; 77°22'22.3E	-58.3	2.3	X	374	9.8	32	13.4	X

References below were used for the following data: ^a location, ^b density, ^c temperature, ^d accumulation, ^e calcium concentration
Best efforts were made to find information about the methodologies used for density measurements. The following Greek letters are used to indicate the method used, the use of several letters for the same site implies that several data series were used.

α : volume and weight measurements on whole cores or bags. The precision of such measurements is dependent on the regularity of the core shape.
 β : volume and weight measurements in firn, and high precision hydrostatic weighing measurements in ice
 γ : volume and weight measurements on machined samples (regular volume, samples are often small)
 δ : gamma ray beam attenuation through the ice core (very high resolution)
 ϵ : camera assisted volume measurements, and weight measurements (high resolution)

- [1] a, c, d Robin, 1983; ^b http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_and_PSU_Firn_data Spencer et al., 2001
- [2] a, b, c, d Etheridge and Wookey, 1989; ^b Arnaud et al., 1998, 2000, γ density measurement method
- [3] a, b <https://nsidc.org/data/waiscores/corec.html>, ^c Butler et al., 1999; Jones et al., 2014; Kreutz et al., 1999, 2000, α density measurement method
- [4] a, b, c, d Salamatin et al., 2009, γ density measurement method
- [5] a, c Robin, 1983; ^b http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_PSU_Firn_data Spencer et al., 2001 originally from Langway, 1967 with β density measurement method
- [6] a, b, c, d Arnaud et al., 1998 with β density measurement method
- [7] a, b, c, d http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_PSU_Firn_data Spencer et al., 2001, originally from Gow, 1968 with β density measurement method
- [8] a, b, c Buizert et al., 2012; ^b Steen-Larsen et al., 2011; ^e Gfeller et al., 2014, α density measurement method
- [9] a, b, c, d http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_PSU_Firn_data and Spencer et al., 2001; ^b originally from Clausen et al., 1988
- [10] a, b, c, d Salamatin et al., 2009; ^b Arnaud et al., 1998, γ density measurement method
- [11] a, b, c, d Fitzpatrick et al., 2014; ^e Cole-Dai et al., 2013
- [12] a, c, d Ngrip community members, 2004, ^b H.C. Steen-Larsen Pers. Comm., ^e Svensson pers. Comm., 2016, α density measurement method
- [13] a, b, c, d http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_PSU_Firn_data and Schwander et al., 1997; ^e Iizuka et al., 2008, α and γ density measurement methods
- [14] Freitag et al., 2013; Hörhold et al., 2011, δ density measurement method
- [15] a, c, d (Nishio et al., 1979); ^b (Narita and Maeno, 1978), γ density measurement method
- [16] a, c www.taldice.org/project/site; ^b www.taldice.org/data (data from F. Parrenin); ^d Stenni et al., 2002 ^e Schüpbach et al., 2013
- [17] Freitag et al., 2013; Hörhold et al., 2011, δ density measurement method
- [18] a, b Kipfstuhl et al., 2009; ^c Freitag et al., 2013; ^d Oerter et al., 2004; ^e Fischer et al., 2007, α density measurement method
- [19] a, b, c http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_PSU_Firn_data and Spencer et al., 2001; ^d Mosley-Thompson et al., 1995; ^e Ferris et al., 2011
- [20] a, d Gautier et al., 2016, ^b R. Mulvaney pers. com. and Leduc-Leballeur et al., 2015; ^c Arnaud et al., 2000; ^e Lambert et al., 2012, α and ϵ density measurement methods
- [21] a, c, d Arnaud et al., 2000; ^b http://gcmd.nasa.gov/r/d/LSSU_PSU_Firn_data and Spencer et al., 2001 and J.-M. Barnola, unpublished (using γ density measurement method); ^e De Angelis et al., 1997
- [22] a, b, c Cunde et al., 2008; Cunde pers. com. 2016; ^d Hou et al., 2007 and Ding et al., 2016, α density measurement method

Supplementary Table S1: Standard deviation between modeled and measured density profiles for 22 polar sites, for the old LGGE model and the new LGGE model (with three different activation energies in the firn densification module noted "new model" and with three different activation energies depending on Ca^{2+} concentration in the firn densification module noted "new model with dust"). The values in bold indicate the lowest standard deviation between modeled and fitted density profiles for each site.

Δ age	Data	Old	New	New + dust
Dye 3	78	68.4	61.8	-
DE08	35.5	36.8	31.3	-
km105	104.4	111.7	106.4	-
Site2	112.2	109.2	103.3	-
Siple Dome	329	287.9	296.9	284.9
D-47	152	145.3	141.7	-
Byrd	238.9	225	226.9	-
NEEM	209.4	187.4	191.9	187.4
Crete	156.1	150	145.7	-
km200	137.9	156.7	152.6	-
WAIS divide	225	206.5	206.5	233.3
North GRIP	248.4	226.2	236.5	224.5
GRIP	209.9	205.7	205.7	200
B29	270.3	251	264.7	252.9
Mizuho	483.7	518.4	557	-
Talos	554.1	592.6	637.7	656.4
B32	896.8	816.1	889.9	978.4
EDML	874.5	787.3	852.9	899.7
SP	1160.9	965.2	1002.8	1068.7
DC	2639.1	2473	2461	2557
Vostok	2814.3	2960.4	2810.4	2919.5
Dome A	2812.7	3024.8	2764	-

Supplementary Table S2: Comparison of Δ age at the bottom of the firn for the different sites studied here. The main features already observed for the comparison of the standard deviation between modeled and measured density profiles (Table S1) are also observed here. This is the case for the worsened agreement between model and data at Talos and Mizuho when using the new parameterization or the improved model vs data agreement at low temperature and low accumulation sites of the bottom of the table (B32, EDML, South Pole, Dome C, Vostok, Dome A).

Sites	Temperature scenario	Accumulation rate scenario	Calcium scenario
NGRIP	Dahl-Jensen et al., 1998 ; Kindler et al., 2014	Bazin et al., 2013	Svensson (comm. pers.) and Seierstad et al., 2014
Dome C	Stenni et al., 2010	Bazin et al., 2013	Fischer et al., 2007 and Lambert et al., 2012
EDML	Stenni et al., 2010	Bazin et al., 2013	Fischer et al., 2007
WAIS-Divide	Buizert et al., 2015 and WAIS Divide Project Members, 2013	Fudge et al., 2016	Buizert et al., 2015
Berkner Island	Capron et al., 2013	Capron et al., 2013	Capron et al., 2013
GISP2	Cuffey and Clow, 1997	Cuffey and Clow 1997	X
Talos Dome	Buiron et al., 2011	Bazin et al., 2013	Schüpbach et al., 2013
Vostok	Cuffey and Vimeux, 2001	Bazin et al., 2013	Legrand et al., 1988

Supplementary Table S3: References of the temperature, accumulation rate and calcium scenarios over the last deglaciation for NGRIP, Dome C, EDML, WAIS-Divide, Berkner Island, GISP2, Talos Dome and Vostok. The temperature (T) scenario for NGRIP has been built so that its temporal evolution reflects the $\delta^{18}O$ temporal evolution ($T=a\delta^{18}O+b$) with an adjustment of a and b to reflect the $\sim 20^{\circ}C$ temperature change between LGM and Holocene (Dahl-Jensen et al., 1998) as well as abrupt change of temperature of $\sim 12.5^{\circ}C$ and $\sim 10.5^{\circ}C$ at the onset of the Bølling-Allerød and end of Younger Dryas as given by Kindler et al. (2014)

EH – LGM (‰)	Dome C	EDML	NGRIP	WAIS-D
Measured	0.1051	0.0538	-0.0986	-0.0780
Old	-0.0404	-0.0446	-0.1080	-0.0639
Old + dust	0.0904	0.0545	-0.0088	-0.0078
New parameterization (Table 1)	0.0519	-0.0313	-0.112	-0.0909
New parameterization + dust	0.0930	0.0651	-0.00937	-0.0129
Test A	-0.0183	-0.0331	-0.0842	-0.0648
Test A + dust	0.0714	0.0474	-0.00282	-0.00658
Test B	-0.0336	-0.0644	-0.147	-0.10
Test B + dust	0.106	0.0604	-0.0272	-0.0225
New parameterization + dust following Freitag parameterization for the Pimienta – Barnola model	0.0915	0.0646	-0.00717	-0.0092

Supplementary Table S4: Results of the difference between the average of the Early Holocene (EH) and the average of the Last Glacial Maximum (LGM) for the sensitivity tests displayed on Figure 7 for the 4 sites described in the main text.

NGRIP	Δ age (old version)	Δ age (new version)	Δ age (new version + dust)	DATA
Bølling /Allerød	870 years	920 years	740 years	1058±100 years
End of Younger Dryas	760 years	820 years	640 years	819±100 years

Supplementary Table S5: Comparison of measured and modelled Δ age with different parameterizations of the model at two different points of the last deglaciation at NGRIP. The only way to compare Δ age model output with data is actually on the abrupt warming recorded very clearly both in the $\delta^{18}\text{O}$ in the ice phase and $\delta^{15}\text{N}$ in the gas phase on the NGRIP ice core because we have an accurate associated timescale (GICC05). The “data” values for the Δ age have been deduced from the identification of the peak of the $\delta^{15}\text{N}$ and mid-slopes of $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ increases recording the most abrupt warming phases of the last deglaciation associated with the Bølling-Allerød and the end of the Younger Dryas. The $\delta^{15}\text{N}$ record is given in Kindler et al. (2014) and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ record is given in NGRIP comm members (2004). The respective depths for $\delta^{15}\text{N}$ peaks are 1629.4 and 1515.3 m. The respective depths for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ mid-slopes are 1604.2 and 1491.5 m. We obtained the Δ age indicated in the Table S2 when translating these depth differences in age through the use of the GICC05 age scale. The agreement between data and model is slightly better when using the new version but the addition of dust leads to a strong deterioration as observed on the $\delta^{15}\text{N}$ profiles.

NB: the uncertainty on the Δ age from the data is mainly linked to the resolution of the $\delta^{15}\text{N}$ signal.

Supplementary Text S1: Model input files and running conditions

For paleoclimate applications, we have one input file for each site. The file has 5 columns: depth, age, difference of temperature with respect to present-day surface temperature, accumulation rate and calcium concentration. Except for WAIS-D, the spatial resolution is constant from the top to the bottom of each ice core and varies between sites between 1 and 2 m. Such resolution is largely sufficient to depict the temporal variability of temperature and accumulation over the last deglaciation (the lowest temporal resolution is 200 years at Vostok for the LGM; at NGRIP, the temporal resolution corresponding to 1 m spatial resolution in the input file is about 50 years at LGM). For WAIS-D, the input files were designed so that the temporal resolution is constant to 10 years all along the ice core.

The model running conditions are very similar to those described in Goujon et al. (2003). For density calculation, the depth step is 0.25 m down to 150 m depth, 2.5 m depth down to 550 m depth and 25 m depth below. We only simplified the boundary between the 2.5 m and 25 m grids to guarantee that the change occurs at a grid node (Goujon et al. (2003) used a criterion based on the difference between pure ice density and the modelled density). Relative coordinates z/H (H being the ice thickness) are used for solving the ice sheet vertical velocity equation as in Goujon et al. (2003).

In this study, we modified the time step: Goujon et al. (2003) used a one year time step for all sites, whereas we adjusted the time step in link with the maximum accumulation rate in the input file. Indeed the accumulation rate defines the firn sinking speed. Stable results are obtained with a time step of $0.3/\max(Ac)$ where Ac is the accumulation rate in m w.eq.yr^{-1} . Thus our time step is shorter than one year only at very high accumulation rate sites ($Ac > 0.3\text{m w.eq./yr}$). Numerical tests showed that with the above depth and time grid, Eulerian and Lagrangian calculations of the density profiles lead to consistent results. However, for gas age calculations, a lagrangian tracking of firn layers is necessary to simulate the detailed shape of $\delta^{15}\text{N}$ anomalies during Dansgaard-Oeschger events in Greenland.

As in Goujon et al. (2003), a limitation of our model is that the ice sheet thickness and lower boundary condition do not vary with time. Two parameters are imposed at the boundary between the ice and bedrock: the temperature and vertical speed. Basal temperature is inferred from borehole measurements. If it is colder than the melting temperature estimated as a function of hydrostatic pressure (equation 8 in Goujon et al., 2008), the basal vertical speed is nul. Otherwise, the melting temperature is used and the basal vertical speed (melting rate) needs to be specified in input.

Supplementary Text S2:

The major discrepancies between our model results with dust and $\delta^{15}\text{N}$ data with dust occur outside the range of calcium concentrations at modern sites. We hence illustrate here how the addition of simple thresholds on a minimum and maximum effect of calcium can strongly reduce the main discrepancies between our model results with dust and $\delta^{15}\text{N}$ data. We have thus adjusted the dust parameterization proposed by Freitag with two threshold (Ca_{\min} and Ca_{\max}) such as:

- If $Ca < Ca_{\min}$: use the Freitag parameterization with $Ca = Ca_{\min}$
- If $Ca > Ca_{\max}$: use the Freitag parameterization with $Ca = Ca_{\max}$
- If $Ca_{\min} < Ca < Ca_{\max}$, use the original Freitag parameterization

In this study, we have chosen values of 2ng/g and 50ng/g for respectively Ca_{\min} and Ca_{\max} . Implementing threshold values on calcium (blue lines on the Figure S10) reduces the largest inconsistencies between model results and $\delta^{15}N$ data, in particular at NGRIP (through the threshold at high calcium concentration) and at WAIS (through the threshold at low calcium concentration).

References

- Arnaud, L., Lipenkov, V., Barnola, J.-M., Gay, M. and Duval, P.: Modelling of the densification of polar firn: characterization of the snow-firn transition, in *Annals of Glaciology*, vol. 26, pp. 39–44., 1998.
- Arnaud, L., Barnola, J. M. and Duval, P.: Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in, *Phys. Ice Ore Rec.*, 26, 39–44, 2000.
- Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toyé Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P., Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M. F., Raynaud, D., Vinther, B. M., Svensson, A., Rasmussen, S. O., Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fisher, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J. and Wolff, E.: An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120-800 ka, *Clim. Past*, 9(4), 1715–1731, 2013.
- Buiron, D., Chappellaz, J., Stenni, B., Frezzotti, M., Baumgartner, M., Capron, E., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Masson-Delmotte, V., Montagnat, M., Parrenin, F. and Schilt, A.: TALDICE-1 age scale of the Talos Dome deep ice core, East Antarctica, *Clim. Past*, 7(1), 1–16, doi:10.5194/cp-7-1-2011, 2011.
- Buizert, C., Martinerie, P., Petrenko, V. V., Severinghaus, J. P., Trudinger, C. M., Witrant, E., Rosen, J. L., Orsi, A. J., Rubino, M., Etheridge, D. M., Steele, L. P., Hogan, C., Laube, J. C., Sturges, W. T., Levchenko, V. A., Smith, A. M., Levin, I., Conway, T. J., Dlugokencky, E. J., Lang, P. M., Kawamura, K., Jenk, T. M., White, J. W. C., Sowers, T., Schwander, J. and Blunier, T.: Gas transport in firn: multiple-tracer characterisation and model intercomparison for NEEM, Northern Greenland, *Atmospheric Chem. Phys.*, 12(9), 4259–4277, doi:10.5194/acp-12-4259-2012, 2012.
- Buizert, C., Cuffey, K. M., Severinghaus, J. P., Baggenstos, D., Fudge, T. J., Steig, E. J., Markle, B. R., Winstrup, M., Rhodes, R. H., Brook, E. J., Sowers, T. A., Clow, G. D., Cheng, H., Edwards, R. L., Sigl, M., McConnell, J. R. and Taylor, K. C.: The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology-Part 1: Methane synchronization (68–31 ka BP) and the gas age–ice age difference, *Clim. Past*, 11(2), 153–173, doi:10.5194/cp-11-153-2015, 2015.
- Butler, J. H., Battle, M., Bender, M. L., Montzka, S. A., Clarke, A. D., Saltzman, E. S., Sucher, C. M., Severinghaus, J. P. and Elkins, J. W.: A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air, *Nature*, 399(6738), 749–755, 1999.
- Capron, E., Landais, A., Buiron, D., Cauquoin, A., Chappellaz, J., Debret, M., Jouzel, J., Leuenberger, M., Martinerie, P., Masson-Delmotte, V., Mulvaney, R., Parrenin, F. and Prié, F.: Glacial–interglacial dynamics of Antarctic firn columns: comparison between simulations and ice core air- $\delta^{15}\text{N}$ measurements, *Clim. Past*, 9(3), 983–999, doi:10.5194/cp-9-983-2013, 2013.
- Clausen, H. B., Gundestrup, N. S., Johnsen, S. J., Bindshadler, R. and Zwally, J.: Glaciological investigations in the Crete area, central Greenland: A search for a new deep-drilling site, *Ann Glaciol*, 10, 10–15, 1988.
- Cole-Dai, J., Ferris, D. G., Lanciki, A. L., Savarino, J., Thiemens, M. H. and McConnell, J. R.: Two likely stratospheric volcanic eruptions in the 1450s CE found in a bipolar, subannually dated 800 year ice core record, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 118(14), 7459–7466, 2013.
- Cuffey, K. M. and Clow, G. D.: Temperature, accumulation, and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *J. Geophys. Res. Oceans*, 102(C12), 26383–26396, 1997.
- Cuffey, K. M. and Vimeux, F.: Covariation of carbon dioxide and temperature from the Vostok ice core after deuterium-excess correction, *Nature*, 523–526, 2001.

- De Angelis, M., Steffensen, J. P., Legrand, M., Clausen, H. and Hammer, C.: Primary aerosol (sea salt and soil dust) deposited in Greenland ice during the last climatic cycle: Comparison with east Antarctic records, *J. Geophys. Res. Oceans*, 102(C12), 26681–26698, 1997.
- Ding, M., Xiao, C., Yang, Y., Wang, Y., Li, C., Yuan, N., Shi, G., Sun, W. and Ming, J., “Re-assessment of recent (2008–2013) surface mass balance over Dome Argus, Antarctica,” vol. 1, no. 2008–2013, pp. 1–8, 2016.
- Etheridge, D. M. and Wooley, C. W.: Ice core drilling at a high accumulation area of Law Dome, Antarctica. 1987, *Ice Core Drill.*, 10–14, 1988.
- Ferris, D. G., Cole-Dai, J., Reyes, A. R. and Budner, D. M.: South Pole ice core record of explosive volcanic eruptions in the first and second millennia A.D. and evidence of a large eruption in the tropics around 535 A.D., *J. Geophys. Res.*, 116(D17), doi:10.1029/2011JD015916, 2011.
- Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Wegner, A., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Severi, M., Wolff, E., Littot, G., Röthlisberger, R., Mulvaney, R., Hutterli, M. A., Kaufmann, P., Federer, U., Lambert, F., Bigler, M., Hansson, M., Jonsell, U., de Angelis, M., Boutron, C., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Barbante, C., Gaspari, V., Gabrielli, P. and Wagenbach, D.: Reconstruction of millennial changes in dust emission, transport and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice cores from the Atlantic and Indian Ocean sector of Antarctica, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 260(1–2), 340–354, doi:10.1016/j.epsl.2007.06.014, 2007.
- Fitzpatrick, J. J., Voigt, D. E., Fegyveresi, J. M., Stevens, N. T., Spencer, M. K., Cole-Dai, J., Alley, R. B., Jardine, G. E., Cravens, E. D., Wilen, L. A., Fudge, T. J. and McConnell, J. R.: Physical properties of the WAIS Divide ice core, *J. Glaciol.*, 60(224), 1181–1198, doi:10.3189/2014JG14J100, 2014.
- Freitag, J., Kipfstuhl, S., Laepple, T. and Wilhelms, F.: Impurity-controlled densification: a new model for stratified polar firn, *J. Glaciol.*, 59(218), 1163–1169, doi:10.3189/2013JG13J042, 2013.
- Fudge, T. J., Markle, B. R., Cuffey, K. M., Buizert, C., Taylor, K. C., Steig, E. J., Waddington, E. D., Conway, H. and Koutnik, M.: Variable relationship between accumulation and temperature in West Antarctica for the past 31,000 years: wdc temperature and accumulation, *Geophys. Res. Lett.*, 43(8), 3795–3803, doi:10.1002/2016GL068356, 2016.
- Gautier, E., Savarino, J., Erbland, J., Lanciki, A. and Possenti, P.: Variability of sulfate signal in ice core records based on five replicate cores, *Clim. Past*, 12(1), 103–113, doi:10.5194/cp-12-103-2016, 2016.
- Gfeller, G., Fischer, H., Bigler, M., Schüpbach, S., Leuenberger, D. and Mini, O.: Representativeness and seasonality of major ion records derived from NEEM firn cores, *The Cryosphere*, 8(5), 1855–1870, doi:10.5194/tc-8-1855-2014, 2014.
- Goujon, C., Barnola, J.-M. and Ritz, C.: Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 108(D24), 2003.
- Gow, A. J.: Deep core studies of the accumulation and densification of snow at Byrd station and Little America V, Antarctica, *CRREL.*, 1968.
- Hörhold, M. W., Kipfstuhl, S., Wilhelms, F., Freitag, J. and Frenzel, A.: The densification of layered polar firn, *J. Geophys. Res. Earth Surf.*, 116(F1), 2011.
- Iizuka, Y., Horikawa, S., Sakurai, T., Johnson, S., Dahl-Jensen, D., Steffensen, J. P. and Hondoh, T.: A relationship between ion balance and the chemical compounds of salt inclusions found in the Greenland Ice Core Project and Dome Fuji ice cores, *J. Geophys. Res.*, 113(D7), doi:10.1029/2007JD009018, 2008.

- Jones, T. R., White, J. W. C. and Popp, T.: Siple Dome shallow ice cores: a study in coastal dome microclimatology, *Clim. Past*, 10(3), 1253–1267, doi:10.5194/cp-10-1253-2014, 2014.
- Kindler, P., Guillevic, M., Baumgartner, M., Schwander, J., Landais, A., Leuenberger, M., Spahni, R., Capron, E. and Chappellaz, J.: Temperature reconstruction from 10 to 120 kyr b2k from the NGRIP ice core, *Clim. Past*, 10(2), 887–902, doi:10.5194/cp-10-887-2014, 2014.
- Kipfstuhl, S., Faria, S. H., Azuma, N., Freitag, J., Hamann, I., Kaufmann, P., Miller, H., Weiler, K. and Wilhelms, F.: Evidence of dynamic recrystallization in polar firn, *J. Geophys. Res.*, 114(B5), doi:10.1029/2008JB005583, 2009.
- Kreutz, K. J., Mayewski, P. A., Twickler, M. S., Whitlow, S. I., White, J. W. C., Shuman, C. A., Raymond, C. F., Conway, H. and McConnell, J. R.: Seasonal variations of glaciochemical, isotopic and stratigraphic properties in Siple Dome (Antarctica) surface snow, *Ann. Glaciol.*, 29(1), 38–44, 1999.
- Kreutz, K. J., Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Twickler, M. S. and Whitlow, S. I.: The effect of spatial and temporal accumulation rate variability in West Antarctica on soluble ion deposition, *Geophys. Res. Lett.*, 27(16), 2517, 2000.
- Lambert, F., Bigler, M., Steffensen, J. P., Hutterli, M. and Fischer, H.: Centennial mineral dust variability in high-resolution ice core data from Dome C, Antarctica, *Clim. Past*, 8(2), 609–623, doi:10.5194/cp-8-609-2012, 2012.
- Langway, C. C. J.: Stratigraphic analysis of a deep ice core from Greenland, *CRREL Res. Rep. 77*, pp 130, 1967.
- Leduc-Leballeur, M., Picard, G., Mialon, A., Arnaud, L., Lefebvre, E., Possenti, P. and Kerr, Y.: Modeling L-band brightness temperature at Dome C in Antarctica and comparison with SMOS observations, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 53(7), 4022–4032, 2015.
- Legrand, M. R., Lorius, C., Barkov, N. I. and Petrov, V. N.: Vostok (Antarctica) ice core: atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years), *Atmospheric Environ.* 1967, 22(2), 317–331, 1988.
- Mosley-Thompson, E., Thompson, L. G., Paskievitch, J. F., Pourchet, M., Gow, A. J., Davis, M. E. and Kleinman, J.: Recent increase in South Pole snow accumulation, *Ann. Glaciol.*, 21(1), 131–138, 1995.
- Narita, H. and Maeno, N.: II. Compiled Density Data from Cores Drilled at Mizuho Station (Appendix: Miscellaneous Compiled Data), *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, 10, 136–158, 1978.
- Ngrip community members: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 431(7005), 147–151, 2004.
- Nishio, F., Fuji, Y. and Kusunoki, K.: Measured and computed temperature profiles at Mizuho station, East Antarctica, *Sea Level Rise Clim. Change*, 239–246, 1979.
- Oerter, H., Graf, W., Meyer, H. and Wilhelms, F.: The EPICA ice core from Dronning Maud Land: first results from stable-isotope measurements, *Ann. Glaciol.*, 39(1), 307–312, 2004.
- Robin, G. de Q.: Profile data, Greenland region, *Clim. Rec. Polar Ice Sheets Camb. Univ. Press Camb.*, 98–111, 1983.
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barnola, J. M., Hori, A., Duval, P. and Hondoh, T.: Snow/firn densification in polar ice sheets, *Phys. Ice Core Rec. - II*, 68(Supplement), 195–222, 2009.

Schüpbach, S., Federer, U., Kaufmann, P. R., Albani, S., Barbante, C., Stocker, T. F. and Fischer, H.: High-resolution mineral dust and sea ice proxy records from the Talos Dome ice core, *Clim. Past*, 9(6), 2789–2807, doi:10.5194/cp-9-2789-2013, 2013.

Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.-M., Blunier, T., Fuchs, A. and Malaizé, B.: Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 102(D16), 19483–19493, 1997.

Seierstad, I. K., Abbott, P. M., Bigler, M., Blunier, T., Bourne, A. J., Brook, E., Buchardt, S. L., Buizert, C., Clausen, H. B., Cook, E., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Guillevic, M., Johnsen, S. J., Pedersen, D. S., Popp, T. J., Rasmussen, S. O., Severinghaus, J. P., Svensson, A. and Vinther, B. M.: Consistently dated records from the Greenland GRIP, GISP2 and NGRIP ice cores for the past 104 ka reveal regional millennial-scale $\delta^{18}\text{O}$ gradients with possible Heinrich event imprint, *Quat. Sci. Rev.*, 106, 29–46, doi:10.1016/j.quascirev.2014.10.032, 2014.

Shugui, H., Yuansheng, H., Cunde, X. L.Y. and Jiawen, R. E. N., “Recent accumulation rate at Dome A , Antarctica,” vol. 52, no. 40576001, 2007.

Spencer, M. K., Alley, R. B. and Creyts, T. T.: Preliminary firn-densification model with 38-site dataset, *J. Glaciol.*, 47(159), 671–676, 2001.

Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Sjolte, J., Johnsen, S. J., Vinther, B. M., Bréon, F.-M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Falourd, S., Fettweis, X., Gallée, H., Jouzel, J., Kageyama, M., Lerche, H., Minster, B., Picard, G., Punge, H. J., Risi, C., Salas, D., Schwander, J., Steffen, K., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A. and White, J.: Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM shallow firn/ice cores in northwest Greenland, *J. Geophys. Res.*, 116(D6), doi:10.1029/2010JD014311, 2011.

Stenni, B., Proposito, M., Gagnani, R., Flora, O., Jouzel, J., Falourd, S. and Frezzotti, M.: Eight centuries of volcanic signal and climate change at Talos Dome (East Antarctica), *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 107(D9), 2002.

Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Selmo, E., Oerter, H., Meyer, H., Röthlisberger, R., Jouzel, J., Cattani, O., Falourd, S., Fischer, H., Hoffmann, G., Iacumin, P., Johnsen, S. J., Minster, B. and Udisti, R.: The deuterium excess records of EPICA Dome C and Dronning Maud Land ice cores (East Antarctica), *Quat. Sci. Rev.*, 29(1–2), 146–159, doi:10.1016/j.quascirev.2009.10.009, 2010.

WAIS Divide Project Members: Onset of deglacial warming in West Antarctica driven by local orbital forcing, *Nature*, 500(7463), 440–444, doi:10.1038/nature12376, 2013.

Witrant, E., Martinerie, P., Hogan, C., Laube, J. C., Kawamura, K., Capron, E., Montzka, S. A., Dlugokencky, E. J., Etheridge, D., Blunier, T. and Sturges, W. T.: A new multi-gas constrained model of trace gas non-homogeneous transport in firn: evaluation and behaviour at eleven polar sites, *Atmospheric Chem. Phys.*, 12(23), 11465–11483, doi:10.5194/acp-12-11465-2012, 2012.

Xiao, C., I. Allison, Y. Li, Hou, S., Dreyfus, G. B., Barnola, J.-M., Jiawen, R. E. N., Lingen, B., Shenkai, Z., and Kameda, T., “Surface characteristics at Dome A, Antarctica: first measurements and a guide to future ice-coring sites,” *Ann. Glaciol.*, pp. 82–87, 2008.

Chapitre 3

Relevés atmosphériques sur la côté Est Antarctique, base de Dumont d'Urville

Pour mieux comprendre le lien entre isotopes de l'eau, aérosols et conditions climatiques qui jouent un rôle important sur la densification du névé lors des déglaciations, je me suis intéressée à leurs variations temporelles actuelles. J'aurai pu étudier des précipitations récentes, e.g. puits creusés dans la neige (Curran et al. [2003]; Sinclair et al. [2014]) cependant nous savons que les isotopes peuvent être affectés par la diffusion dans le névé. Par conséquent, nous avons besoin de mesures en continu dans l'atmosphère des aérosols et des isotopes de l'eau en même temps, or de telles mesures n'ont jamais été réalisées.

Dans le cadre de mon doctorat j'ai eu la chance d'effectuer une mission de terrain en Antarctique, en Terre Adélie sur la base française de Dumont d'Urville (DDU). Nous avons choisi le site de DDU car l'influence de l'océan y est très forte (source des aérosols marins). La campagne de mesures a été réalisée pendant l'été austral 2016-2017, de Décembre à Février, et a permis d'effectuer des relevés atmosphériques continus, aérosols et isotopes de l'eau, pendant 40 jours. Le but de cette mission était de rechercher des corrélations entre les isotopes de l'eau et les aérosols afin d'étudier les liens entre ces deux paramètres (qui peuvent être liés par exemple aux arrivées d'air marin). En effet, isotopes de l'eau d'une part et aérosols d'autre part sont généralement analysés indépendamment les uns des autres (Preunkert et al. [2007]; Legrand et al. [2016]; Casado et al. [2016]). Nous avons donc mesuré en même temps et au même endroit sur la base les isotopes de l'eau ($\delta^{18}O$ et δD) et les aérosols (Cl^- et Na^+) afin de comparer leurs profils.

De plus, si les aérosols sont mesurés depuis 15 ans (depuis 1991, [Preunkert et al. \[2007\]](#)) en continu, aucune mesure d'isotopes de l'eau dans la vapeur d'eau n'a jamais été effectuée à DDU. Ces mesures sont essentielles pour : (1) caractériser le site et (2) initier la compréhension des variations spatiales des isotopes de la vapeur d'eau par comparaison avec les données récemment acquises à Dôme C. De plus, les masses d'air marin arrivant à Dôme C passent d'abord à DDU, il est donc intéressant de comparer le comportement des isotopes de l'eau pour ces deux sites.

Dans un premier temps nous présenterons la base de Dumont d'Urville et les programmes scientifiques qui s'y déroulent. Nous présenterons également les deux protocoles de mesures réalisés pendant la mission, ainsi que les traitements effectués sur les données. Dans un second temps, nous présenterons les mesures calibrées en isotopes de l'eau, ainsi que les mesures d'aérosols que nous comparerons. Nous comparerons également les données mesurées pendant la campagne aux données météorologiques (température et intensité des vents) relevées par la station météorologique de la base. Pour finir nous confronterons les données en isotopes de l'eau de notre mission à d'autres données obtenues lors de missions similaires au Groenland et en Antarctique, notamment à Dôme C.

3.1 Campagne de mesures pendant l'été austral 2016-2017 à la base française de Dumont d'Urville, Antarctique

La campagne de mesures a été réalisée du 25 décembre 2016 au 4 février 2017 pour les isotopes de l'eau et du 2 janvier 2017 au 31 janvier 2017 pour les aérosols.

3.1.1 Présentation de la base

La base française de Dumont d'Urville (DDU) est située sur l'île des Pétrils dans l'archipel de Pointe Géologie, à 5km du continent (Figure 3.1). Ses coordonnées GPS sont 66°39'47"S et 140°00'07"E, et son altitude est de 20 m.

Il s'agit d'un véritable observatoire scientifique comprenant une cinquantaine d'installations. Tous ces bâtiments sont adaptés aux conditions météorologiques locales : températures variant

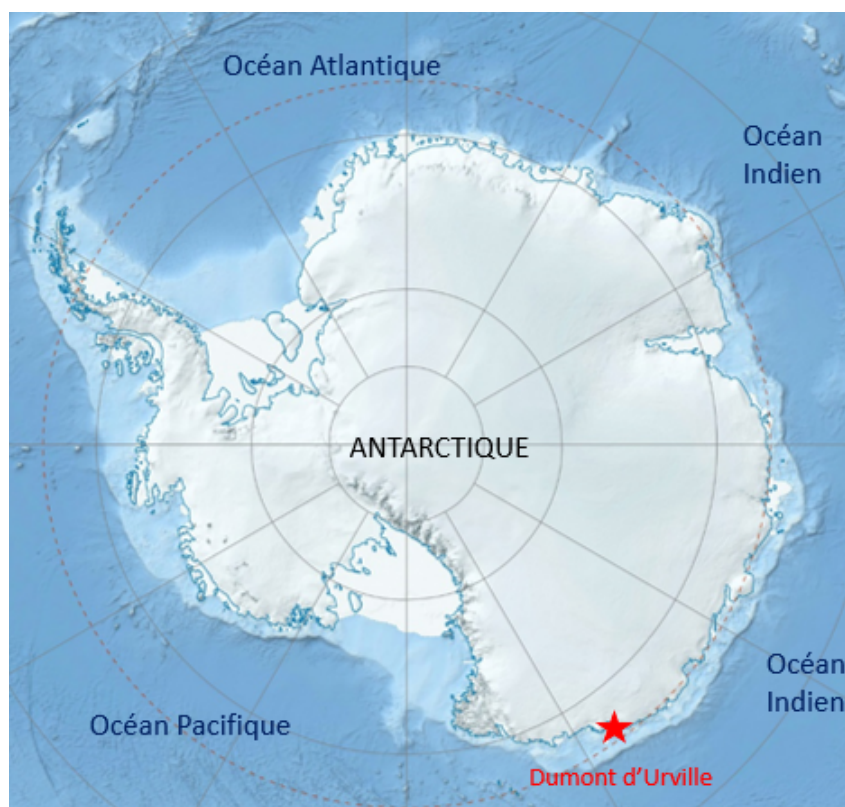


FIGURE 3.1 – Carte de l'Antarctique marquant la position de la base française de Dumont d'Urville (DDU).

de 0°C à -35°C, longues nuit polaires, vents pouvant dépasser 300 km/h, blizzard.

Parmi les bâtiments de "vie" (séjour, dortoir, cuisine, etc.) et ceux nécessaires au maintien de la base (centrale électrique, menuiserie, Siporex [bâtiment regroupant les ateliers de l'électricien, du plombier et du mécanicien de précision], etc.) se trouvent les bâtiments scientifiques. Les deux principaux sont : (1) le laboratoire "biomar" où de nombreux biologistes et ornithologues étudient et surveillent la faune et la flore présentes sur et autour de l'île, (2) le laboratoire "glacio" où les chimistes et les glaciologues mesurent et analysent les différentes espèces chimiques présentes dans l'atmosphère (Figure 3.2).

C'est dans le cadre du programme scientifique ASUMA (Accuracy of the SURface Masse balance of Antarctica) et de l'ERC Combiniso, dont l'objectif principal est la reconstruction climatique et d'origine de l'eau qui précipite en Antarctique de l'Est sur les derniers 100 ans en combinant tous les isotopes de l'eau, que je suis venue faire des mesures à DDU.

J'ai mis en place deux protocoles de mesures différents : le premier a permis d'analyser en

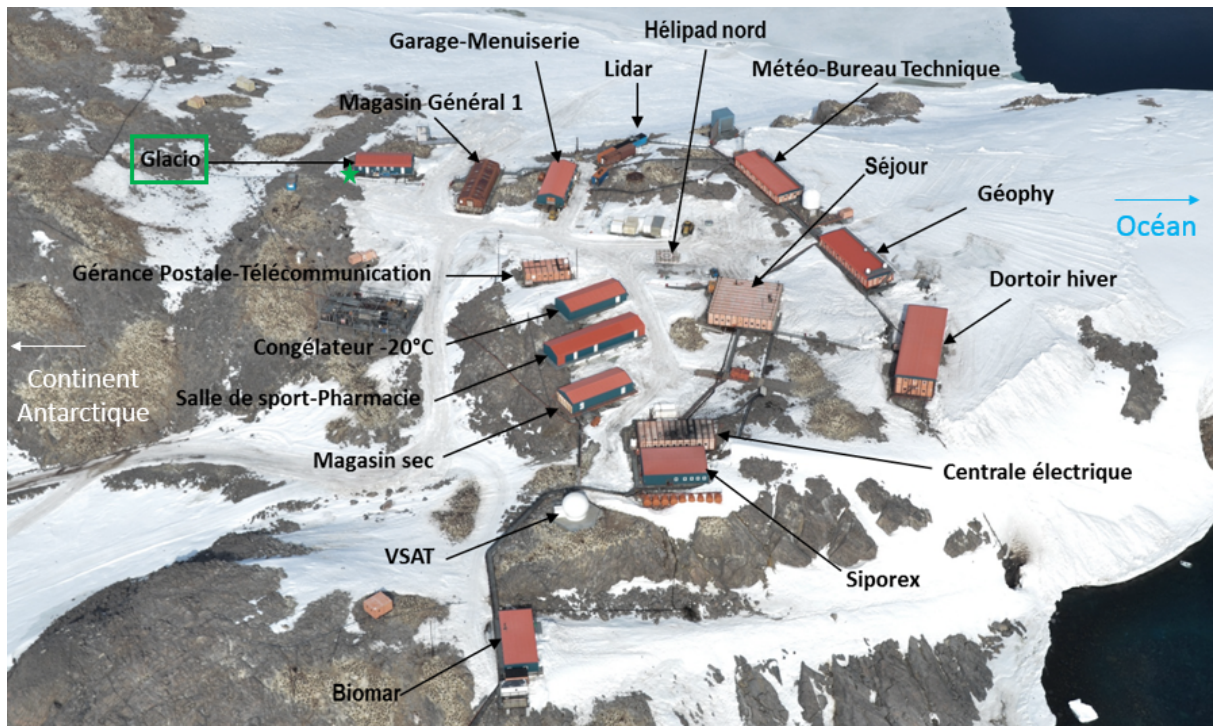


FIGURE 3.2 – Photo aérienne de la base de Dumont d’Urville avec les différents bâtiments indiqués. Le cadre vert indique la laboratoire de glaciologie où les mesures ont été effectuées, l’étoile verte indique la zone où les prélèvements d’air étaient réalisés.

continu les isotopes de l’eau présents dans l’atmosphère, tandis que le second a permis de récupérer les particules présentes dans l’air pour la même période de temps.

3.1.2 Matériels et méthodes

Afin de ne pas perturber les mesures effectuées, filtres de prélèvements d’aérosols à haute fréquence et spectromètre pour la mesure en continu des isotopes de la vapeur d’eau, les prises d’air de nos deux expériences ont été positionnées à l’extrême nord du bâtiment de glaciologie, vers le continent Antarctique. Le but étant d’éviter de fausser les résultats par des contaminations liées aux transports essentiellement, tracteurs, voitures et hélicoptères, et de celles liées à la présence humaine et animale (manchots Adélie principalement).

3.1.2.1 Mesure des isotopes de l’eau par spectroscopie

Les isotopes de l’eau, $\delta^{18}O$ et δD , ainsi que l’humidité ont été mesurés à l’aide d’un analyseur de spectroscopie de marque PICARRO (L2130-i). Il m’a permis de mesurer en continu la va-

peur atmosphérique injectée dans une cavité optique à l'aide d'une pompe et d'un tube chauffé déroulé à l'extérieur sur environ 4 m (Figure 3.3). Le $\delta^{18}O$ mesuré change avec l'humidité de l'air injecté dans la cavité et l'instrument peut dériver dans la mesure des rapports isotopiques : il y a donc des variations au cours du temps qui nécessitent des calibrations fréquentes de l'instrument. Par conséquent, je réalisais deux calibrations chaque jour, parfois plus quand elles n'étaient pas exploitables, sur des standards de concentrations en $\delta^{18}O$ et δD connues, ce qui arrêtait les mesures isotopiques de la vapeur d'eau pendant au minimum 1h30. Les calibrations ont été réalisées à l'aide d'un SDM (Standards Delivery Module) qui me permettait d'envoyer dans le vaporiseur la quantité de standard souhaitée en la prescrivant sur l'ordinateur du PICARRO. J'ai ajusté ces quantités pour travailler aux humidités mesurées sur le site, ici celles de DDU (entre 2000 et 6000 ppmv). A l'aide d'une pompe, le SDM récupérait la quantité de standard voulu dans les flacons des standards liquides pour l'envoyer dans le vaporiseur (par des aiguilles). Le vaporiseur transformait ensuite le liquide en vapeur dans un flux d'air sec afin que le PICARRO puisse l'analyser. Avant et entre chaque calibration, de l'air sec était envoyé dans le PICARRO afin d'enlever l'humidité restante. Il provenait d'une bouteille d'air sec dont la pression en sortie était contrôlée par deux manomètres (Figure 3.3).

L'ajustement du niveau d'humidité pour les calibrations a été difficile à trouver, en effet c'était la première fois qu'un PICARRO était amené sur la base de Dumont d'Urville, nous ne savions donc pas exactement à quoi nous attendre avant le départ pour les teneurs en humidité et les concentrations en $\delta^{18}O$ et δD , les calibrations devaient donc impérativement être réalisées sur place. Il a fallu faire de nombreux réglages afin de trouver le débit nécessaire d'air sec envoyé pendant les calibrations et les concentrations en standard nécessaires pour obtenir le niveau d'humidité atmosphérique. Ces calibrations journalières étaient extrêmement importantes pour nos mesures, elles nous permettaient de prendre en compte les dérives du spectroscope au fil des jours pour pouvoir ensuite les corriger. Elles seront présentées dans la section 3.1.3.1.

3.1.2.2 Filtres à haute fréquence des aérosols

En parallèle des mesures en continu des isotopes de l'eau, j'ai collecté des aérosols sur filtre total (Gelman Zéfluor $0.5\mu m$, 47 mm de diamètre) cinq fois par jour, parfois avec l'aide d'autres chercheurs du laboratoire de glaciologie (Benjamin Golly, Kevin Berland et Solène Coppens). Ils ont été relevés toutes les 4h, de 8h à minuit, pendant 1 mois. Cette cadence nous a permis

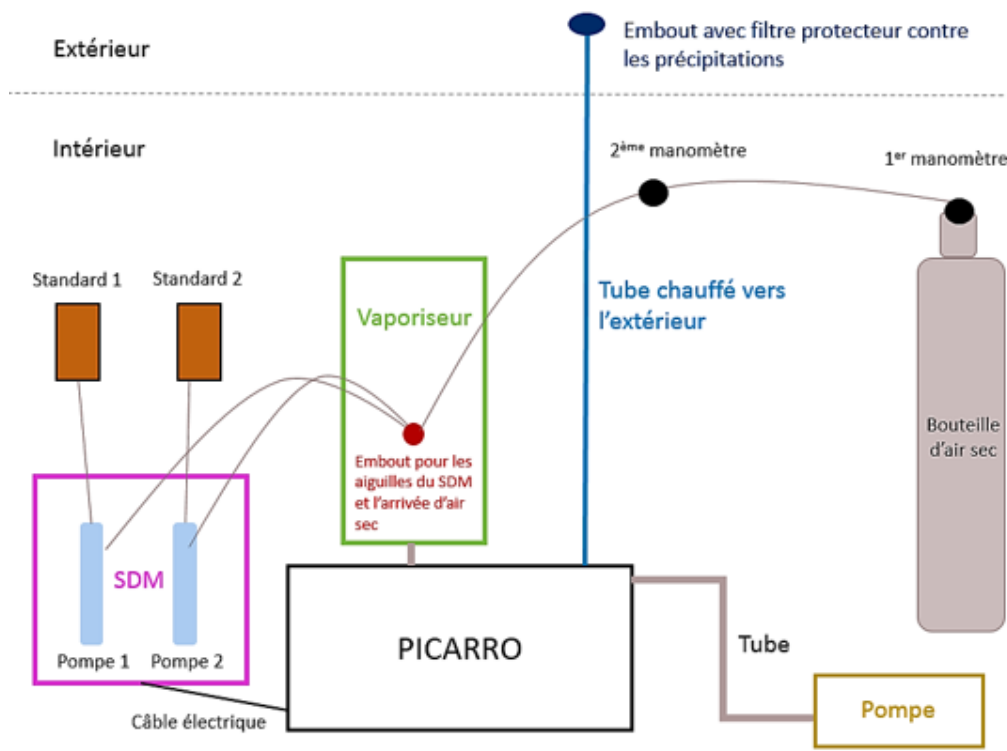
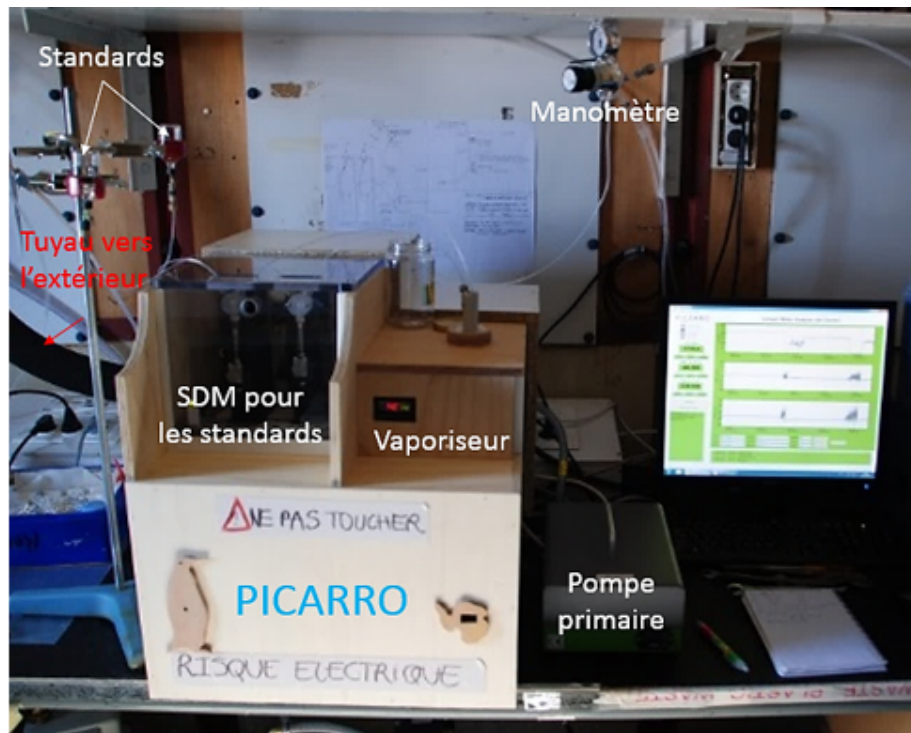


FIGURE 3.3 – Photo et schéma du montage nécessaire pour l’analyse des isotopes de l’eau par le PICARRO installé dans le laboratoire de glaciologie à DDU. Le caisson en bois nous protégeait d’un problème électrique sur le vaporiseur.

d'avoir des filtres à haute fréquence et donc de pouvoir suivre les fluctuations des embruns marins quotidiennement. Dans le cadre de notre étude de nombreuses espèces ont été mesurées : sodium (Na^+), ammonium (NH_4^+), potassium (K^+), magnésium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}), fluor (F^-), acétone, formate, acide méthanesulfonique (MSA), chlore (Cl^-), nitrate (NO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}) et oxalate. Ici nous présentons uniquement les résultats pour le sodium et le chlore car ce sont les éléments de référence pour le sel de mer. Nous n'avons pas regardé les données en calcium car elles n'avaient pas encore été traitées au moment de la rédaction de ce manuscrit. Ces mesures s'inscrivent dans la continuité des mesures réalisées à la base de DDU depuis de nombreuses années. En effet, depuis 1991 les aérosols sont mesurés par filtre total au moins une fois par jour. Jusqu'en 1999 seules les espèces anioniques étaient mesurées dont les espèces soufrées présentes sous forme d'aérosols MSA et SO_4^{2-} . A partir de 1999 les espèces cationiques ont commencé à être mesurées. Par conséquent, jusqu'en 1999 le Cl^- était utilisé comme élément de référence du sel de mer. A partir de 1999, le Na^+ a remplacé le Cl^- comme élément de référence car le chlore peut se volatiliser sous forme d'acide chlorhydrique (HCl, [Jourdain and Legrand \[2002\]](#)). En parallèle de ces mesures, et depuis 1998, le diméthylsulfure (DMS) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont mesurés quotidiennement. L'analyse des variations interannuelles de ces différentes espèces chimiques permet d'étudier le biote marin et son possible lien avec la glace de mer ([Preunkert et al. \[2007\]](#)).

La préparation du filtre se faisait dans la salle blanche du laboratoire de glaciologie de DDU. La pose du filtre sur le support en polycarbonate (porte filtre à face ouverte), préalablement lavé et séché, s'effectuait après le lavage des filtres au méthanol. En effet, certains lots de filtres Gelman sont contaminés en nitrate d'ammonium ([Jourdain \[2001\]](#)), par conséquent les filtres doivent être lavés avant utilisation par trois bains successifs de méthanol.

Une fois le filtre posé sur le porte filtre nous plaçons l'ensemble dans une gaine polyéthylène fermée par une pince pendant le transport jusqu'au lieu de prélèvement (au nord du bâtiment "glacio"). Lors du pompage, le filtre était protégé de l'impaction directe de la neige et des embruns par un cylindre en acier inoxydable ([Jourdain \[2001\]](#)). Une fois le prélèvement terminé (toutes les 4h la journée et 8h la nuit), le porte filtre était ramené de la même façon en salle blanche du laboratoire. Le filtre était alors retiré, plié en deux sur lui-même (face contenant les aérosols à l'intérieur) puis stocké dans du papier aluminium. L'ensemble était ensuite

conditionné sous gaine thermosoudée avant d'être stocké au congélateur. Les composés ont été analysés ultérieurement par chromatographie ionique (cf section 3.1.3.2), leur extraction ne se faisant que le jour de l'analyse. Un "blanc" de prélèvement a été effectué à chaque nouvelle boîte de filtre (tous les 50 filtres, tous les 10 jours environ) en procédant de la même manière mais en ne pompant qu'une minute.

3.1.3 Traitements des données

3.1.3.1 Les isotopes de l'eau

Les données brutes ont été récupérées quotidiennement sur le PICARRO. En tout j'ai réalisé 40 jours de mesure en continu, excepté de brèves interruptions dues aux calibrations et à des coupures de courant. Une fois rapportées en France, les données ont dû être corrigées en utilisant les calibrations effectuées chaque jour pendant les mesures. Avant de commencer les calibrations, toutes les données brutes ont été moyennées sur 1 minute pour faciliter leur traitement (le PICARRO réalise des mesures toutes les 5 secondes, ce qui équivaut à 120 mesures/min). En effet, comme nous l'avons précisé précédemment, les mesures par spectroscopie infrarouge (laser) peuvent être biaisées en raison de différents artefacts expérimentaux.

Trois types de calibrations sont réalisées pour la spectrométrie infrarouge (Casado et al. [2016]) :

- Le premier type de calibration estime la dérive de l'instrument. Il consiste à mesurer un même standard à un niveau d'humidité deux fois par jour pendant 30 min pour évaluer la dérive moyenne du spectroscope. Les valeurs typiques de la dérive du spectroscope n'excèdent pas 0.3 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et 2 ‰ pour le δD par jour.
- Le deuxième type de calibration est l'estimation de la pente isotope/isotope. Elle consiste en la mesure de deux standards entourant la valeur moyenne du site pour évaluer la réponse du spectroscope infrarouge comparée à l'échelle du SMOW-SLAP, pour Standard Mean Ocean Water-Standard light Antarctic Precipitation. Pour le SMOW, les valeurs de $\delta^{18}O$ et δD sont égales à 0 ‰ tandis que pour le SLAP les valeurs sont de -55.5 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et de -428 ‰ pour le δD . La pente typique isotope/isotope est comprise entre 0.95 et 1.05 pour le $\delta^{18}O$ et pour le δD .
- Le troisième type de calibration est l'estimation de la correction isotope/humidité. Elle corres-

pond à la mesure d'un seul standard à différentes humidités pour pouvoir évaluer la réponse du spectroscope aux variations d'humidité (Figure 3.4).

Le troisième type de calibration peut être réalisé une seule fois par semaine si les valeurs de la dérive de l'instrument fournies par le premier type de calibration sont acceptables (inférieures à 0.3 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et 2 ‰ pour le δD). Pour des gammes de température où l'humidité est importante (supérieure à 5000 ppmv) il est possible de considérer une relation linéaire ($\delta^{18}O = a \times h + b$, où h est l'humidité spécifique) pour la réponse isotope/humidité. En revanche, pour des conditions plus sèches rencontrées très souvent à DDU (inférieures à 5000 ppmv, Figure 3.4) la réponse isotope/humidité requiert au moins une relation quadratique ($\delta^{18}O = a^2 \times h + b \times h + c$).

Les valeurs mesurées à DDU sont comprises entre -23 et -35 ‰ pour le $\delta^{18}O$. Par conséquent pour les différents types de calibrations nous avons utilisé les deux standards présentés dans la Table 3.1 car cela nous permettait d'encadrer les valeurs mesurées (un standard haut et un standard bas). Sur la Figure 3.4 les étoiles représentent les mesures effectuées pour un seul standard à différentes humidités. La courbe est une extrapolation des données (étoiles) nous permettant de calibrer les mesures par rapport à l'humidité. A partir de 5000 ppmv la pente de la calibration est stable car de nombreuses études ont montré que le biais de l'instrument était négligeable pour de telles valeurs (Steen-Larsen et al. [2013, 2014]). Le rectangle rouge représente la gamme d'humidités des données mesurées à DDU.

Sites	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)
D47	-27.23	-212.3
Dôme C	-52.6	-409.1

TABLE 3.1 – Standards utilisés pour les calibrations des mesures effectuées avec le PICARRO à DDU.

La Figure 3.5 représente les corrections effectuées sur le $\delta^{18}O$ et le δD grâce aux calibrations réalisées pendant la campagne de mesure à DDU. Nous pouvons voir que les corrections pour le $\delta^{18}O$ sont faibles, environ 2 ‰ (< à l'amplitude moyenne des cycles diurnes qui est d'environ 10‰), ce qui est également le cas pour le δD où elles ne dépassent pas les 4 ‰ (< à l'amplitude moyenne des cycles diurnes qui est d'environ 50‰). Par conséquent les corrections sur les mesures effectuées avec le PICARRO ne modifient pas l'allure du signal enregistré sur les données brutes.

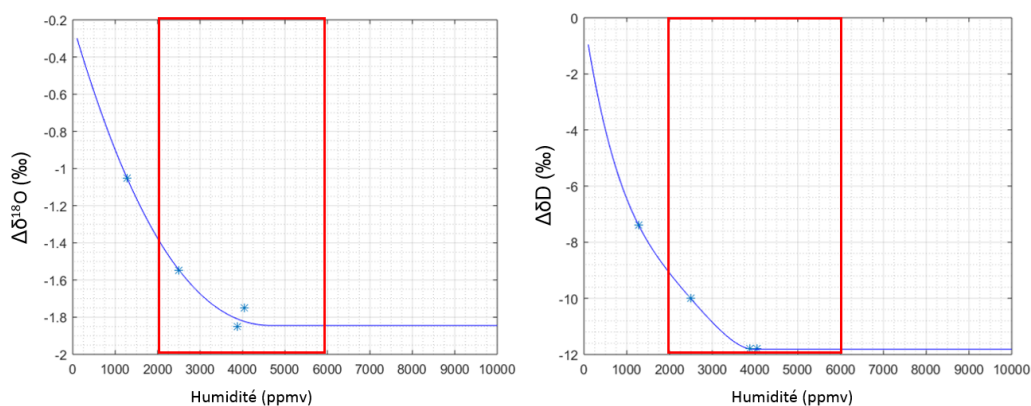


FIGURE 3.4 – Calibrations isotopes/humidité pour le $\delta^{18}O$ et le δD utilisées pour la campagne estivale 2016-2017 à DDU.

3.1.3.2 Les aérosols

Toutes les analyses des filtres pour l'extraction des concentrations en aérosols ont été réalisées à l'IGE (Institut des Géosciences de l'Environnement, nouveau laboratoire comprenant l'ancien LGGE) par Sentia Goursaud dans le cadre de son travail de doctorat et Benjamin Golly dans le cadre de son hivernage à Dumont d'Urville (TA66).

Les filtres Téflon ont été stockés juste après le prélèvement à $-18^{\circ}C$ dans de l'aluminium et isolés dans des gaines thermosoudées. Le jour de l'analyse, les filtres sont sortis du congélateur et les composés ioniques sont extraits sous hotte à flux laminaire dans un mélange à 10% méthanol/eau (1mL/9mL), le méthanol servant à mouiller le filtre hydrophobe. Après quelques minutes (temps nécessaires à préparer l'étape suivante), l'aliquote est filtré à travers une membrane en polycarbonate (Poretics $0.4\mu m$, 13 mm de diamètre) avant l'injection dans le chromatographe. L'étalonnage s'effectue dans un mélange méthanol/eau à 10% (Jourdain [2001]).

Ensuite la mesure par chromatographie ionique est réalisée. Pour permettre une calibration, des solutions mères de chaque composé de concentration 1000 ppm sont utilisées. Elles sont préparées en laboratoire à partir de sels des différents ions. Une fois les données acquises et calibrées, elles sont converties de ppb à ng/m^3 puisque pour chaque prélèvement le volume et la durée de l'échantillonnage sont connus.

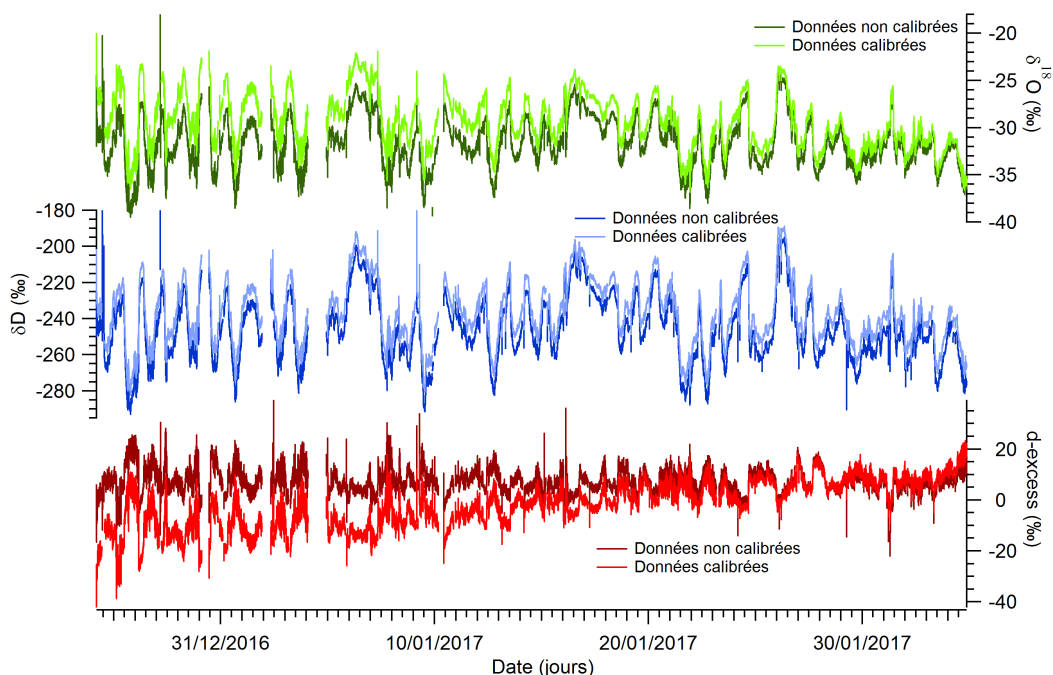


FIGURE 3.5 – Corrections du $\delta^{18}O$, du δD et du d-excess grâce aux calibrations effectuées sur l'instrument pendant la campagne 2016-2017 à DDU.

3.2 Découplage isotopes de l'eau et chimie atmosphérique en Antarctique

Dans cette section nous allons présenter les résultats en isotopes de l'eau et aérosols obtenus au cours de la campagne d'été 2016-2017 à la base de Dumont d'Urville. Tous les résultats ont été préalablement traités et calibrés. Une autre étudiante en thèse, Sentia Goursaud (LSCE et IGE), travaille également sur ces données, un article est en phase de rédaction sur l'étude du découplage chimie atmosphérique et isotopes de l'eau (Goursaud et al., in prep).

3.2.1 Les résultats de la campagne de mesures

Nous présentons tout d'abord uniquement les données d'isotopes de l'eau mesurées à l'aide du PICARRO. La Figure 3.7 présente la température, l'humidité, le $\delta^{18}O$, ainsi que le d-excess calculé à partir du $\delta^{18}O$ et du δD d'après l'équation présentée dans le Chapitre 1, pour la période allant du 25 décembre 2016 au 4 février 2017.

La première chose que nous avons remarqué est que les cycles diurnes sont visibles sur les différents profils. En effet l'humidité, le $\delta^{18}O$ et le d-excess varient au cours d'une journée. Au premier ordre l'humidité et le $\delta^{18}O$ sont corrélées tandis que le $\delta^{18}O$ et le d-excess sont anti-corrélés, ce qui est similaire à d'autres résultats en Antarctique (Figure 3.8; Casado et al. [2016]). En plus des cycles diurnes, nous observons deux régimes distincts pendant la période de campagne, le premier du 25 décembre 2016 au 7 janvier 2017 et le deuxième du 8 janvier 2017 au 4 février 2017. Le premier régime correspond à une variabilité importante des isotopes de l'eau, avec une humidité qui varie d'environ 3000 ppmv dans une journée. Tandis que le deuxième régime correspond à une plus faible variabilité des isotopes de l'eau, l'humidité ne varie plus que d'environ 1500 ppmv dans une journée. Cette différence de régime est également visible sur l'amplitude de variation de la température. Pendant le *régime 1*, l'amplitude de température sur une journée est d'environ 6°C, alors que pendant le *régime 2* cette amplitude est d'environ 4°C. L'intensité des vents est également différentes entre les deux régimes. Elle est globalement plus faible pendant le *régime 1* que pendant le *régime 2* où les 15 m/s sont régulièrement dépassés. Par conséquent l'atmosphère est certainement plus mélangée pendant le *régime 2*, ce qui expliquerait les amplitudes plus grandes du *régime 1* qui serait quant à lui plus stratifié. Nous avons représenté les deux types de régimes dans la Figure 3.6, quand l'air est stratifié, on a une influence plus importante des échanges neige/atmosphère que dans une atmosphère mélangée où le signal atmosphérique régional domine. Deux régimes similaires ont également été identifiés dans les mesures en isotopes de l'air réalisées à Dôme C (Casado et al. [2016]; Figure 3.11).

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réponse du $\delta^{18}O$ et du d-excess pendant les périodes neigeuses. En effet, au cours de la campagne nous avons eu plusieurs journées avec de la neige, principalement trois jours successifs de neige (du 25 janvier au 28 janvier 2017). Pendant cette période, la température est restée relativement stable (seulement 2 – 3°C d'amplitude par jour) et l'humidité était particulièrement élevée, autour de 6000 ppmv. Le $\delta^{18}O$ et le d-excess semblent perturbés par ce changement de régime, on ne voit plus clairement les cycles diurnes et les variations du $\delta^{18}O$ sont plus grandes (environ 11 ‰). En revanche, malgré une augmentation importante de la valeur moyenne de l'humidité, les cycles diurnes sur le profil d'humidité sont toujours visibles avec des amplitudes plus grandes. J'avais préalablement protégé l'embout du système de prélèvement de vapeur avec un filtre pour éviter que l'entrée de flocons

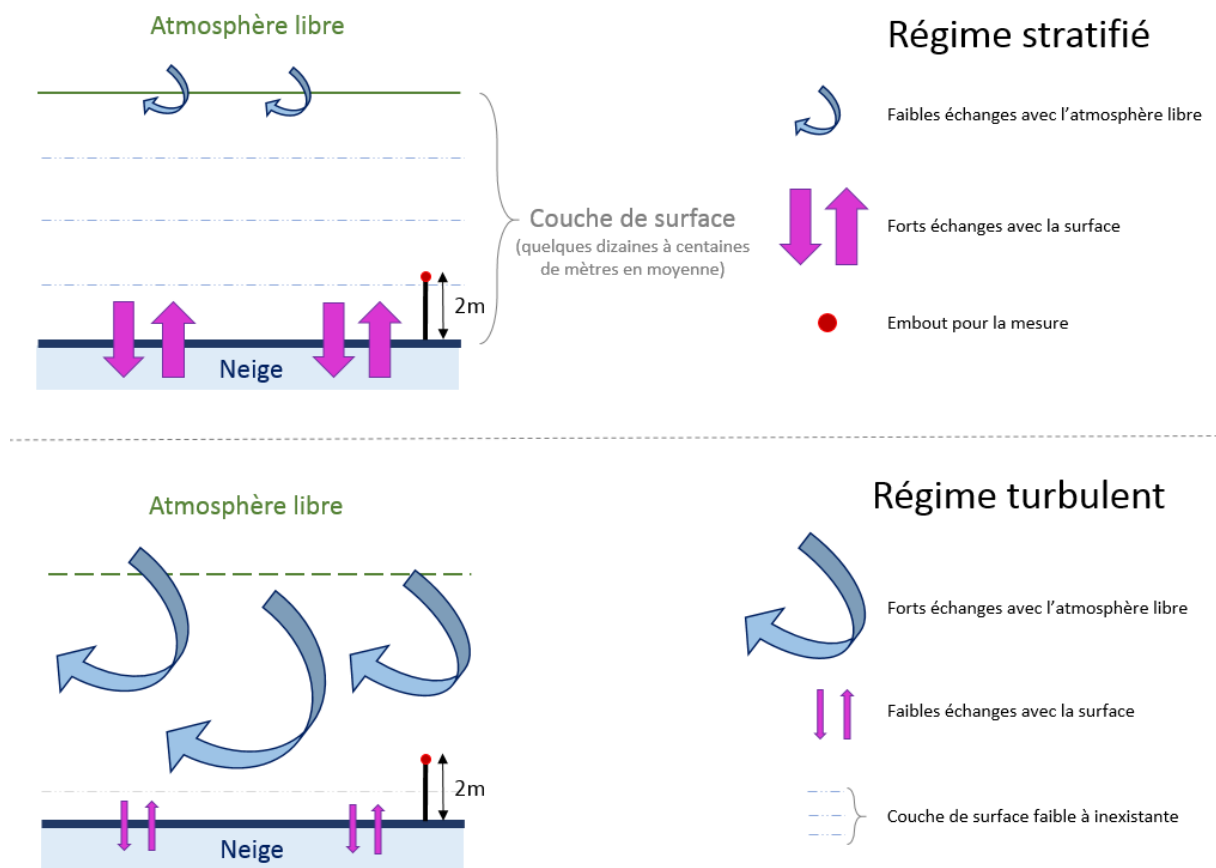


FIGURE 3.6 – Schéma des deux régimes atmosphériques présents dans les mesures des isotopes de l'eau à DDU.

de neige ne perturbe les résultats pendant les périodes de neige. Par conséquent, le surprenant signal relevé pour le $\delta^{18}O$ ne peut être dû à un mélange de $\delta^{18}O$ de la vapeur avec du $\delta^{18}O$ des précipitations.

Pendant les périodes sans précipitations, le profil de $\delta^{18}O$ est en phase avec l'humidité, si l'un augmente, l'autre également. Or, pendant la période neigeuse ce n'est plus le cas. Le phénomène est bien visible entre le 24-01-17 à midi et le 26-01-17, le $\delta^{18}O$ reste extrêmement bas (environ -33‰) alors que l'humidité montre un cycle diurne avec augmentation puis diminution. Le fait que le $\delta^{18}O$ reste à des niveaux anormalement bas pourrait être dû à la distillation de Rayleigh lors des précipitations neigeuses. En effet, lors de la formation de la neige, les isotopes lourds ont tendance à aller dans la phase condensée, ce qui engendre un appauvrissement de la vapeur en isotopes lourds, donc le $\delta^{18}O$ de la vapeur diminue. Pour étayer notre hypothèse il faudrait analyser le $\delta^{18}O$ de la neige en parallèle du $\delta^{18}O$ de la vapeur. Par conséquent les isotopes

de l'eau nous donnent une information supplémentaire sur les conditions atmosphériques au moment des mesures. Ici, le changement de régime, amplitudes plus grandes et dé-corrélation entre humidité et $\delta^{18}O$ sont reliés au fait que nous sommes en période neigeuse.

Il est important de souligner que pendant l'été 2016-2017 la banquise autour de la base de Dumont d'Urville n'a pas débâclé, ce qui veut dire qu'elle est restée tout l'été autour de la base sans se disloquer et partir au large. Nous pensons que cette particularité a pu jouer un rôle non négligeable sur la dynamique des cycles diurnes dans les isotopes de l'eau, en particulier via la stratification de l'atmosphère (épaisseur couche de surface). Pour vérifier cette hypothèse dans la section 3.3 nous allons comparer l'allure de nos résultats à d'autres campagnes similaires en Antarctique et au Groenland, en région côtière (comme DDU) et en région plus continentale. Cette comparaison ne se fera que pour les isotopes de l'eau.

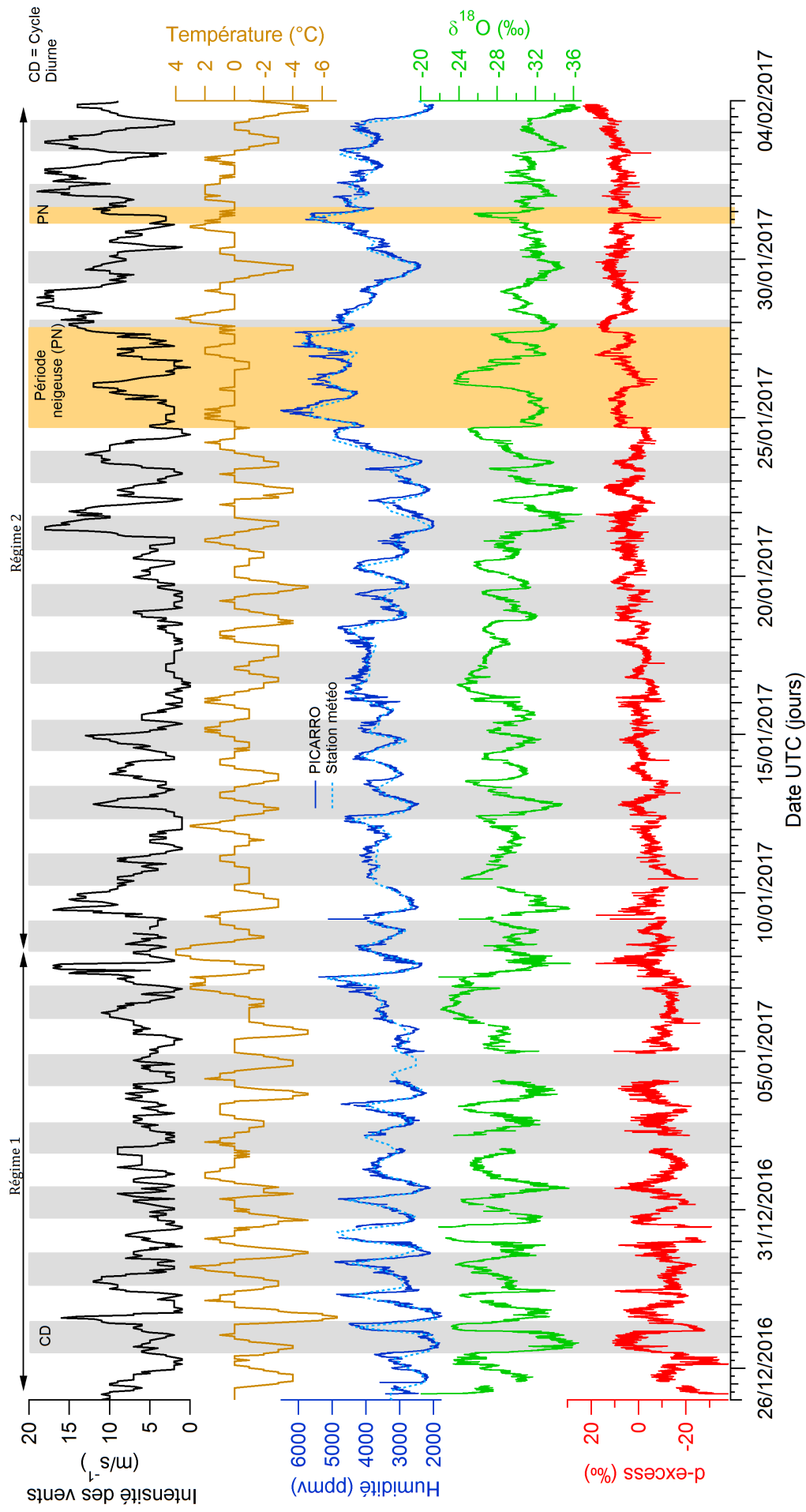


FIGURE 3.7 – Comparaison de l'intensité des vents, de la température, de l'humidité*, de $\delta^{18}O^*$ et du d-excess* pour la période du 25 décembre 2016 au 4 février 2017. Les profils avec une étoile ont été mesurés à l'aide du PICARRO pendant la campagne estivale de 2016-2017 à DDU. L'alternance de cadres blanc et gris marque les cycles diurnes visibles sur les données. Les cadres oranges marquent les périodes où il a neigé.

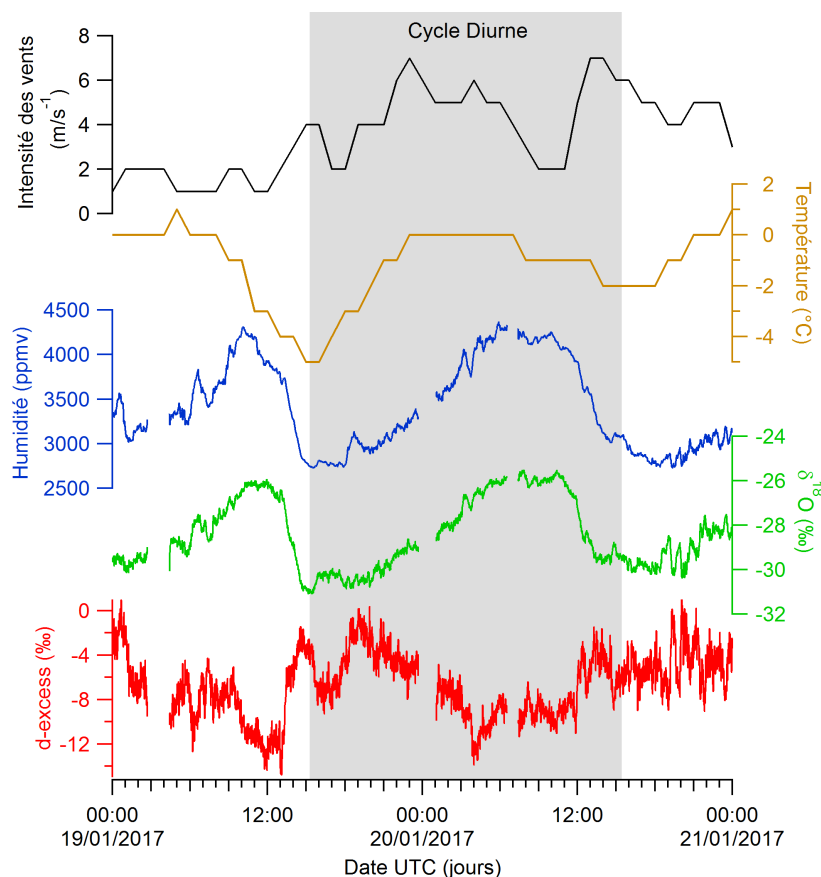


FIGURE 3.8 – Zoom sur un cycle diurne visible sur les mesures en isotopes de l’eau effectuées à DDU pendant la campagne estivale 2016-2017. Les paramètres avec une étoile ont été mesurés à l’aide du PICARRO pendant la campagne estivale de 2016-2017 à DDU. Comparaison de l’intensité des vents, de la température, de l’humidité*, du $\delta^{18}O^*$ et du d-excess*.

3.2.2 Lien entre les aérosols et les isotopes de l’eau ?

Nous allons maintenant comparer le comportement des isotopes de l’eau et des aérosols au cours du mois de janvier 2017, pendant la campagne de mesure. Nous souhaitons savoir s’il existe un lien entre variations en isotopes de l’eau et entrées maritimes. En effet, nous nous attendons à observer un lien entre les concentrations en chlore et en sodium et le d-excess car ces trois paramètres sont liés aux sources d’humidité et une corrélation a été observé sur des carottes courtes (Sinclair et al. [2014]). Pour cela nous comparons les profils d’humidité, de $\delta^{18}O$ et de d-excess aux concentrations en chlore et sodium (Figure 3.9). Le chlore et le sodium sont des traceurs marins, qui vont nous indiquer les périodes de fortes entrées maritimes, le sodium est un marqueur particulièrement utilisé et robuste pour traduire les changements en sel de mer

(Curran et al. [2003]; Abram et al. [2013]).

Les profils des concentrations en chlore et sodium montrent globalement la même variabilité, même si parfois des augmentations rapides des concentrations en chlore sont visibles. Nous avons donc séparé les pics de concentration en deux catégories (cadres de couleurs différentes) : (1) en bleu, augmentation simultanée du chlore et du sodium et (2) en vert, augmentation en chlore uniquement. Puis nous avons identifié les périodes où les concentrations en chlore et en sodium sont faibles et varient peu, ce sont les cadres roses.

Pendant ces périodes de faibles concentrations le d-excess varie beaucoup et n'est pas particulièrement bas. De façon similaire, si quelques pics de chlore et sodium sont à peu près synchrones avec le d-excess (cadres bleus 2, 3 et 5), ce n'est pas du tout systématique (cadres bleus 1, 4 et 6). Nous pensions observer un lien plus marqué entre le d-excess et les concentration en sodium, comme Sinclair et al. [2014] qui les utilisent comme indicateur de la glace de mer. Ici nous n'observons pas ce lien, premièrement la banquise n'a pas débâclé pendant la campagne de mesures et deuxièmement les signaux de sodium et chlore sont complexes. En effet, plusieurs études mettent en garde quant à la complexité des traceurs qui peuvent ne pas traduire uniquement les arrivées marines (Preunkert et al. [2007]; Legrand et al. [2016]).

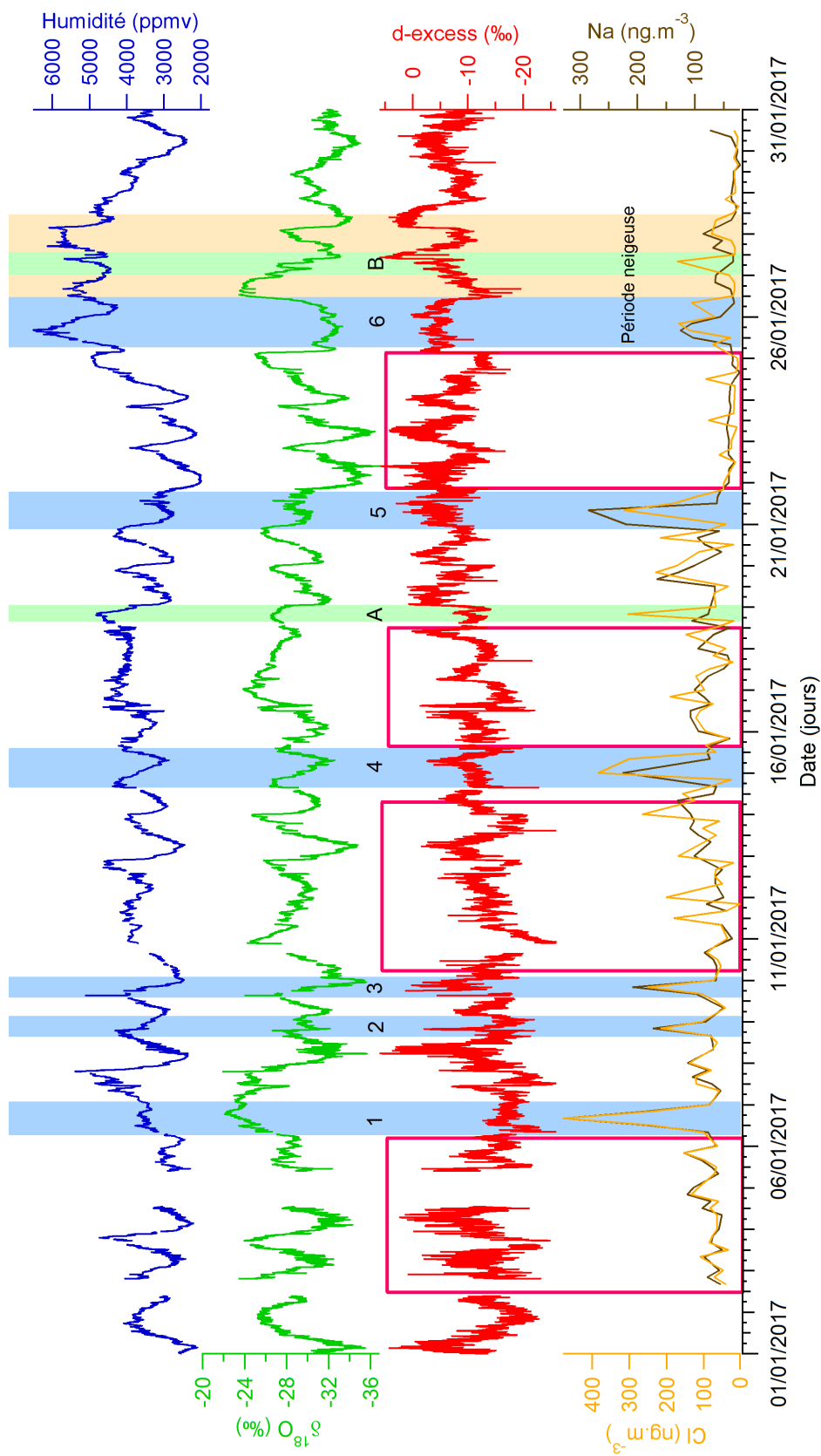


FIGURE 3.9 – Comparaison de l’humidité*, du $\delta^{18}O^*$, du d-excess, des concentrations en chlore* et des concentrations en sodium* pour le mois de janvier 2017. Les profils avec une étoile ont été mesurés à l’aide du PICARRO et des filtres à hautes fréquences pendant la campagne estivale de 2016-2017 à DDU. Les cadres bleus marquent les périodes de concentration élevées simultanément pour le chlore et le sodium, les cadres verts marquent les périodes de concentration élevées en chlore. Le cadre orange marque la période où il a neigé. Les cadres roses indiquent les périodes où les concentrations en chlore et sodium sont faibles et varient peu.

3.3 Comparaison de la variabilité isotopique diurne de la vapeur avec d'autres campagnes similaires en Antarctique et au Groenland

D'autres campagnes similaires à celle que nous avons réalisée pendant l'été austral 2016-2017 pour la mesure des isotopes de l'eau ont été réalisées au cours des dernières années, en Antarctique mais également au Groenland. Dans cette section nous allons présenter les résultats obtenus pendant ces campagnes afin de les comparer aux nôtres. Le but est de comparer les cycles diurnes isotopiques en été sur différents sites pour se renseigner sur la dynamique de la couche limite atmosphérique.

3.3.1 Les sites des différentes campagnes

Les cinq sites sélectionnés, ceux pour lesquels des mesures existent et sont publiées, sont identifiés par une étoile violette sur la Figure 3.10. Nous en avons trois en Antarctique et deux au Groenland. En Antarctique nous avons deux sites continentaux, Kohnen (Ritter et al. [2016]) et Dôme C (Casado et al. [2016]), et deux sites côtiers, Syowa (Kurita et al. [2016]) et DDU (cette étude, étoile rouge). Pour le Groenland nous avons un site continental, Neem (Steen-Larsen et al. [2013]), et un site côtier, Ivittuut (Bonne et al. [2015]). Nous avons choisi de comparer des sites continentaux et des sites côtiers pour voir si la dynamique diurne de la composition isotopique de la vapeur d'eau varie.

3.3.2 Quels sites présentent des cycles diurnes ?

D'après les résultats publiés dans les différents articles que nous avons étudiés, tous les sites côtiers et continentaux présentent des cycles diurnes clairs en humidité et en température (Figures 3.7, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15). Afin de visualiser plus rapidement les différences de comportements entre sites côtiers et sites continentaux, la Table 3.2 présente un récapitulatif des valeurs moyennes et des amplitudes pendant les campagnes de mesures de la température, de l'humidité, du δD et du d-excess de tous les sites étudiés dans cette section.

Nous remarquons que les gammes d'humidité des six sites sont assez différentes, Dôme C et

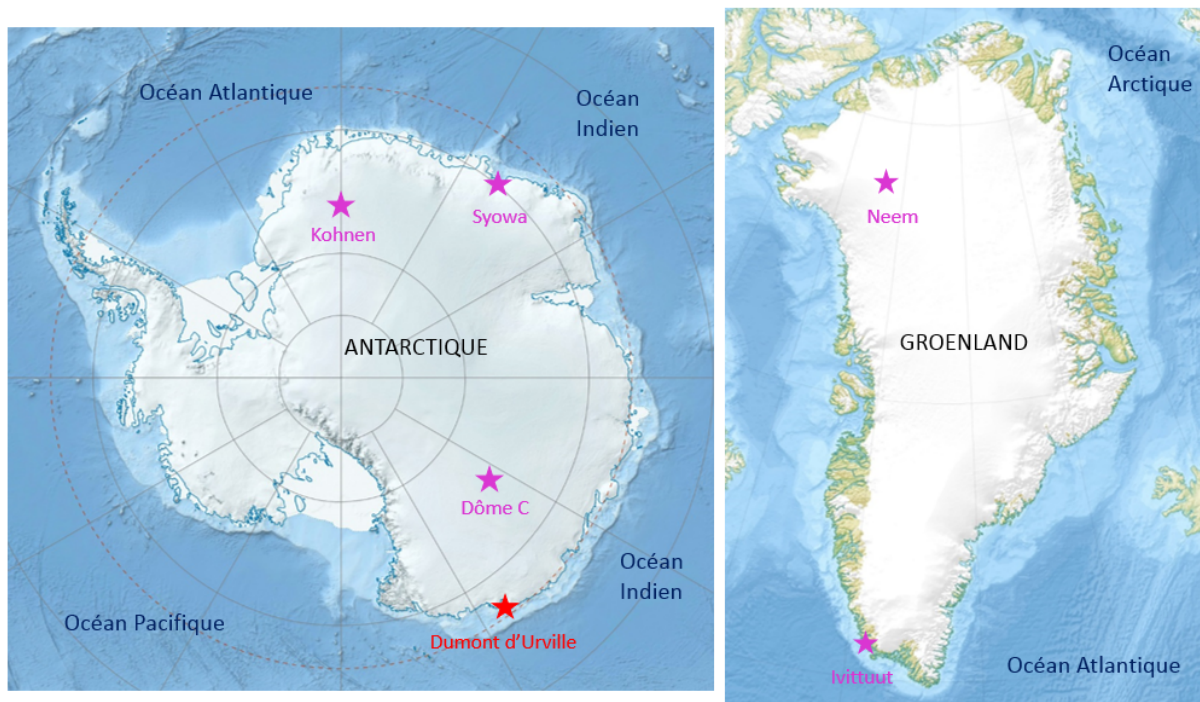


FIGURE 3.10 – Carte de l’Antarctique et du Groenland marquant la position des sites (étoiles) où des campagnes similaires à celle de DDU ont été réalisées, mesures en isotopes de l’eau uniquement.

Kohnen présentent des humidités très basses, Neem, Syowa et DDU ont des valeurs basses autour de 4000 ppm tandis que Ivittuut a des valeurs plus élevées (autour de 13000 ppmv). Le site de DDU a des caractéristiques proches de Syowa pour l’humidité, la température et la valeur moyenne de δD . Concernant les amplitudes des cycles diurnes sur les profils de température, nous notons que le site côtier au Groenland, Ivittuut (9°C) et le site côtier en Antarctique, Syowa (6°C) indiquent des valeurs plus grandes que le site de DDU (4°C, Table 3.2).

Contrairement aux cycles diurnes d’humidité et de température enregistrés sur tous les sites, les cycles diurnes en δD en sont pas visibles sur tous les sites. En effet, certains sites montrent des cycles diurnes très faibles en isotopes de l’eau, à la fois en δD et en d-excess, c’est le cas notamment des sites côtiers (signal < 12 ‰ en δD), *excepté pour le site de DDU*.

Pour expliquer cette différence de comportement entre sites côtiers et sites continentaux, nous reprenons l’explication donnée plus haut pour les deux régimes identifiés (stratifié et turbulent, Figure 3.6) présentés précédemment. Nous proposons que les sites côtiers, à cause de la forte influence marine, soient majoritairement dans un régime turbulent. Par conséquent, les échanges

		Dôme C	Kohnen	Neem	Ivittuut	Syowa	DDU
Température (°C)	Valeurs moyennes	-32	-24	-12	12	-1	-0.5
	Amplitudes cycle diurne	12	10	14	9	6	4
Humidité (ppmv)	Valeurs moyennes	600	1200	4000	13000	4700	3600
	Amplitudes cycle diurne	400	900	3000	5800	2300	1400
δD (‰)	Valeurs moyennes	-500	-415	-300	-160	-230	-245
	Amplitudes cycle diurne	40	50	70	12	3	38
d-excess (‰)	Valeurs moyennes	55	33	35	10	10	-10
	Amplitudes cycle diurne	10	25	15	3	3	12

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des valeurs moyennes et des amplitudes de la température, de l’humidité, du $\delta^{18}O$ et du d-excess pour les différentes campagnes de mesures.

avec l’océan proche ne permettraient pas la formation d’une couche de surface suffisamment épaisse pour enregistrer les cycles diurnes dans les isotopes de l’eau. A l’inverse, les sites continentaux correspondraient au régime stratifié et la présence d’une couche de surface de plusieurs dizaines de mètres leur permettraient d’enregistrer des cycles diurnes clairs dans les isotopes de l’eau.

Cependant, le site de DDU ne suit pas le schéma des sites côtiers et enregistre des cycles diurnes clairs dans les isotopes de l’eau. Ce comportement se rapprocherait donc d’un régime stratifié comme les sites continentaux. Afin d’expliquer cette particularité, nous avançons deux hypothèses : (1) la présence de la glace de mer autour de l’île réduirait l’influence de l’atmosphère marine, affaiblirait les échanges avec l’océan et modifierait la teneur en isotopes de l’eau de la vapeur d’eau et (2) les forts vents catabatiques (vents gravitationnels produits par le poids d’une masse d’air froid dévalant un relief géographique, ici le glacier de l’Astrolabe) provenant du continent perturberaient les isotopes de l’eau en apportant de la vapeur d’eau du continent et

réduiraient l'influence océanique.

L'influence de la glace de mer sur les résultats isotopiques est une hypothèse qui permet également d'expliquer que nous n'observons pas de lien entre d-excess et sodium, comme c'est le cas pour [Sinclair et al. \[2014\]](#).

Afin de vérifier les hypothèses avancées dans cette section nous proposons plusieurs perspectives :

(i) effectuer les mêmes mesures que lors de cette campagne mais à plusieurs hauteurs pour pouvoir étudier la dynamique des basses couches de l'atmosphère.

(ii) les données isotopiques à DDU pourraient être comparées aux données météo et radar/lidar de surface pour étudier la dynamique des couches atmosphériques de surface.

(iii) réaliser des mesures toute l'année pour visualiser le comportement des isotopes de l'eau pendant l'hiver, mais également pendant des années de débâcles pour vérifier l'hypothèse avancée sur l'effet de la glace de mer sur la chimie et les cycles diurnes.

(iv) nos mesures pourraient être comparées aux données de précipitations pour ainsi vérifier les teneurs basses en $\delta^{18}O$ pendant les périodes neigeuses.

(v) nos résultats pourraient être comparées à ceux du programme scientifique ACE (Antarctic Circumnavigation Expedition) qui a réalisé des mesures depuis un bateau juste en face de la base de DDU au cours du mois de janvier 2017, c'est-à-dire quand je mesurais les isotopes de l'eau dans la vapeur à DDU. Ceci nous permettrait de vérifier l'hypothèse de l'influence de la banquise sur les cycles diurnes (pas de banquise autour du bateau) et celle sur le d-excess bas dans la vapeur d'eau.

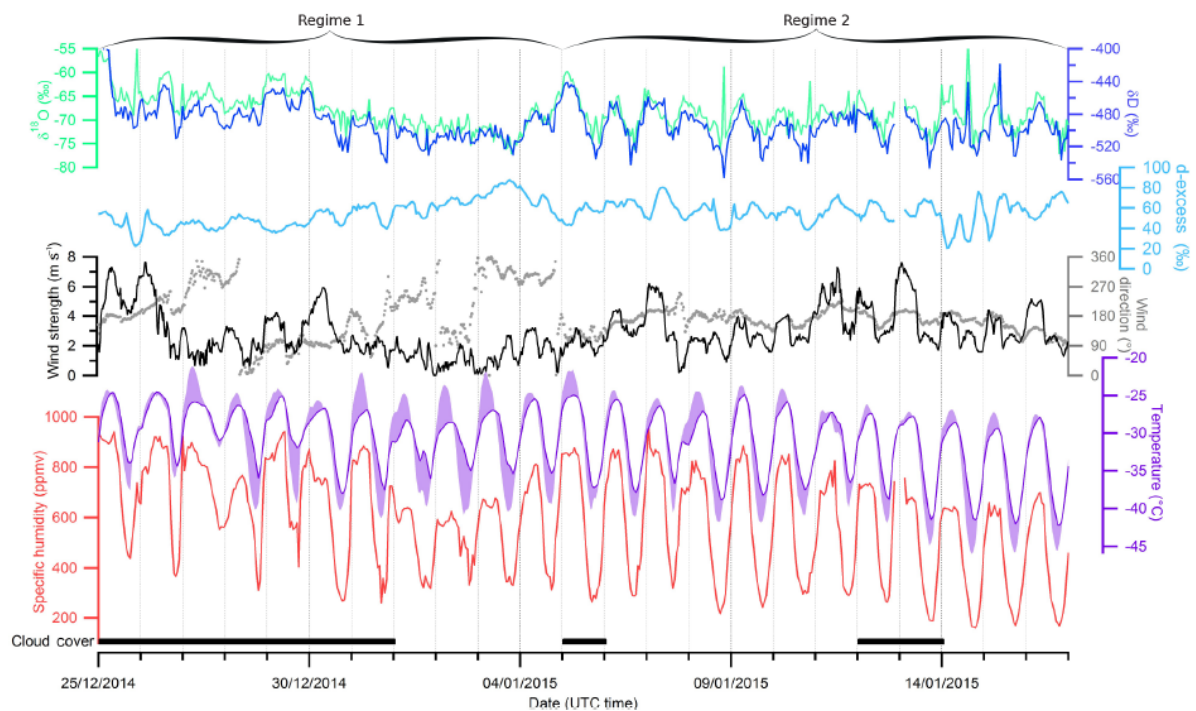


FIGURE 3.11 – Résultats des mesures météorologiques effectuées à Dôme C. De haut en bas, les profils suivants sont présentés : δD (bleu foncé), $\delta^{18}O$ (vert), d-excess (bleu clair), vitesse des vents (noir), direction des vents (points gris), température à 3m (violet), différence de température entre 0 et 3 m (ombre violette) et humidité spécifique (rouge). Le régime 1 correspond à une période de faible amplitude des cycles diurnes pour les isotopes de l'eau et la température, tandis que le régime 2 correspond à une période de forte amplitude des cycles diurnes pour les isotopes de l'eau et la température. Le graphique est issu de Casado et al. [2016].

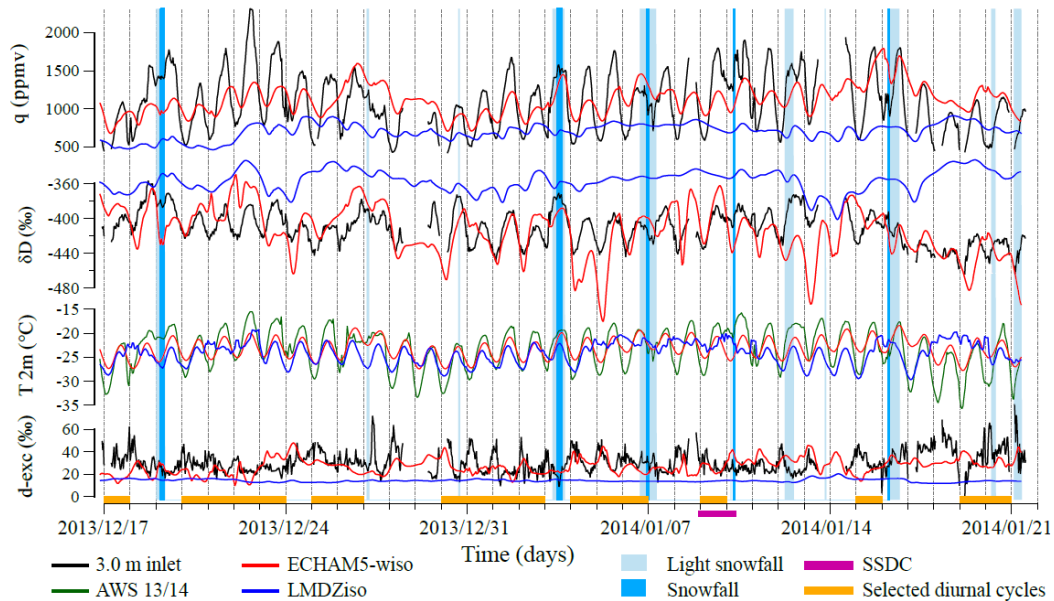


FIGURE 3.12 – Résultats de la campagne de mesures météorologiques à Kohlen. Pour tous les profils, les mesures sont en noir et/ou vert, les simulations avec le modèle ECHAM5-wiso en rouge, et les simulations avec le modèle LMDZ-iso en bleu, les profils sont les suivants (de haut en bas) : humidité, δD , température à 2m et d-excess. Les cadres bleus foncés et bleus clairs représentent les périodes de neige et de faible neige. Le graphique est issu de Ritter et al. [2016].

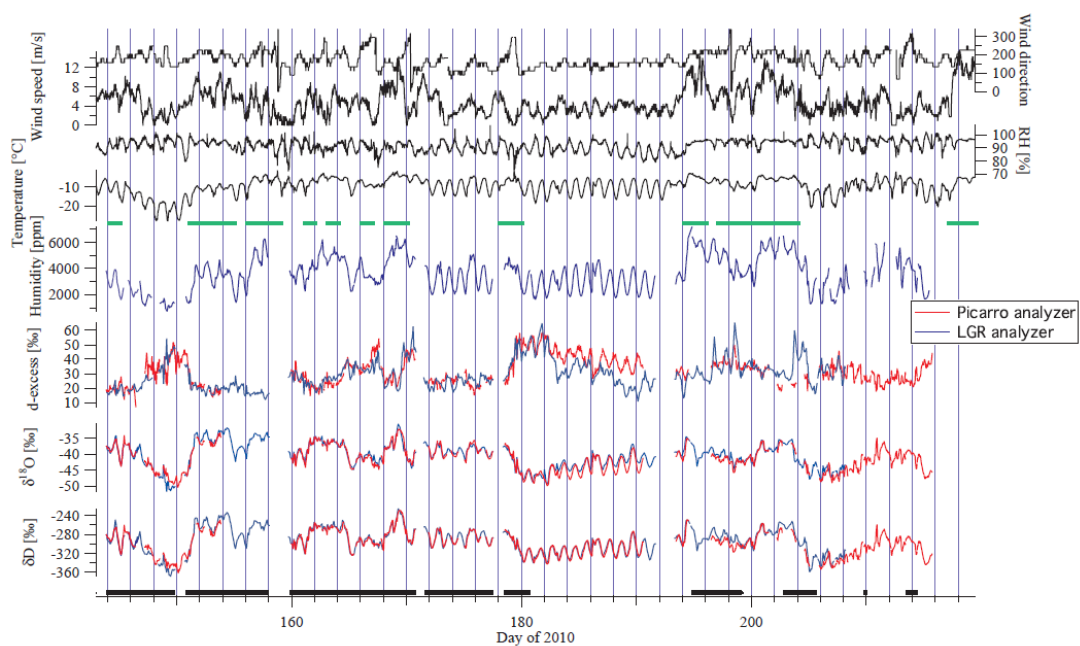


FIGURE 3.13 – Mesures météorologiques à Neem, profils présentés de haut en bas : direction des vents, vitesse des vents, humidité relative, température, humidité, d-excess, $\delta^{18}O$ et δD . Les mesures ont été réalisées avec deux instruments de spectroscopie différents, le PICARRO (rouge) et le LGR (bleu). Le graphique est issu de Steen-Larsen et al. [2013].

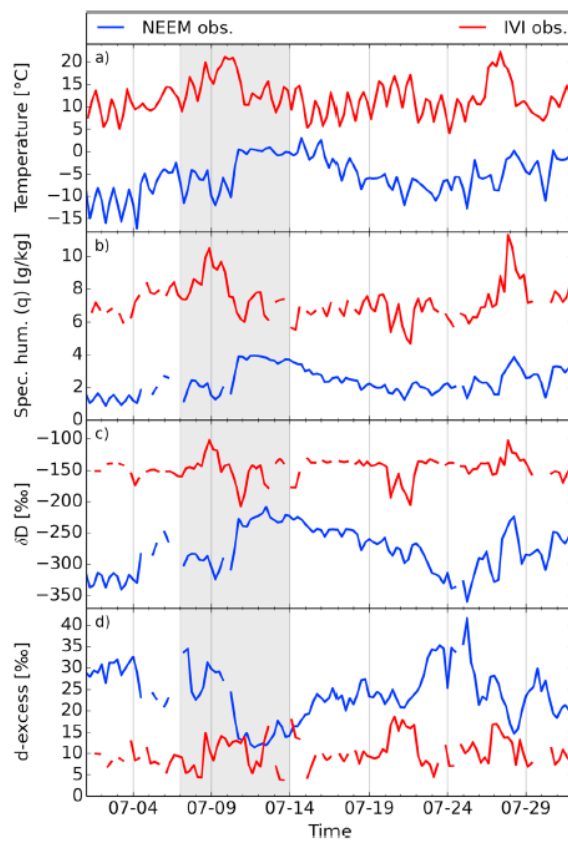


FIGURE 3.14 – Mesures météorologiques à Ivittuut (rouge), profils présentés de haut en bas : température (a), humidité spécifique (b), δD (c) et d-excess (d). Le graphique est issu de [Bonne et al. \[2015\]](#).

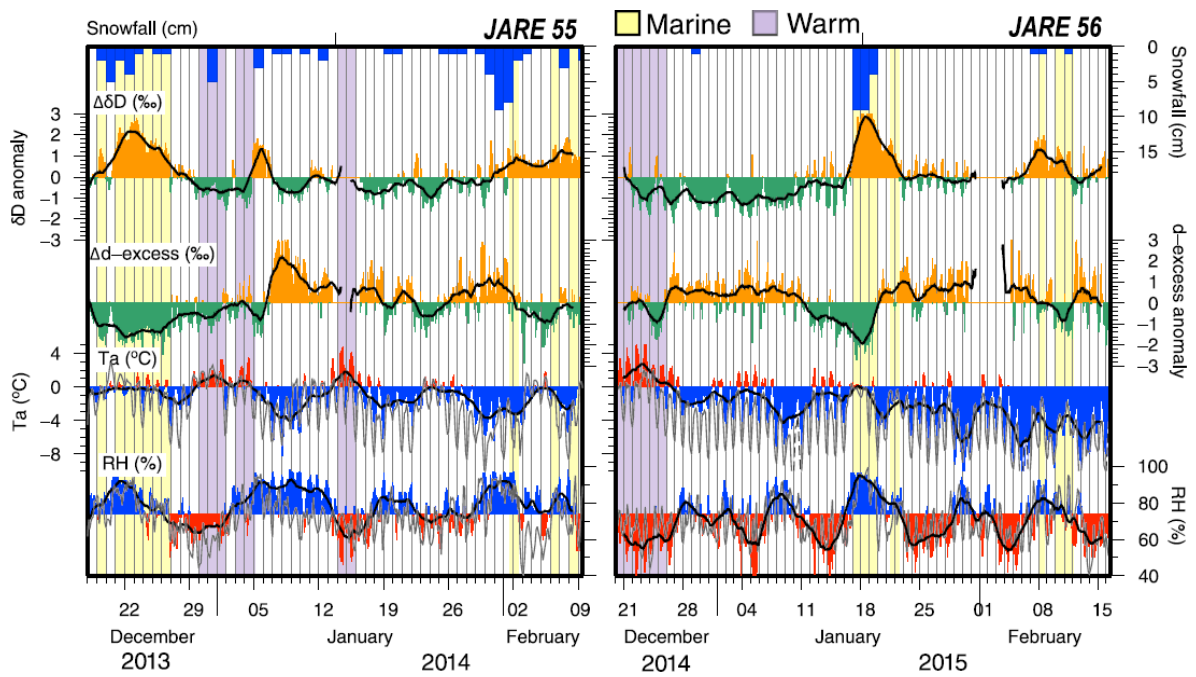


FIGURE 3.15 – Deux périodes de mesures météorologiques à Syowa (JARE 55 et 56). Les barres bleues représentent les jours de neige pendant les mesures. Les profils présentés sont (de haut en bas) : anomalie du δD , anomalie du d-excess, température et humidité relative. Les courbes noires représentent les moyennes glissantes sur deux jours pour tous les profils. Le graphique est issu de Kurita et al. [2016].

Chapitre 4

Étude de la variabilité orbitale et millénaire des isotopes de l'air de l'Antarctique de l'Est

L'alternance de périodes glaciaires et interglaciaires caractérise la variabilité climatique du Quaternaire ([Imbrie and Imbrie \[1980\]](#)). Les transitions glaciaires-interglaciaires, ou déglaciations, et interglaciaires-glaciaires, ou entrées en glaciation, sont déclenchées par des changements dans les distributions saisonnières et en latitude de l'énergie solaire reçue par la Terre. Ces changements sont dus aux variations de l'orbite de la Terre et de son axe de rotation (e.g. [Milankovitch \[1941\]](#); Raymo et al., 2006; [Huybers \[2006\]](#); [Schulz and Zeebe \[2006\]](#); Chapitre Introduction).

Dans le Chapitre 2 nous avons étudié le comportement des isotopes de l'air à l'échelle orbitale, au cours de la dernière déglaciation, qui correspond à la Terminaison 1 (T1), pour différents sites du Groenland et de l'Antarctique. Malgré des limites mises en évidence dans le Chapitre 2 sur l'interprétation du signal des isotopes de l'air en Antarctique, ces isotopes vont nous permettre d'en apprendre plus sur l'évolution de la température et de l'accumulation lors des déglaciations en les couplant avec les modèles de densification et les isotopes de l'eau. De plus, si le rôle de la température et de l'accumulation sur les isotopes de l'air a été étudié au Chapitre 2, l'étude de la T1 ne nous a pas permis de séparer l'influence de chaque paramètre sur la densification. Pour ce faire, il est intéressant d'étudier d'autres terminaisons, afin de tester notre compréhension des processus déduite de notre étude de la T1, notamment les Terminaisons 2 et 3 (T2 et T3)

pour lesquelles le réchauffement est plus abrupt que pendant la T1. Pour cette étude nous avons choisi deux sites de l'Antarctique de l'Est, Dôme C et Vostok.

Après une présentation des variabilités orbitales et millénaires, nous présenterons les données d'isotopes de l'air sur les déglaciations. Nous comparerons les sites entre eux et également leur comportement au cours des deux Terminaisons. Puis, dans un second temps, nous les comparerons aux isotopes de l'eau mesurés dans ces mêmes carottes de glace. Nous essayerons d'évaluer et de quantifier séparément l'impact des deux principaux paramètres climatiques pouvant influencer la densification de la neige et donc les isotopes de l'air : la température et le taux d'accumulation. Nous avons également vu au Chapitre 2 que la poussière avait un rôle à jouer dans la densification mais que ce rôle est difficile à séparer de ceux de la température et de l'accumulation pour la dernière déglaciation. L'étude de la T3, pendant laquelle les variations de la température et des poussières ne sont pas synchrones, permettra de mieux séparer l'effet des poussières de celui des autres paramètres climatiques afin d'identifier plus précisément son impact sur la densification du névé. L'utilisation du modèle de densification du LGGE ([Goujon et al. \[2003\]](#) ; [Bréant et al. \[2017\]](#)) permettra de quantifier l'effet des différents paramètres sur la densification. Dans un troisième temps, nous comparerons le duo isotopes de l'air/isotopes de l'eau à d'autres archives paléoclimatiques, comme les carottes sédimentaires, pour faire le lien avec le climat et proposerons un mécanisme permettant d'expliquer les évolutions différentes des isotopes de l'eau et de l'air lors de la T3. Pour finir nous étudierons le comportement du $\delta^{15}N$ pendant les AIM à Talos Dôme, qui correspondent à des réchauffements d'environ 2°C en 1000 ans. Le site de Talos Dôme est un bon site pour étudier le $\delta^{15}N$ en Antarctique. En effet, les simulations du modèle de densification du LGGE (ancienne et nouvelle version) sont en accord avec les données mesurées pour la T1 (Chapitre 2). Nous pouvons donc utiliser les mesures de $\delta^{15}N$ sur le site de Talos Dôme pour étudier son comportement sur des variations plus rapides du climat.

4.1 Changements climatiques majeurs en Antarctique de l'Est

4.1.1 Les déglaciations

Les études paléoclimatiques menées au cours des dernières décennies sur des archives marines, continentales et glaciaires ont montré que les grandes transitions climatiques sont fortement influencées par les caractéristiques de l'orbite terrestre autour du soleil qui modifient la distribution de l'ensoleillement à la surface du globe. Ces caractéristiques se nomment paramètres orbitaux et sont au nombre de trois (Figure 4.1) : (1) l'excentricité (périodicité de 100 ka à 400 ka) donne la forme allongée ou arrondie de l'ellipse de l'orbite de la Terre, elle est nulle quand l'ellipse est complètement ronde, (2) l'obliquité (périodicité de 41 ka) représente l'angle entre l'axe de rotation de la Terre et la normale au plan de son orbite autour du soleil, (3) la précession (périodicité de 19 ka à 23 ka) correspond à l'angle entre la périhélie, point le plus proche du soleil, et l'équinoxe vernal.

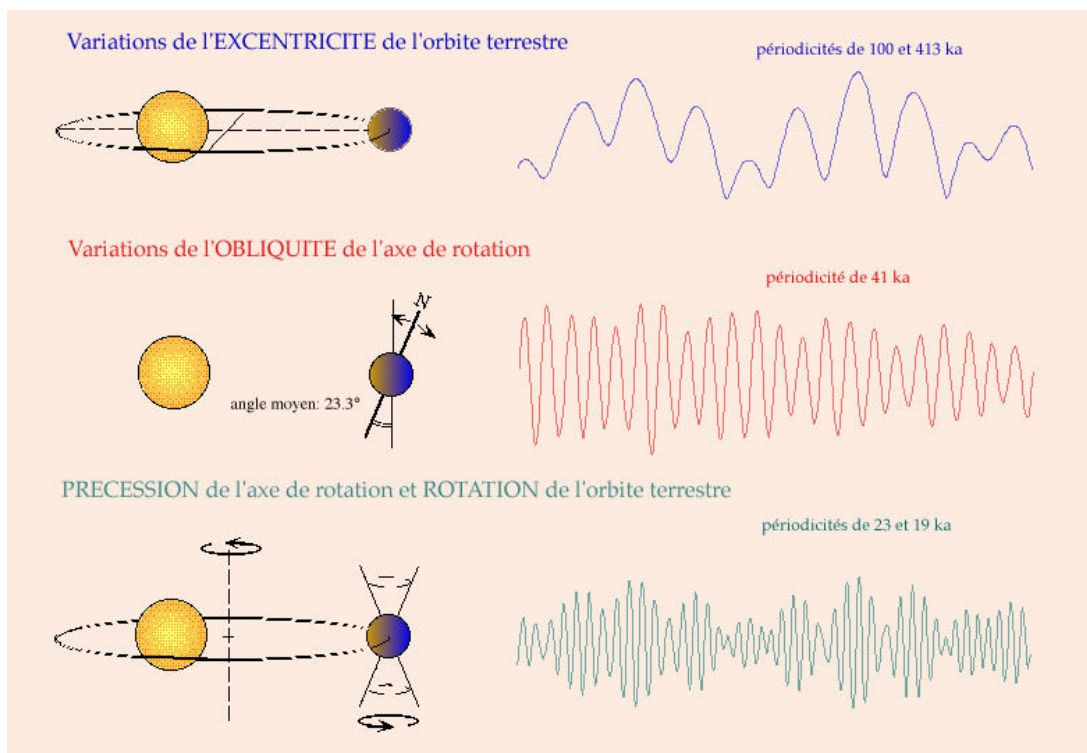


FIGURE 4.1 – Représentation et périodicité des paramètres astronomiques

Selon la théorie astronomique des climats (Milankovitch [1941]), les entrées en glaciation sont gouvernées par les variations d'ensoleillement en été aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord.

Ainsi, l'amorce d'une glaciation est favorisée par le contexte orbital induisant, dans ces régions, un hiver court et peu rigoureux associé à un été long et frais. Cette combinaison permet à la neige tombée pendant la saison "froide" de ne pas fondre entièrement pendant la saison "chaude", et ainsi, de s'accumuler année après année pour former progressivement un inlandsis. A ceci s'ajoute le fait que l'extension des surfaces englacées augmente leur pouvoir réfléchissant (effet d'albédo) et accélère ainsi le refroidissement par rétroaction positive. A l'inverse, les déglaciations sont dues à une augmentation progressive de l'insolation aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord qui va engendrer une augmentation des températures, qui à son tour provoquera la fonte des glaces et l'élévation du niveau des mers. Ce processus étant lent le maximum de niveau marin est retardé par rapport au maximum en température des terminaisons, bien que les déglaciations soient rapides.

Sur la Figure 4.2, les neuf dernières terminaisons sont représentées et marquées par des barres oranges. Une terminaison correspond au moment où l'augmentation rapide des températures fait basculer le climat terrestre d'une période glaciaire à une période interglaciaire en quelques milliers d'années. Nous pouvons voir qu'au cours des derniers 800 ka les caractéristiques des terminaisons sont assez différentes. Des différences d'amplitude, de vitesse ou encore de durée de ces neuf terminaisons ont été mises en avant par [Rothlisberger et al. \[2008\]](#). Certaines terminaisons sont plus rapides que d'autres, la T3 par exemple (8 ka contre 9 ka pour la T2). D'autres ont une amplitude plus importante, comme la T2. Les terminaisons 5, 6, 7, 8 et 9 ont des amplitudes plus faibles que les 4 plus récentes. La terminaison 5 est accompagnée de la plus grosse variation du niveau marin pour les 800000 dernières années. Toutes ces déglaciations ont également des contextes orbitaux différents, relativement dominés par les variations d'insolation et de précession ([Cheng et al. \[2016\]](#)). Dans ce Chapitre, nous allons analyser les terminaisons 2 (T2) couvrant la période de 129 à 138 ka sur la datation AICC2012 et 3 (T3) couvrant la période de 243 à 251 ka sur la datation AICC 2012, *d'après les isotopes de l'eau mesurés dans la carotte de Dôme C*. Dans le Chapitre 2 nous avons étudié la Terminaison 1 ([Bréant et al. \[2017\]](#)). Dans le cadre de cette étude nous ne pouvons la comparer en détail aux autres terminaisons par manque de résolution et de qualité des mesures effectuées pour cette dernière. En effet, les échantillons de glace nécessaires à l'analyse de la T1 se trouvent dans la "Brittle Ice Zone" (BIZ) des carottes du plateau centre Antarctique, elle correspond à une zone

très fracturée où la glace est souvent contaminée et la haute résolution impossible à obtenir pour les isotopes de l'air. Ceci nous empêche de réaliser des comparaisons significatives avec les autres terminaisons.

Les deux terminaisons étudiées (T2 et T3) sont initialisées lors d'un minimum de niveau marin, bien que pour la T3 le maximum glaciaire précédant le réchauffement corresponde à un niveau beaucoup plus bas (environ 30 m plus bas) que celui de la T2. Enfin, les concentrations en IRD (Ice Rafted Debris) sont légèrement différentes puisqu'il n'y a qu'un seul événement de Heinrich au cours de la T2 tandis que pour la T3 il y en a un juste avant et un pendant la terminaison si on se base sur les isotopes de l'eau (McManus [1999]; lien IRD/événement de Heinrich expliqué à la Section 4.1.2). D'importantes débâcles d'icebergs se produisent généralement pendant les déglaciations. Le mécanisme proposé est le suivant (Cheng et al. [2016]) : l'augmentation de l'insolation aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord souvent couplée à la diminution de la précession fragilise la calotte polaire (surtout celle de la Laurentide) déclenchant une débâcle d'icebergs dans l'Atlantique Nord apportant avec eux des sédiments grossiers (Ice Rafted Debris) qui vont se déposer sur le fond. Cette débâcle peut ralentir la circulation thermohaline et provoquer un réchauffement climatique dans l'hémisphère Nord ainsi qu'un mouvement vers le Sud de la zone de convergence intertropicale (ZCIT; Chiang [2003]). Les différences observées entre les deux terminaisons sont principalement traduites par des changements de température et d'accumulation pouvant jouer un rôle important sur les profils des isotopes de l'eau et de l'air. Dans la section suivante nous allons donc étudier en détail les profils des isotopes de l'air et des isotopes de l'eau. Puis, dans la Section 4.3 nous analyserons les trois paramètres climatiques principaux pouvant influencer les profils des isotopes : la température, le taux d'accumulation et les concentrations en poussières.

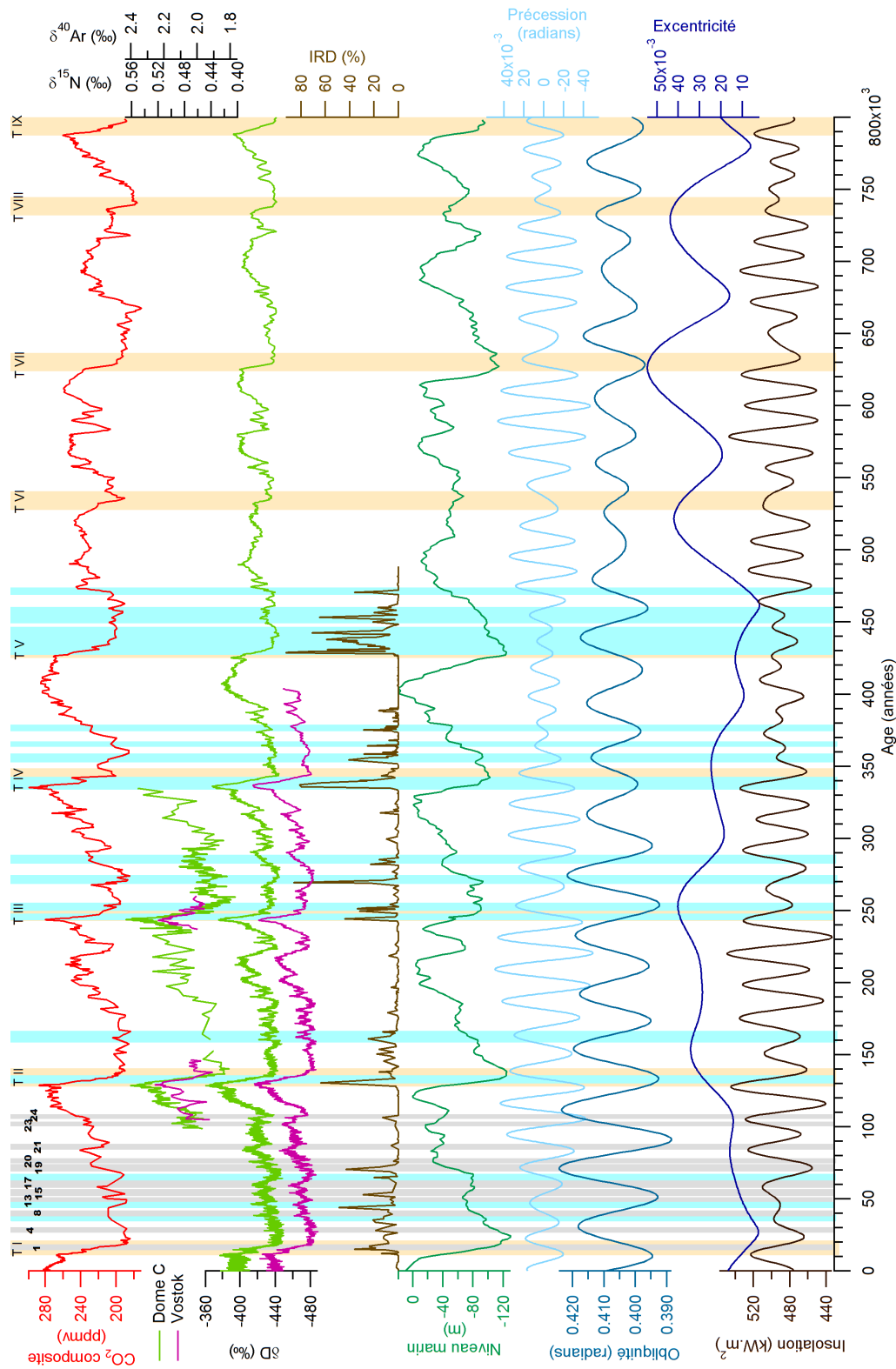


FIGURE 4.2 – Etude du climat des derniers 800000 ans par comparaison du CO_2 composite (Lüthi et al. [2008]; Bereiter et al. [2015]), des profils de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{40}\text{Ar}$ (Caillon et al. [2003]; Landais et al. [2013]; données non publiées), des profils de δD pour les sites de Dôme C et Vostok (Jouzel [2007]; Petit et al. [1999]), des pourcentages d'IRD (Ice Rafted Debris) pour la carotte sédimentaire ODP 980 (McManus [1999]), des variations du niveau marin (Spratt and Lisiecki [2016]), de l'obliquité, de l'excentricité et de l'insolation à 65°N (Laskar et al. [2004]). Les barres oranges représentent les Terminaisons, les barres bleues les événements de Heinrich et les barres grises les événements de Dansgaard-Oeschger.

4.1.2 La variabilité millénaire de la dernière période glaciaire

En plus des longues périodicités orbitales (>10 ka) fréquemment observées dans les différentes archives marines et terrestres au cours du Quaternaire, une variabilité climatique à plus haute fréquence, millénaire, a été mise en évidence plus récemment. Dans les années 1980, lors d'analyses de carottes sédimentaires marines en Atlantique Nord, le géologue allemand Hartmut Heinrich découvre des roches érodées conservées dans les sédiments marins qui semblent avoir été apportées par des icebergs provenant de la Laurentide et de la Scandinavie (Heinrich H., 1988; Bond et al., 1992). En effet les calottes en raclant la surface des continents ont emporté avec elles des sédiments grossiers de taille supérieure à 250 μm . Les icebergs en suivant les courants, sont arrivés dans des eaux plus chaudes et ont fondu, déposant ainsi leurs sédiments grossiers sur les sédiments de fond, ces éléments sont appelés Ice Rafted Debris (IRD, Figure 4.3). Ils sont accompagnés d'une forte concentration en foraminifères planctoniques de type *Neogloboquadrina pachyderma senestre* indiquant des périodes froides. Ces évènements appelés évènements de Heinrich se reproduisent de façon irrégulière sans que nous puissions pour le moment expliquer leurs déclenchements.

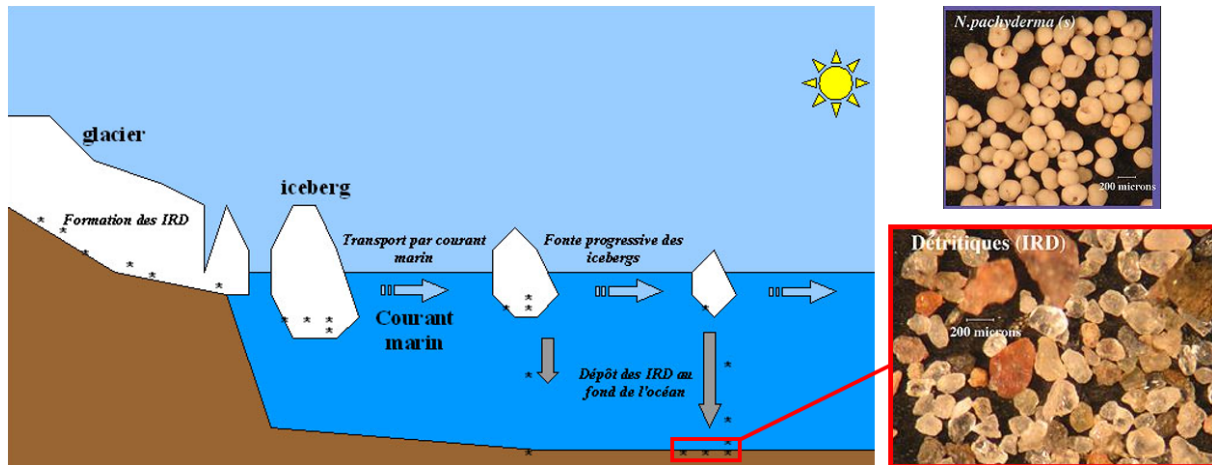


FIGURE 4.3 – Représentation schématique de la débâcle d'icebergs dans l'Atlantique Nord accompagnée des IRD (E. Denoux pour l'Institut français de l'éducation). Photographies *Neogloboquadrina pachyderma* (sénestre) et IRD présentés par l'Institut français de l'éducation.

Dans le même temps, les climatologues Willy Dansgaard et Hans Oeschger travaillant sur les carottes de glace du Groenland ont mis en évidence des changements climatiques très abrupts d'environ 50 ans en analysant la composition isotopique de l'oxygène de l'eau (Dansgaard et

al., 1984). Il s'agit soit d'un réchauffement d'environ 10°C pour arriver à un "interstade" du Groenland, soit d'un refroidissement d'environ 10°C pour arriver à un "stade" du Groenland. La transition entre un stade et un interstade est appelée événement de Dansgaard-Oeschger (D-O). Certains stades du Groenland se produisent en même temps que les événements de Heinrich. Il s'agira de "stade Heinrich" (Heinrich stadial) dans le cas où les IRD tomberont dans la bande de Ruddiman (entre 40°N et 55°N) et de stade du Groenland (Greenland Stadial) quand les IRD se trouveront en dehors de la bande de Ruddiman.

Dans l'hémisphère Sud, l'Antarctique enregistre des variations climatiques millénaires avec des amplitudes plus faibles que l'on appelle Antarctic Isotopic Maximum (AIM). La phase de réchauffement de ces AIM correspond à la phase froide des événements rapides du Groenland tandis que la phase de refroidissement des AIM commence au moment du réchauffement abrupt dans le Nord (Blunier and Brook [2001]; Blunier et al. [1998]; community members [2006]; Figure 4.4). Ces observations ont permis de mettre en lumière l'existence d'une *bascule bipolaire* (Bipolar See Saw) entre les deux hémisphères, liée à l'intensité de la circulation océanique Nord-Atlantique (AMOC pour Atlantic Meridional Overturning Circulation ; Broecker [1998]). Dans le cas d'une AMOC intense, la chaleur provenant du Sud est transportée vers l'Atlantique Nord induisant un réchauffement des hautes latitudes nord et un refroidissement des hautes latitudes sud (Crowley [1992]). Dans le cas d'une AMOC ralentie, la chaleur de l'océan Austral n'est plus transportée vers le Nord, l'hémisphère Nord se refroidit tandis que l'hémisphère Sud se réchauffe.

4.1.3 Les sites étudiés

Dans ce chapitre nous allons présenter les variations du signal de $\delta^{15}N$ sur trois sites. Deux sites seront analysés pour l'étude de la variabilité orbitale du climat et un site sera étudié pour observer le comportement du $\delta^{15}N$ pendant les variations abruptes du climat.

Les deux sites sélectionnés pour l'étude de la variabilité orbitale sont Dôme C (base franco-italienne) et Vostok (base russe). Il s'agit de deux sites assez similaires de part leurs positions géographiques, leurs altitudes et leurs climats (Table 4.1). Ils sont appelés sites extrêmes, car leurs températures sont très basses, parmi les plus froides du monde, et leurs taux d'accumu-

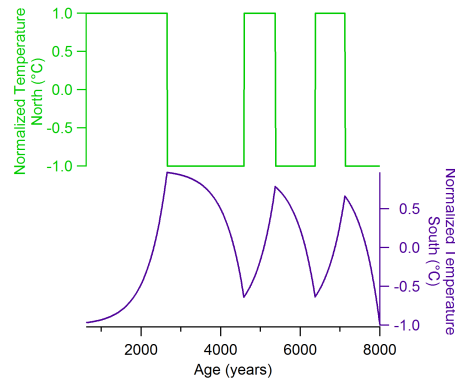


FIGURE 4.4 – Représentation schématique de la bascule bipolaire observée entre l’hémisphère Nord et l’hémisphère Sud en suivant le modèle simple de [Stocker and Johnsen \[2003\]](#) pour lier la température au Nord à la température au Sud ([Landais et al. \[2015\]](#)). Néanmoins les comportements sont différents d’une carotte à une autre.

lation sont très faibles, autour de 2 cm en équivalent eau par an. De ce fait, il n’existe aucun analogue actuel représentant les périodes glaciaires pour ces sites. La carotte forée sur le site de Vostok permet de reconstruire le climat des 400000 dernières années tandis que la carotte forée sur le site de Dôme C couvre les 800000 dernières années.

Le site sélectionné pour l’étude de la variabilité millénaire du climat avec le $\delta^{15}N$ est Talos Dôme. Nous avons sélectionné ce site car nous avons un bon accord entre le modèle et les données, et cela avant les modifications apportées au modèle du LGGE pendant ma thèse. Comme il s’agit d’un site à forte accumulation, c’est plus facile de réaliser de la haute résolution. Il se situe au Sud-Est de l’Antarctique, dans le secteur d’influence de la mer de Ross ([Stenni et al. \[2011\]](#)). Nous nous intéresserons à l’enregistrement des variations abruptes du climat par les isotopes de l’air. Pour ce faire nous allons analyser le comportement du $\delta^{15}N$ pendant les AIM 8 et 12 (couvrant la période de 65 ka à 35 ka). Nous comparerons également ces résultats à ceux de Berkner Island (AIM 8 et 12) et de Dôme C (AIM 19 et 20).

Sites	Coordonnées	Altitude	Température actuelle	Taux d’accumulation actuel
Dôme C	75°06’S,123°21’S	3233 m	-55°C	2.5 <i>cm.w.e.yr</i> ⁻¹
Vostok	78°28’S,106°48’S	3488 m	-57°C	2.2 <i>cm.w.e.yr</i> ⁻¹
Talos Dôme	72°47’S,159°04’E	2318 m	-41°C	8.0 <i>cm.w.e.yr</i> ⁻¹

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques de Dôme C et Vostok ([Bréant et al. \[2017\]](#) et références incluses)

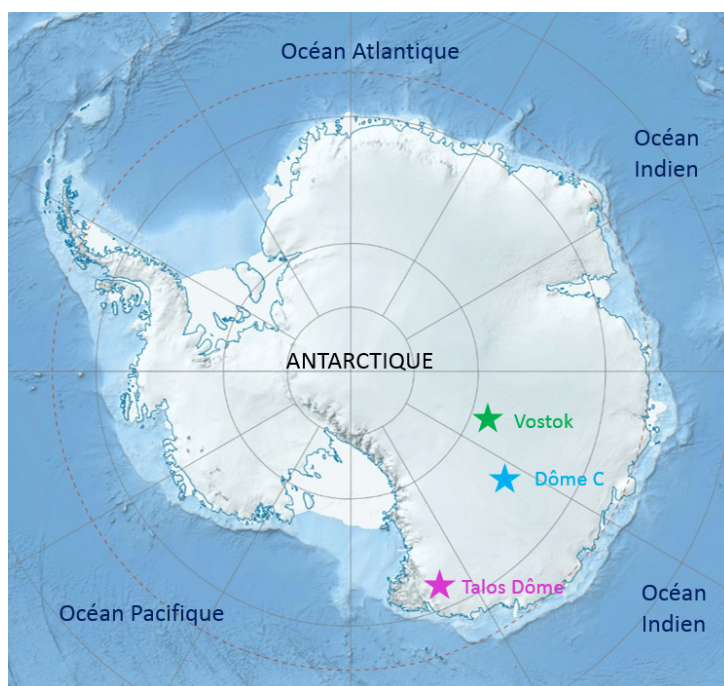


FIGURE 4.5 – Carte de l’Antarctique marquant les positions des sites étudiés dans ce chapitre : Dôme C, Vostok et Talos Dôme.

4.1.4 Datation des carottes de glace

Pour interpréter les enregistrements climatiques et environnementaux obtenus à partir des carottes de glace profondes, nous avons besoin d’une datation de la phase glace et d’une datation de la phase gaz. Pour notre étude nous avons besoin d’un cadre chronologique précis et cohérent pour les sites de Dôme C et Vostok, et plus particulièrement pour les Terminaisons 2 et 3. Pour cela nous avons décidé d’utiliser la datation AICC 2012 (Bazin et al. [2013]; Veres et al. [2013]).

En 2010, Lemieux-Dudon et al. ont publié une échelle d’âge commune pour 4 carottes de glace basée sur une méthode de datation inverse (Datice). Elle utilise plusieurs paramètres pour calculer les âges glace et gaz des carottes considérées : (1) trois paramètres glaciologiques sont donnés : le taux d’accumulation, la fonction d’amincissement et la LIDIE (Lock-In-Depth in Ice Equivalent), ainsi que les variances associées, (2) les contraintes d’âge, soit des marqueurs dits absolus pour une carotte, soit des liens stratigraphiques entre les carottes, ou encore des marqueurs de Δ depth, avec leurs erreurs. Les trois paramètres glaciologiques sont ensuite ré-

évalués par le modèle pour optimiser la cohérence avec les contraintes d'âge et les incertitudes. En 2013, deux articles complémentaires ([Veres et al. \[2013\]](#) et [Bazin et al. \[2013\]](#)) publient une extension de ce travail couvrant jusqu'à 800ka avant aujourd'hui pour les carottes de NGRIP (120ka), Talos Dome (150ka), EDML (150ka), Dôme C (800ka) et Vostok (400ka). Ils utilisent une version améliorée de l'outil Datice pour créer l'Antarctic Ice Core Chronology 2012 (AICC2012). Cette chronologie comprend bon nombre de nouveaux liens stratigraphiques gaz et glace, ainsi qu'une meilleure évaluation des scénarios initiaux et des variances associées. En effet, dans le cadre d'AICC 2012 un gros travail de ré-évaluation de la LIDIE et des variances d'entrée a été réalisé par rapport à [Lemieux-Dudon et al. \[2010\]](#).

Pour les sites à très faibles température et taux d'accumulation, le Δ âge peut atteindre 7000 ans (en période glaciaire). Par conséquent les incertitudes sur l'âge de la glace et donc le Δ âge sont beaucoup plus élevées que pour des sites groenlandais où le Δ âge est d'environ 500 ans. De plus, sur des sites comme Vostok et Dôme C, l'incertitude est aussi plus grande en période glaciaire car il n'y a pas d'équivalent actuel. Ceci est pris en compte dans AICC 2012 par une variance plus grande sur le scénario d'entrée de la LIDIE en période glaciaire. L'incertitude sur le Δ âge peut être cependant réduite quand il y a à la fois des marqueurs stratigraphiques glace et gaz pour une même date (cf évènement de Laschamps à 41 ka à Dôme C en période glaciaire, [Loulergue et al. \[2007\]](#)).

L'utilisation du méthane (CH_4) permet de déduire des liens stratigraphiques gaz entre différentes carottes de glace. Le méthane étant un traceur global, les variations de sa concentration sont enregistrées au même moment à différents endroits du globe. La mise en commun des résultats obtenus par plusieurs travaux sur les données de CH_4 à Dôme C et Vostok ([Loulergue \[2007\]](#); [Lemieux-Dudon et al. \[2010\]](#); [Bazin et al. \[2013\]](#)) permet d'obtenir 4 points de calage stratigraphiques gaz pour la synchronisation de la T2 entre Dôme C et Vostok, et 6 points de calage stratigraphiques gaz pour la synchronisation de la T3 entre Dôme C et Vostok (Table 4.2 et Figure 4.6), avec des incertitudes allant de 100 à 500 ans pour la synchronisation.

Profondeur Dôme C (m)	Profondeur Vostok (m)	Gaz	Age Dôme C AICC 2012	Age Vostok AICC 2012	Ecart synchronisation EDC-VK (années)
1718.3	1868.4	CH ₄	128469	128267	202
1721.5	1881.05	CH ₄	128706	129188	-482
1726.3	1887.3	CH ₄	129024	129321	-297
1816.1	2017.9	CH ₄	141341	141488	-147
2309.1	2780.6	CH ₄	243587	243780	-193
2315.6	2783.5	CH ₄	244581	244264	317
2326.7	2799.6	CH ₄	247280	247402	-122
2336	2809.7	CH ₄	250207	2449850	357
2338.3	2815.2	CH ₄	251096	251305	-209
2361.5	2844.9	CH ₄	259827	259268	559

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des points de calage stratigraphiques gaz (méthane) disponibles pour les T2 et T3 entre les carottes de Dôme C et Vostok, avec les âges AICC 2012 correspondants et les écarts de synchronisation entre Dôme C et Vostok (EDC = Dôme C ; VK = Vostok) d’après [Bazin et al. \[2013\]](#).

4.2 Mesures des isotopes de l’air dans les carottes de Dôme C et Vostok

Dans cette section nous présentons le détail des données publiées et non publiées en isotopes de l’air, $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$, pour les carottes de Dôme C et Vostok, couvrant les T2 et T3. Nous détaillons également les incertitudes liées à la datation des gaz piégés dans les carottes de glace. Pour finir nous comparons les profils des isotopes de l’air disponibles pour les deux sites et les deux terminaisons étudiées.

4.2.1 Motivations et études précédentes

Différence entre Vostok et Dôme C : Nous avons vu au Chapitre 2 que malgré des caractéristiques proches en terme d’accumulation et de température (cf Table 4.1), Dôme C et Vostok ont des profils de densité d’allures sensiblement différentes, ce que n’arrive pas à reproduire le modèle de densification du LGGE ([Bréant et al. \[2017\]](#)). De plus, une différence importante a été relevée entre les deux sites ; il s’agit de la taille de la zone convective. En effet, le site de

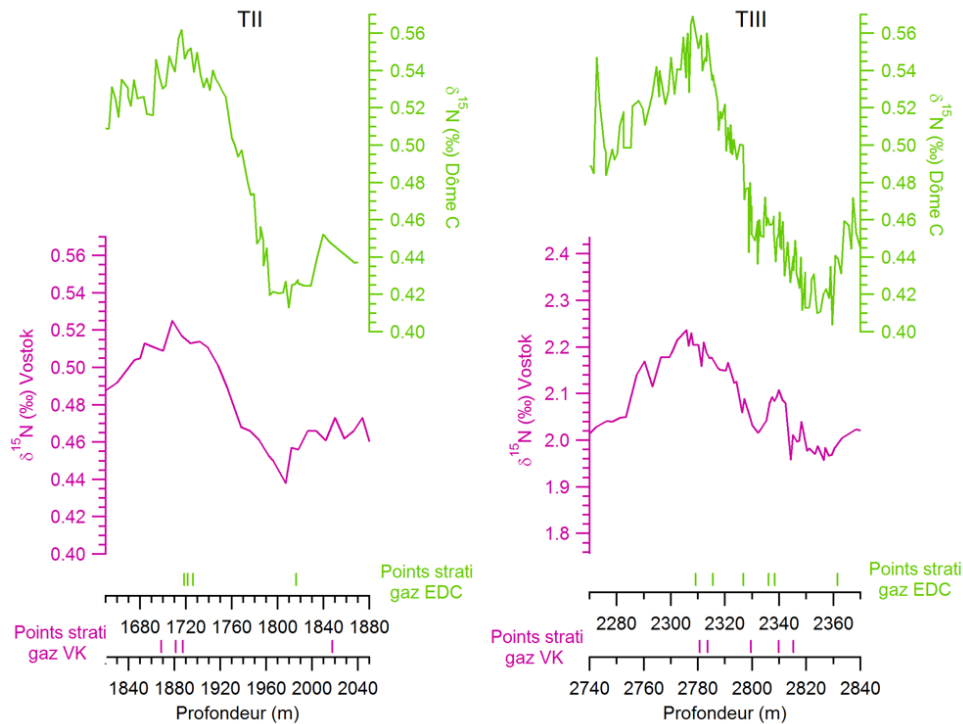


FIGURE 4.6 – Présentation des points de calage stratigraphique gaz existants entre les carottes de Dôme C et Vostok pour les Terminaisons 2 et 3. Les tirets verticaux verts représentent les points de calage stratigraphiques gaz de Dôme C, tandis que les violets représentent ceux de Vostok. Sur cette figure, les enregistrements de Dôme C et Vostok ne sont pas synchronisés précisément car la correspondance entre échelles de profondeurs et d'âges n'est pas linéaire.

Vostok présente actuellement une zone convective d'environ 13 m (Bender et al. [2006]), tandis que le site de Dôme C ne montre pas de zone convective significative (Landais et al. [2006]). Actuellement nous ne pouvons pas expliquer cette différence entre les deux sites ni l'impact qu'elle peut avoir sur l'enregistrement des isotopes de l'air. Nous devons également préciser que le site de Dôme C se trouve sur un dôme tandis que le site de Vostok se situe sur le flanc de la calotte de glace, c'est-à-dire le long de la ligne d'écoulement.

Différences entre T2 et T3 : Nous avons décidé d'étudier la T2 et la T3 car leurs comportements sont différents. En effet la T2 est la terminaison montrant la plus forte augmentation de la température sur les 800000 dernières années. De plus, les terminaisons sont toujours précédées d'un pic de poussières conséquent, difficile à découpler de l'effet de la température. Cependant pour la T3, ce pic de poussières intervient 15 ka avant l'augmentation des températures. Par conséquent l'étude couplée de ces deux terminaisons pourrait nous permettre de mieux com-

prendre le rôle des paramètres climatiques sur l'amplitude des terminaisons mais également le rôle des poussières sur la densification de la neige. Des données étaient déjà disponibles avant ma thèse pour ces terminaisons dans les carottes de Dôme C et Vostok, elles seront présentées au paragraphe suivant.

Mesures des isotopes de l'air sur les terminaisons 2 et 3 : En 2003, Caillon et al. ont étudié la T3 en détail en analysant les profils de $\delta^{40}\text{Ar}$ et de CO_2 sur la carotte de Vostok. Ils ont tout particulièrement étudié la synchronisation des changements de température et de concentration globale en CO_2 . Pour la T3, l'augmentation des températures (d'après le δD) et des isotopes de l'air ($\delta^{40}\text{Ar}$) se fait en deux temps. En effet sur le profil présenté sur la Figure 4.7 nous observons une première augmentation d'environ 2000 ans (243.5-241.5ka), puis une diminution pendant environ 1500 ans (241.5-240ka), et enfin une augmentation continue jusqu'à la fin de la terminaison. En se basant sur la dynamique lente du changement de température à cette époque, les auteurs concluent que la majeure partie du signal en $\delta^{40}\text{Ar}$ enregistré provient du fractionnement gravitationnel, comme attendu dans le modèle de densification, sans fractionnement thermique. Cependant, le modèle de densification présente la même incohérence entre les données mesurées de $\delta^{40}\text{Ar}$ et les simulations de profondeur de fermeture des pores que celles que nous avons présentées pour la T1 dans le Chapitre 2 : le modèle simule une diminution de la profondeur de fermeture des pores au cours de la T3 alors que le $\delta^{40}\text{Ar}$ augmente. Après avoir noté cette incohérence entre modèle et données, les auteurs expliquent que même s'il est dans le sens opposé à celui prédit par le modèle, le changement de $\delta^{40}\text{Ar}$ ne peut avoir eu lieu avant le changement de température. Par conséquent, les auteurs utilisent le $\delta^{40}\text{Ar}$ comme indicateur des changements de température dans la phase gaz. Cette hypothèse permet de s'affranchir des erreurs chronologiques pour la comparaisons avec les autres proxies. Dans un second temps, le fait que le $\delta^{40}\text{Ar}$ augmente 800 ans avant le CO_2 sur la même échelle de temps "gaz" est interprété comme une avance de l'augmentation de la température Antarctique sur l'augmentation du CO_2 atmosphérique lors de la T3.

En 2013, Landais et al. ont publié les nouvelles mesures de $\delta^{15}\text{N}$ réalisées sur la carotte de Dôme C et couvrant la T2. Ils ont comparé le profil de $\delta^{15}\text{N}$ avec celui du δD et des reconstructions des températures site (T_{site}), tous commencent en même temps pour la T2, indiquant que le $\delta^{15}\text{N}$ peut être utilisé comme traceur de température dans la phase gaz. Ils comparent

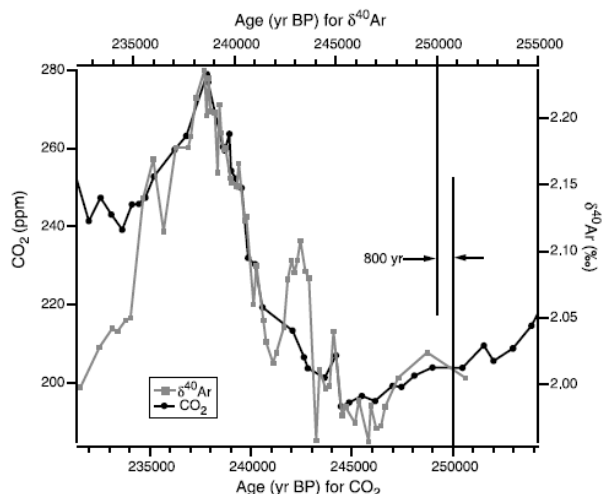


FIGURE 4.7 – Figure 4 de l'article de [Caillon et al. \[2003\]](#) présentant les profils du CO_2 et du $\delta^{40}Ar$ pour la T3 d'après l'échelle d'âge GT4.

ensuite ces nouvelles données au profil du CO_2 comme l'ont fait [Caillon et al. \[2003\]](#) pour la T3 de Vostok. Ils ont alors remarqué que comme pour la T3 à Vostok, les diminutions de $\delta^{15}N$ et de CO_2 ne sont pas synchrones lors de la T2 à Dôme C : la température est en avance d'environ 900 ans à la moitié de la T2. Cependant cet écart entre les deux profils augmente entre le début de la T2 (pas de décalage) et la fin de la T2 (décalage supérieur à 1000 ans).

En ce qui concerne le possible effet des poussières sur la densification pour les deux terminaisons, [Caillon et al. \[2003\]](#) et [Landais et al. \[2013\]](#) ne l'ont pas abordé dans leurs études.

4.2.2 Les données mesurées disponibles

Les données disponibles pour la carotte de Dôme C sont uniquement des données de $\delta^{15}N$ (Figure 4.8 et Table 4.3). Les mesures de la T2 ont été réalisées au LSCE par Amaëlle Landais ([Landais et al. \[2013\]](#)). Les mesures de la T3 ont également été effectuées au LSCE, dans un premier temps par Amaëlle Landais et Frédéric Prié, puis par moi-même au cours de mon doctorat (environ 200 échantillons).

Pour la carotte de Vostok, la plupart des données présentées ici ne sont pas publiées (Figure 4.8 et Table 4.3). En effet, Nicolas Caillon et Kenji Kawamura ont eu l'extrême amabilité de nous laisser utiliser leurs données sur la T2 pour notre étude comparative. Toutes les mesures ont été effectuées au Scripps Institution of Oceanography (SIO) de San Diego (USA).

		Terminaison 2 (129-138 ka)			Terminaison 3 (243-251 ka)					
	Isotopes	Résolution	Incertitudes	Lieux	Auteur(s)	Isotopes	Résolution	Incertitudes	Lieux	Auteur(s)
Dôme C	$\delta^{15}N$	2.5 à 5.5 m \Leftrightarrow 150 à 1000 ans	0.01 ‰	LSCE	Landais et al., 2013	$\delta^{15}N$	10 cm à 2 m \Leftrightarrow 30 à 450 ans	0.01 ‰	LSCE	Landais A.; Bréant C.
	$\delta^{15}N$	4 à 11 m \Leftrightarrow 140 à 1150 ans	0.005 ‰	SIO	Kawamura K.					
Vostok	$\delta^{40}Ar$	4 à 9 m \Leftrightarrow 140 à 950 ans	0.014 ‰	SIO	Caillon N.	$\delta^{40}Ar$	70 cm à 2.5 m \Leftrightarrow 130 à 620 ans	0.014 ‰	SIO	Caillon et al. 2003

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des isotopes de l’air mesurés pour les carottes de Dôme C et Vostok. Les données de Vostok pour la T2 ont été aimablement fournies par Kenji Kawamura et Nicolas Caillon pour cette étude, elles ne sont pas publiées (LSCE = Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement ; SIO = Scripps Institution of Oceanography).

L'échelle verticale pour le $\delta^{40}Ar$ visible sur la Figure 4.8 (c), a été calculée de façon à ce qu'elle représente 4 fois celle du $\delta^{15}N$, car le fractionnement gravitationnel du $\delta^{40}Ar$ est 4 fois plus important que celui du $\delta^{15}N$ (cf. Chapitre 1). L'échelle pour le $\delta^{15}N$ est fixée entre 0.40 ‰ et 0.57 ‰ tandis que pour le $\delta^{40}Ar$ elle est fixée entre 1.6 ‰ et 2.28 ‰. Les barres verticales bleues claires représentent les incertitudes sur les mesures (4.3) qui sont vraiment faibles comparées aux amplitudes des changements de $\delta^{15}N$ des terminaisons étudiées. Pour des variations plus faibles et plus rapides du $\delta^{15}N$ comme entre 2350 m et 2500 m à Dôme C (figure b), le bruit visible sur les données ne nous empêche pas de distinguer l'allure globale des données de $\delta^{15}N$. Les incertitudes sur les mesures sont également plus faible que l'amplitude du signal. Pour les mesures effectuées au SIO, les incertitudes sur les mesures sont encore plus faibles, elles ne biaisent donc pas les interprétations sur les changements de $\delta^{15}N$ pour la T2 et la T3 pour le site de Vostok.

Les résolutions présentées dans la Table 4.3 ont été relevées uniquement pour les terminaisons, c'est-à-dire du début à la fin de la terminaison. J'ai déterminé les débuts des terminaisons en identifiant les passages de $\delta^{15}N$ d'une valeur stable ou basse à des valeurs durablement plus élevées, et les fins des terminaisons quand le $\delta^{15}N$ passe de valeurs croissantes à une valeur stable ou plus basse. Cette technique est appliquée pour les deux terminaisons de chaque site. Si nous comparons les résolutions entre les sites et les terminaisons nous pouvons remarquer qu'elles sont différentes, les mesures de la carotte de Dôme C sont à plus haute résolution que les mesures réalisées sur la carotte de Vostok. Pour les deux sites, la T3 a été mesurée à plus haute résolution que la T2 (Table 4.3).

4.2.3 Comparaison des profils des isotopes de l'air

Sur la Figure 4.9 nous avons représenté les données d'azote ($\delta^{15}N$) et d'argon ($\delta^{40}Ar$) pour les sites de Dôme C et Vostok couvrant les T2 et T3. L'étude détaillée des différents profils montre un signal très différent entre les deux sites mais également entre les deux terminaisons. La différence la plus flagrante est celle des amplitudes. En effet, pour la T2, l'amplitude de variation du $\delta^{15}N$ à Dôme C (0.14 ‰) est plus grande que pour le site de Vostok (0.086 ‰, Table 4.4). Pour la T3, l'écart entre les deux sites est encore plus important, puisque l'amplitude à Dôme C est de 0.16 ‰ tandis que l'amplitude pour le site de Vostok est de 0.07 ‰. **Pour la**

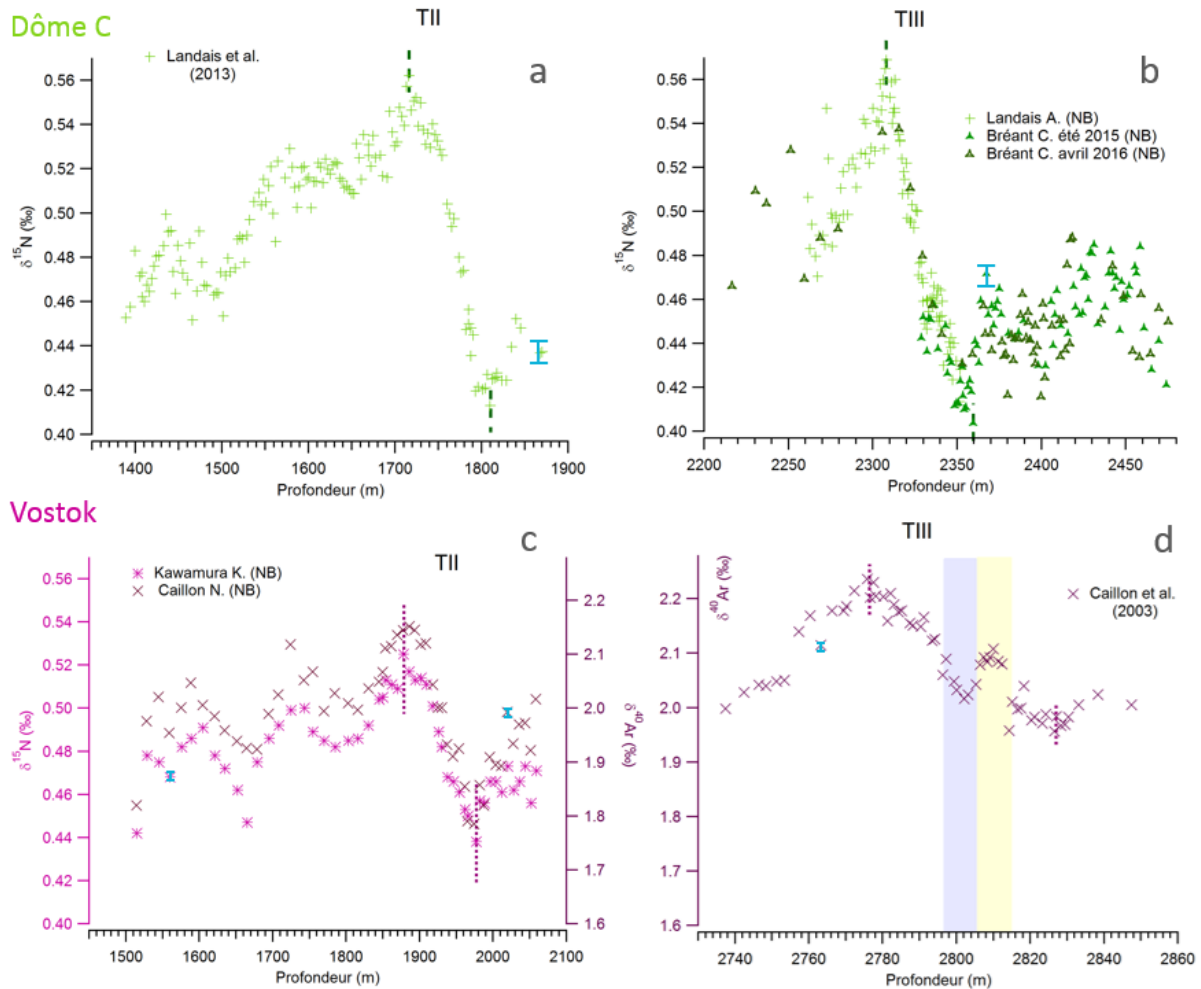


FIGURE 4.8 – Récapitulatif des données mesurées en $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ pour les carottes de Dôme C et Vostok. Les graphiques a et b représentent respectivement les T2 et T3 pour Dôme C, tandis que les graphiques c et d représentent les T2 et T3 pour Vostok (les données de Kawamura sont celles de $\delta^{15}N$ et celles de Caillon de $\delta^{40}Ar$). Les barres verticales vertes (Dôme C) et violettes (Vostok) marquent les débuts et fins des Terminaisons. Les bandes bleue et orange représentent les deux phases présentées par Caillon et al. (2003) précédant la dernière phase d’augmentation continue de la T3. L’échelle pour le $\delta^{15}N$ est fixée de la façon suivante pour tous les graphiques, 0.40 ‰ au minimum et 0.57 ‰ pour le maximum. L’échelle pour le $\delta^{40}Ar$ doit représenter 4 fois celle du $\delta^{15}N$, elle est donc fixée à 1.6 ‰ au minimum et à 2.28 ‰ pour le maximum pour tous les graphiques. Les barres verticales bleues claires représentent les incertitudes sur les mesures (Table 4.3).

T2 l’amplitude est 1.6 fois plus grande à Dôme C qu’à Vostok, tandis que pour la T3 l’amplitude à Dôme C est 2.3 fois plus grande qu’à Vostok.

En plus de cette différence d’amplitude nous remarquons que les terminaisons ne commencent pas exactement en même temps pour les deux sites (barres verticales en pointillés sur la Figure

Sites	Début T2	Fin T2	Amplitude T2	Début T3	Fin T3	Amplitude T3
Dôme C	0.42 ‰	0.56 ‰	0.14 ‰	0.41 ‰	0.57 ‰	0.16 ‰
Vostok	0.44 ‰	0.525 ‰	0.086 ‰	0.49 ‰ (1.96 ‰)	0.56 ‰ (2.24 ‰)	0.07 ‰ (0.28 ‰)

TABLE 4.4 – Tableau récapitulatif des amplitudes en $\delta^{15}N$ calculées pour les Terminaisons 2 et 3 des carottes de Dôme C et Vostok. Pour Vostok les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à celles de $\delta^{40}Ar$ que j’ai ensuite divisé par 4 pour comparer avec les valeurs d’azote.

4.9). Nous avons de légères différences pour la T2 : quelques centaines d’années. Elles ne sont pas significatives, car elles peuvent être dues aux incertitudes de la datation. En revanche pour la T3, le signal de $\delta^{15}N$ de la carotte de Dôme C augmente bien plus tôt que le signal de $\delta^{40}Ar$ sur la carotte de Vostok (environ 2000 ans). Cette différence de comportement entre les deux carottes peut encore une fois être due au moins partiellement aux erreurs de datation. La fin de la terminaison est quant à elle relativement synchrone pour les deux sites. Nous relevons également une différence importante de comportement entre les isotopes de l’eau et les isotopes de l’air pour la T3, **plus particulièrement à Dôme C où l’écart entre l’augmentation des isotopes de l’air et celle des isotopes de l’eau est d’environ 5000 ans**. Cette différence sera étudiée plus en détail dans la Section 4.4. Le bruit visible sur les mesures de $\delta^{15}N$ pour la T3 à Dôme C (entre 260 et 270 ka) ne peut être entièrement dû à l’incertitude sur les mesures car leur signal est beaucoup plus faible (0.01 ‰) que celui des variations enregistrées pour cette période (environ 0.05‰).

Bien que nous regardions uniquement les comportements des terminaisons, il est important de souligner que les variations des isotopes de l’air ne sont pas toujours corrélées pour les deux carottes étudiées. Sur la Figure 4.9 nous avons également représenté les périodes pendant lesquelles les deux profils en isotopes de l’air des deux sites sont anti-corrélés (cadres roses). Si l’on regarde juste avant le début de la T3, entre 254 ka et 260 ka, le $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ augmente pour Vostok mais diminue pour la carotte de Dôme C. Et inversement si on observe le comportement des deux sites pendant l’entrée en glaciation, cette fois-ci le $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ diminue pour Vostok mais augmente pour Dôme C. Le fait que les isotopes de l’air en deux sites assez similaires n’enregistrent pas les mêmes variations au cours du temps est surprenant. Cependant il est important de souligner le manque de résolution pendant ces périodes, particulièrement pour les signaux de $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ de la carotte de Vostok. Il serait donc judicieux d’effectuer

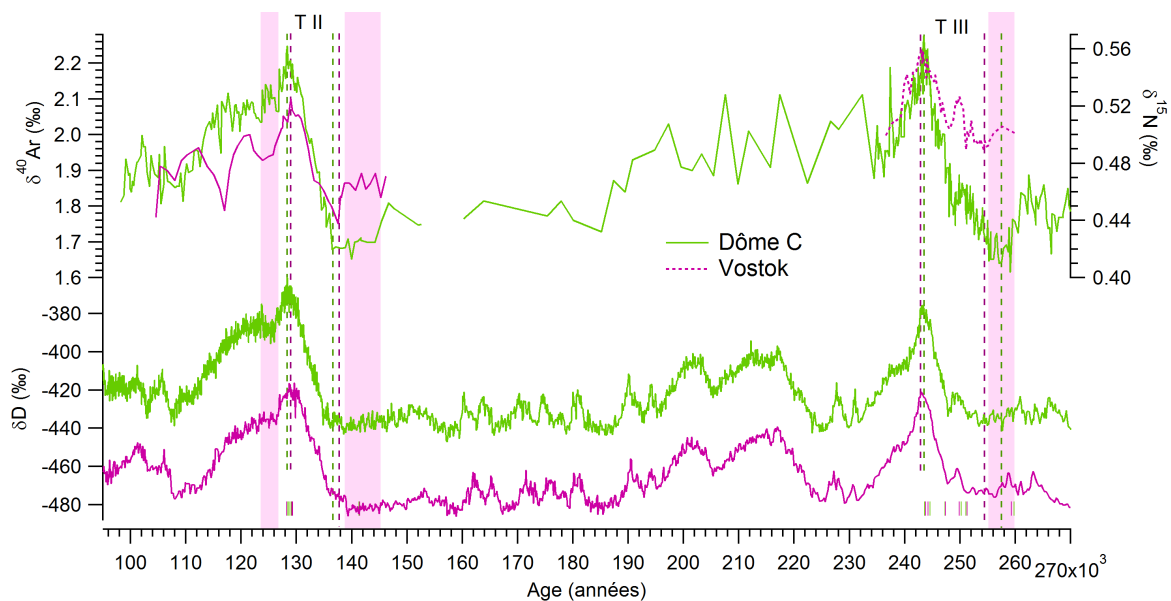


FIGURE 4.9 – Comparaison des isotopes de l’air et des isotopes de l’eau pour les Terminaisons 2 et 3 entre les sites de Dôme C et Vostok. Les mesures de $\delta^{40}\text{Ar}$ pour Vostok sont indiquées en violet pointillé. Les barres verticales en pointillés indiquent les débuts et fins des Terminaisons 2 et 3 pour les isotopes de l’air. Les barres violettes correspondent à la carotte de Vostok et les barres vertes à la carotte de Dôme C. Les cadres roses représentent les périodes d’anti-corrélation entre les isotopes de l’air pour les Terminaisons 2 et 3 entre les sites de Dôme C et Vostok.

de nouvelles mesures pour ces périodes afin de vérifier que ces anti-corrélations sont toujours présentes.

Nous avons donc relevé deux différences essentielles entre les sites de Dôme C et Vostok qui seront analysées par la suite :

- les amplitudes de $\delta^{15}\text{N}$ pendant les déglaciations sont beaucoup plus grandes à Dôme C qu’à Vostok (Section 4.3).
- le début de l’augmentation de $\delta^{15}\text{N}$ est nettement en avance sur le δD (Figure 4.9) pour le signal à très haute résolution de la T3 à Dôme C (Section 4.4).

4.3 Les enseignements du $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ dans les régions froides du plateau Est Antarctique

Comme nous l'avons vu précédemment les profils en $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ pour les carottes de Dôme C et Vostok sont sensiblement différents. Le premier objectif de cette section est de comprendre d'où viennent ces différences en utilisant le modèle de densification présenté au Chapitre 2 et d'autres proxies dans les carottes de glace comme les poussières et le $\delta^{18}O$ ou δD de l'eau, proxy que l'on utilise depuis de nombreuses années comme traceur des variations passées de la températures et du taux d'accumulation. Par cette démarche, nous espérons mieux comprendre à quels paramètres physiques ou climatiques les variations de $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ en Antarctique de l'Est répondent pendant les déglaciations et ainsi utiliser les isotopes des gaz inertes pour mieux comprendre les mécanismes des transitions climatiques. Cette partie est fortement liée au Chapitre 2 de cette thèse.

4.3.1 Contexte climatique

Dans cette section nous présentons les profils en deutérium (δD) mesurés sur les carottes de Dôme C et Vostok. Pour la carotte de Dôme C nous utilisons les données publiées par [Jouzel \[2007\]](#) qui couvrent les 800000 dernières années. Les mesures ont été effectuées au LSCE, la résolution est de 55 cm et l'incertitude de 0.5 ‰. Les données utilisées pour la carotte de Vostok proviennent des mesures réalisées sur trois carottes différentes au LSCE (3G, 4G, 5G; Figure 1 dans [Jouzel et al. \[1996\]](#)). La résolution varie entre 0.5 et 2 m et les données ont ensuite été interpolées sur 1 m. L'incertitude sur le δD est de 0.5 ‰ comme pour la carotte de Dôme C.

La Figure 4.10 représente les profils de deutérium utilisés pour notre comparaison avec les isotopes de l'air. Les barres verticales vertes et violettes représentent respectivement les débuts et fins des Terminaisons 2 et 3 pour le site de Dôme C et le site de Vostok. Les augmentations en δD associées aux terminaisons sont synchrones à quelques centaines d'années près, les plus fortes différences sont visibles pour la T2. En effet, la T2 commence et finit plus tôt pour le site de Vostok (136.1 ka et 129.6 ka) que pour le site de Dôme C (134.8 ka et 128.3 ka). Pour la T3 les écarts entre les deux sites sont faibles. Les valeurs moyennes de deutérium sont plus basses

pour la carotte de Vostok (entre -410 et -490 ‰) que pour la carotte de Dôme C (entre -360 et -450 ‰), ce qui est en accord avec la différence de température actuelle entre les deux sites. Les isotopes de l'eau ($\delta^{18}O$, δD) dépendent de paramètres climatiques locaux c'est pourquoi les signaux de δD à Dôme C et Vostok peuvent être différents. En résumé, les profils des isotopes de l'eau pour les deux sites étudiés ont de légères différences sur les âges des terminaisons (dans la barre d'erreur de la datation) mais pas de différence d'amplitude comme pour les isotopes de l'air lors des terminaisons.

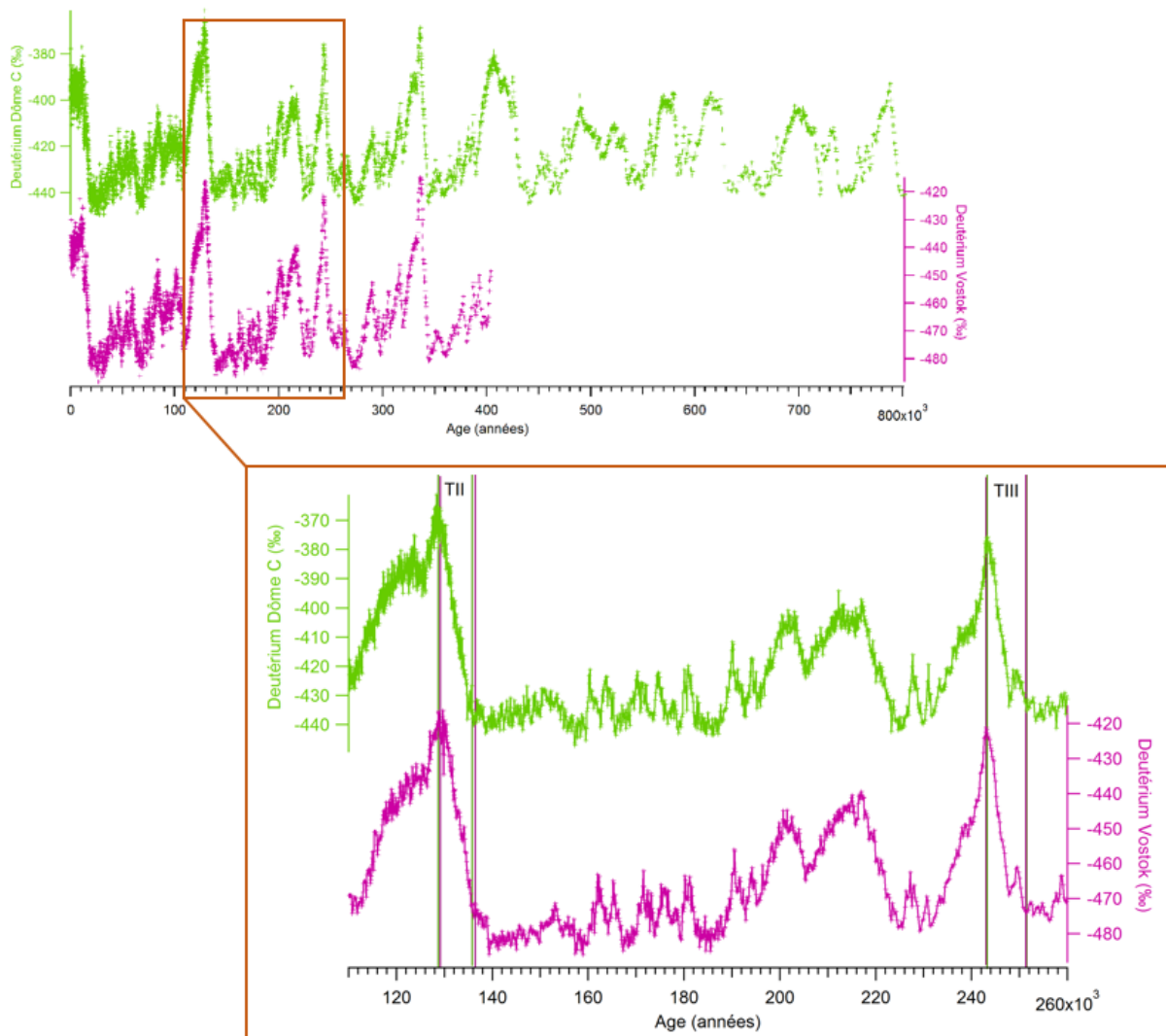


FIGURE 4.10 – Données d'isotopes de l'eau des carottes de Dôme C et Vostok avec les datations AICC 2012 (Bazin et al. [2013]) et zoom sur les T2 et T3. Les barres verticales représentent les débuts et fins des Terminaisons pour deux sites, en vert pour la carotte de Dôme C et en violet pour la carotte de Vostok.

Nous comparons maintenant la synchronisation des variations des isotopes de l'eau avec celles

des isotopes de l'air. Pour la Terminaison 2 représentée sur la Figure 4.11, nous pouvons voir qu'il y a de légères différences de timing entre les isotopes de l'eau et les isotopes de l'air pour les deux sites, cependant toutes ces différences sont dans les erreurs de résolution et de datation des carottes de glace, et nous ne les discuterons pas par la suite.

En ce qui concerne la T3, elle débute autour de 251.5 ka sur le profil de δD pour les deux sites (avec 500 ans d'écart); en revanche, l'augmentation du $\delta^{15}N$ associé à la T3 commence à environ 257 ka à Dôme C sur le profil de $\delta^{15}N$ et à environ 254 ka sur le profil de $\delta^{40}Ar$ pour la carotte de Vostok. Il y a donc une avancée marquée du signal $\delta^{15}N$ à Dôme C sur le signal de δD sur la T3 qui n'est pas visible ni sur la T2, ni sur la T3 à Vostok (mais les données de $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ sont trop peu nombreuses pour conclure sur cette comparaison à Vostok). Les fins de terminaisons sont quant à elles synchrones aux incertitudes près entre les sites et les isotopes étudiés. La Table 4.5 propose un récapitulatif des débuts et fins des terminaisons pour les deux sites étudiés d'après les isotopes de l'eau et les isotopes de l'air.

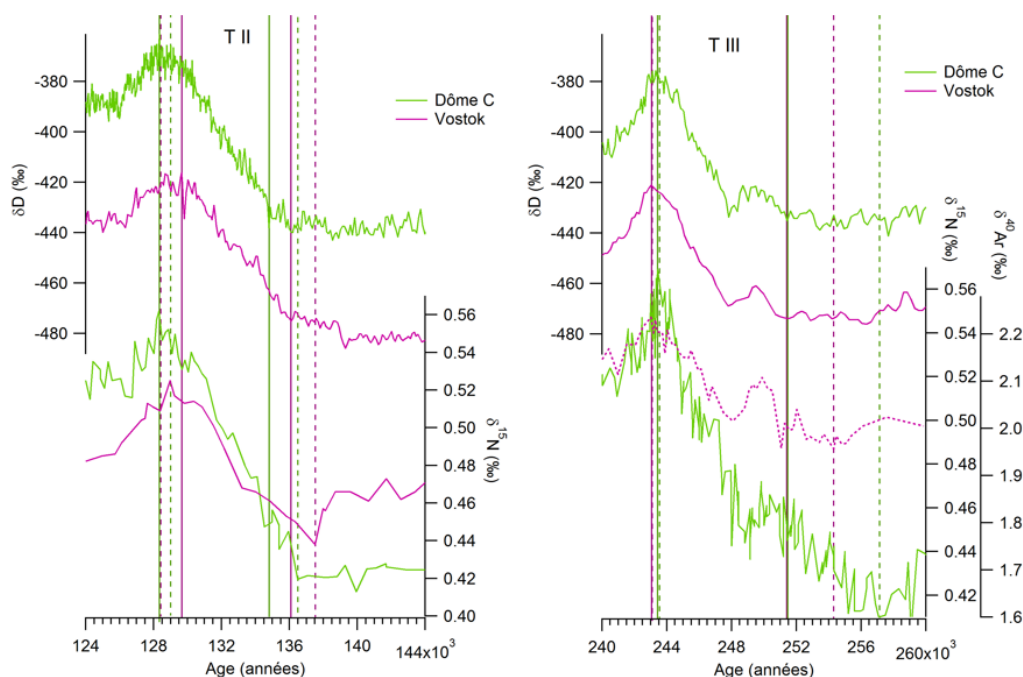


FIGURE 4.11 – Comparaison des débuts et fins des Terminaisons 2 et 3 pour les isotopes de l'air et de l'eau des carottes de Dôme C et Vostok. Les traits pleins marquent les débuts et fins des terminaisons pour les isotopes de l'eau, tandis que les traits en pointillés marquent ceux des isotopes de l'air. La couleur verte représente Dôme C alors que la couleur violette représente Vostok.

L'écart d'environ 5000 ans observé entre l'augmentation du signal de δD et l'augmentation du

	Début T2 (en ka)		Fin T2 (en ka)		Début T3 (en ka)		Fin T3 (en ka)	
	δD	$\delta^{15}N$	δD	$\delta^{15}N$	δD	$\delta^{15}N/\delta^{40}Ar$	δD	$\delta^{15}N/\delta^{40}Ar$
Dôme C	134.8	136.5	128.3	128.3	251.5	257.2	243.4	243.5
Vostok	136.1	137.5	129.6	129	251.4	254.3	243.1	243.1

TABLE 4.5 – Tableau récapitulatif des débuts et fins des T2 et T3 pour les isotopes de l’eau et de l’air des carottes de Dôme C et Vostok.

signal de $\delta^{15}N$ pour la T3 de la carotte de Dôme C semble trop important pour être dû à des erreurs de datation : nous possédons des points de calage stratigraphiques sur cette période ce qui exclut une erreur de datation. La Figure 4.11 met donc en lumière un évènement, enregistré par les isotopes de l’air, qui indique un démarrage de la déglaciation plus tôt que celui enregistré dans les isotopes de l’eau. Dans la suite, nous essaierons d’expliquer pourquoi le $\delta^{15}N$ augmente avant le δD lors de la T3 à Dôme C.

Les principaux paramètres climatiques identifiés pouvant avoir un impact significatif sur le $\delta^{15}N$ et le $\delta^{40}Ar$ sont la température, le taux d’accumulation et les concentrations en poussières. Nous allons donc tester plusieurs hypothèses pour essayer de comprendre d’où viennent ces différences de timing et d’amplitude entre les deux sites et les deux terminaisons : (1) nous étudierons l’influence de la température à la fois sur le fractionnement thermique et sur le fractionnement gravitationnel, (2) nous regarderons l’effet de l’accumulation et (3) nous analyserons l’impact possible des poussières sur la densification et donc les isotopes de l’air. Pour chaque hypothèse nous utiliserons également les simulations réalisées avec la nouvelle version du modèle de densification du LGGE (Bréant et al. [2017]) pour valider nos interprétations.

4.3.2 Effets de la température sur le $\delta^{15}N$ et le $\delta^{40}Ar$ piégés dans la glace

La température peut jouer de deux façons sur le $\delta^{15}N$ et le $\delta^{40}Ar$: (1) via le fractionnement thermique dans le névé, (2) via l’accélération de la densification à haute température, qui diminue la profondeur de névé et donc le $\delta^{15}N$ gravitationnel. Nous allons donc quantifier séparément ces deux effets de la température sur la densification de la neige dans les deux paragraphes qui suivent.

Dans le cadre de cette étude, nous avons reconstruit les températures passées pour la carotte de Dôme C. Pour ce faire nous avons suivi la démarche présentée dans la Section 1.2.3 du Chapitre 1. En utilisant les équations (1.17) et (1.18) nous avons pu résoudre l'équation suivante (Stenni et al. [2010]) :

$$\Delta T_{site} = 0.16 \times \Delta \delta D_{corr} + 0.44 \times d - excess_{corr} \quad (4.1)$$

avec ΔT_{site} qui correspond à la différence de température par rapport au présent (données non publiées). Ainsi nous avons pu calculer les températures passées pour les 800000 dernières années avec une résolution de 1.65 m. Pour la carotte de Vostok, les calculs avaient déjà été réalisés par Vimeux et al. [2002], la résolution est de 5 m, nous avons juste changé l'échelle d'âge utilisée, en passant de GT4 à AICC 2012 (Bazin et al. [2013]; Veres et al. [2013]).

4.3.2.1 Effet du gradient thermique

Dans un premier temps, nous nous intéressons au fractionnement thermique qui peut avoir lieu dans les premiers 100 mètres de la colonne de neige (tout le névé). En effet, si un gradient de température est présent au sein du névé, il pourrait expliquer un changement $\delta^{15}N$ qui n'est pas relié à un changement de profondeur du névé. En période glaciaire, à cause d'une advection très faible, un gradient de température est attendu dans le névé à Vostok avec des températures plus faibles en surface (Goujon et al., 2003). Pendant la déglaciation, l'augmentation de l'accumulation (augmente l'advection de température) diminue le gradient thermique dans le névé. Ainsi on s'attend à une diminution du gradient thermique dans le névé et à une diminution en valeur absolue du $\delta^{15}N_{excess}$. Comme pour nous le $\delta^{15}N_{excess}$ est négatif, il augmente en tendant vers 0. D'autre part, la diminution du gradient thermique pendant la déglaciation doit entraîner une augmentation du $\delta^{15}N$ par effet de fractionnement thermique. Ce signal pourrait correspondre à une partie de l'augmentation de $\delta^{15}N$ enregistrée lors des déglaciations, l'autre partie provenant du fractionnement gravitationnel. Pour quantifier l'effet du fractionnement thermique d'une carotte de glace, ici le $\delta^{15}N_{excess}$ il faut que l'azote et l'argon aient été mesurés sur cette même carotte. Dans notre cas cette combinaison a uniquement été réalisé pour la T2 de la carotte de Vostok (Figure 4.12, données de N. Caillon et K. Kawamura). Nous avons donc pu calculer le

$\delta^{15}N_{excess}$ à l'aide de l'équation suivante (cf Chapitre 1) :

$$\delta^{15}N_{excess} = \delta^{15}N - \frac{\delta^{40}Ar}{4} \quad (4.2)$$

Il est important de rappeler que le $\delta^{15}N_{excess}$ est proportionnel au gradient de température dans le névé. Les résultats sont représentés dans la Figure 4.12, la courbe rose en pointillée représente le $\delta^{15}N_{excess}$. L'incertitude sur le $\delta^{15}N_{excess}$ dépend des incertitudes sur les mesures de $\delta^{15}N$ (0.005‰) et $\delta^{40}Ar$ (0.014‰), elle est ici de 0.006 ‰. Nous remarquons une légère diminution du $\delta^{15}N_{excess}$ pendant la T2, au moment où le $\delta^{15}N$ augmente, précédée d'une augmentation vers 140 ka d'environ 0.015 ‰ ce qui correspond à une partie non négligeable de l'incertitude sur le $\delta^{15}N_{excess}$. Sur la Figure 4.12 sont également présentées les simulations du $\delta^{15}N_{excess}$ effectuées avec la nouvelle version du modèle de densification du LGGE pour les sites de Dôme C et Vostok, également pour la T2. Nous remarquons que pour Vostok le $\delta^{15}N_{excess}$ simulé n'est pas en accord avec les données. La simulation du $\delta^{15}N_{excess}$ de Vostok augmente pendant la T2, tandis que le $\delta^{15}N_{excess}$ mesuré augmente au début de la T2 pour ensuite diminuer. Cela veut dire que le modèle simule un effet thermique de 0.018 ‰ pendant la T2 qui explique l'augmentation du $\delta^{15}N$ et le signal de $\delta^{15}N_{excess}$, mais que celui-ci n'est pas visible sur les mesures de $\delta^{15}N_{excess}$. Le $\delta^{15}N_{excess}$ simulé pour le site de Dôme C montre également un effet thermique pendant la T2, malheureusement nous ne pouvons pas le comparer aux mesures. Les deux profils de $\delta^{15}N_{excess}$ simulé pour les deux sites sont relativement similaires, par conséquent cet effet de fractionnement thermique n'explique pas le fait que l'amplitude du signal de $\delta^{15}N$ soit plus grande à Dôme C qu'à Vostok pendant la T2 (différence de 0.054 ‰).

Pour conclure, l'effet du fractionnement thermique n'est pas observé dans les mesures réalisées sur la T2 de la carotte de Vostok, bien qu'il soit modélisé sur le $\delta^{15}N_{excess}$ simulé par le modèle pour Vostok pendant la T2. L'amplitude de variation de $\delta^{15}N_{excess}$ dans le modèle comme dans les données est très faible (environ 0.015 ‰) par rapport à l'amplitude des variations de $\delta^{15}N$ à Vostok pour la T2 (environ 0.08 ‰), c'est pourquoi le fractionnement thermique ne peut expliquer au plus qu'une faible part de l'augmentation de $\delta^{15}N$ pendant les déglaciations. L'effet du fractionnement thermique ne peut donc pas être utilisé pour expliquer les variations de $\delta^{15}N$ observées lors des déglaciations.

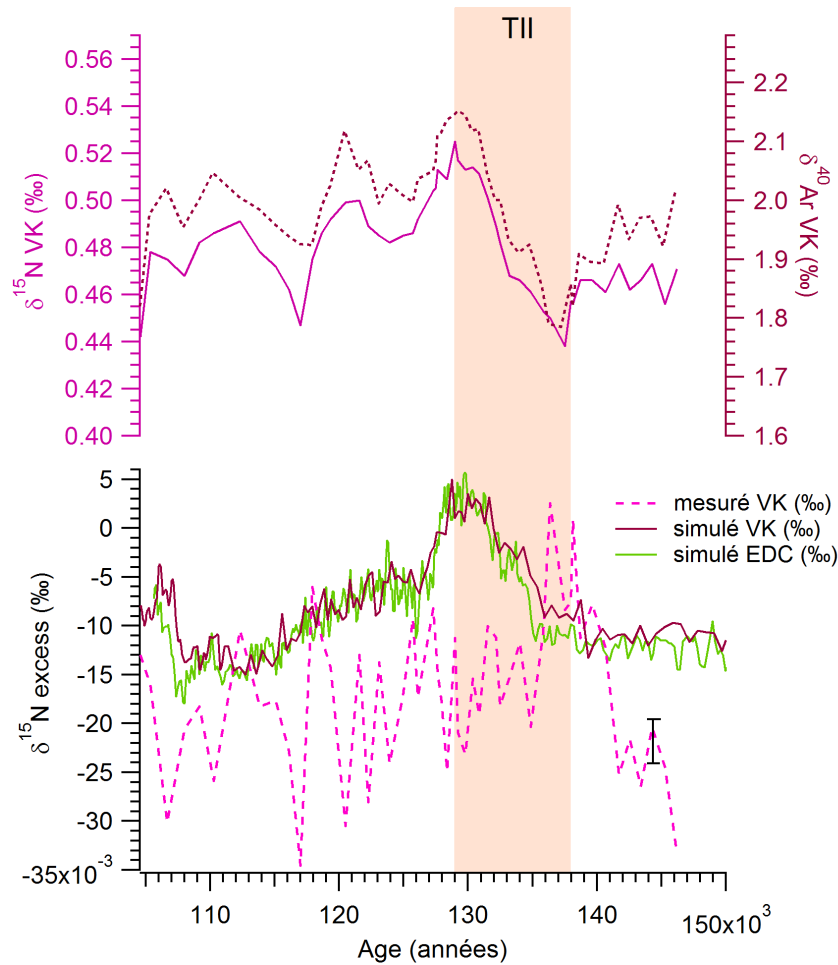


FIGURE 4.12 – "Etude du $\delta^{15}N_{excess}$ de la Terminaison 2 de la carotte de Vostok", sont représentés les profils de $\delta^{15}N$, $\delta^{40}Ar$ et $\delta^{15}N_{excess}$ pour Vostok, ainsi que les profils de $\delta^{15}N_{excess}$ simulé avec la nouvelle version du modèle du LGGE pour le site de Vostok et Dôme C. La barre noire verticale correspond à l'incertitude sur le calcul du $\delta^{15}N_{excess}$ d'après les mesures de $\delta^{15}N$ et de $\delta^{40}Ar$.

4.3.2.2 Effet de la température sur le fractionnement gravitationnel

Dans un deuxième temps, nous allons analyser l'effet des changements de température sur la profondeur du névé. Pour étudier cet effet, nous allons comparer les deux sites, Dôme C et Vostok, qui ont des températures moyennes différentes au cours des terminaisons 2 et 3. Comme nous l'avons expliqué précédemment (Equation 4.1) les températures passées sont reconstruites à partir des isotopes de l'eau de chaque carotte. Ici nous allons d'abord présenter les données de température utilisées pour notre comparaison, puis nous comparerons les isotopes de l'air à ces profils. Nous comparerons les amplitudes des températures au cours des terminaisons à celles du $\delta^{15}N$ pour tester de façon quantitative si les différences relevées sur les isotopes de

l'air peuvent être expliquées par des différences de températures. Nous regarderons également l'impact que peut avoir la température moyenne d'un site sur la densification du névé et donc sur les isotopes de l'air. Pour finir, et pour une approche plus quantitative, nous comparerons les différents profils mesurés et calculés, aux profils de $\delta^{15}N$ simulés en transitoire par la nouvelle version du modèle de densification du LGGE.

a - Les différentes amplitudes de $\delta^{15}N$ lors des déglaciations peuvent-elles être liées à différentes amplitudes de températures ?

La Figure 4.13 représente les reconstructions des températures pour les sites de Dôme C (données non publiées) et Vostok, avec un zoom sur les Terminaisons 2 et 3. La Table 4.6 indique les amplitudes en température des terminaisons pour les deux sites, ainsi que les valeurs maximales et minimales. Le site de Dôme C enregistre des valeurs plus chaudes pour les deux terminaisons. Les amplitudes sont différentes entre les deux terminaisons pour Dôme C (presque 4°C d'écart), elles sont en revanche similaires pour le site de Vostok.

	Vostok	Dôme C
Amplitude T2 (°C)	9.8 (-54.4/-64.2)	12.6 (-49.2/-61.8)
Amplitude T3 (°C)	9.4 (-54.6/-64)	9.0 (-51.8/-60.8)

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des amplitudes en températures des Terminaisons 2 et 3 pour les sites de Dôme C et Vostok

La Figure 4.14 nous montre comment le $\delta^{15}N$ réagit lors d'une déglaciation pour les sites froids, quand l'accumulation et la température augmentent.

En effet, ces deux paramètres ont des effets opposés : pendant une déglaciation, l'accumulation augmente entraînant une augmentation du $\delta^{15}N$ tandis qu'à l'inverse les teneurs en $\delta^{15}N$ diminuent avec l'augmentation des températures. La combinaison de ces deux effets entraîne une augmentation ou une diminution du $\delta^{15}N$ au cours d'une terminaison (cela dépend si la température ou l'accumulation est dominante). Dans le cas des sites froids, comme Dôme C et Vostok, les teneurs en $\delta^{15}N$ augmentent et montrent que c'est l'effet de l'accumulation qui domine. Cependant si l'effet de l'un ou l'autre paramètre est accentué, l'amplitude du changement de $\delta^{15}N$ varie. A Dôme C, le fait que l'amplitude du réchauffement de la T2 soit plus fort

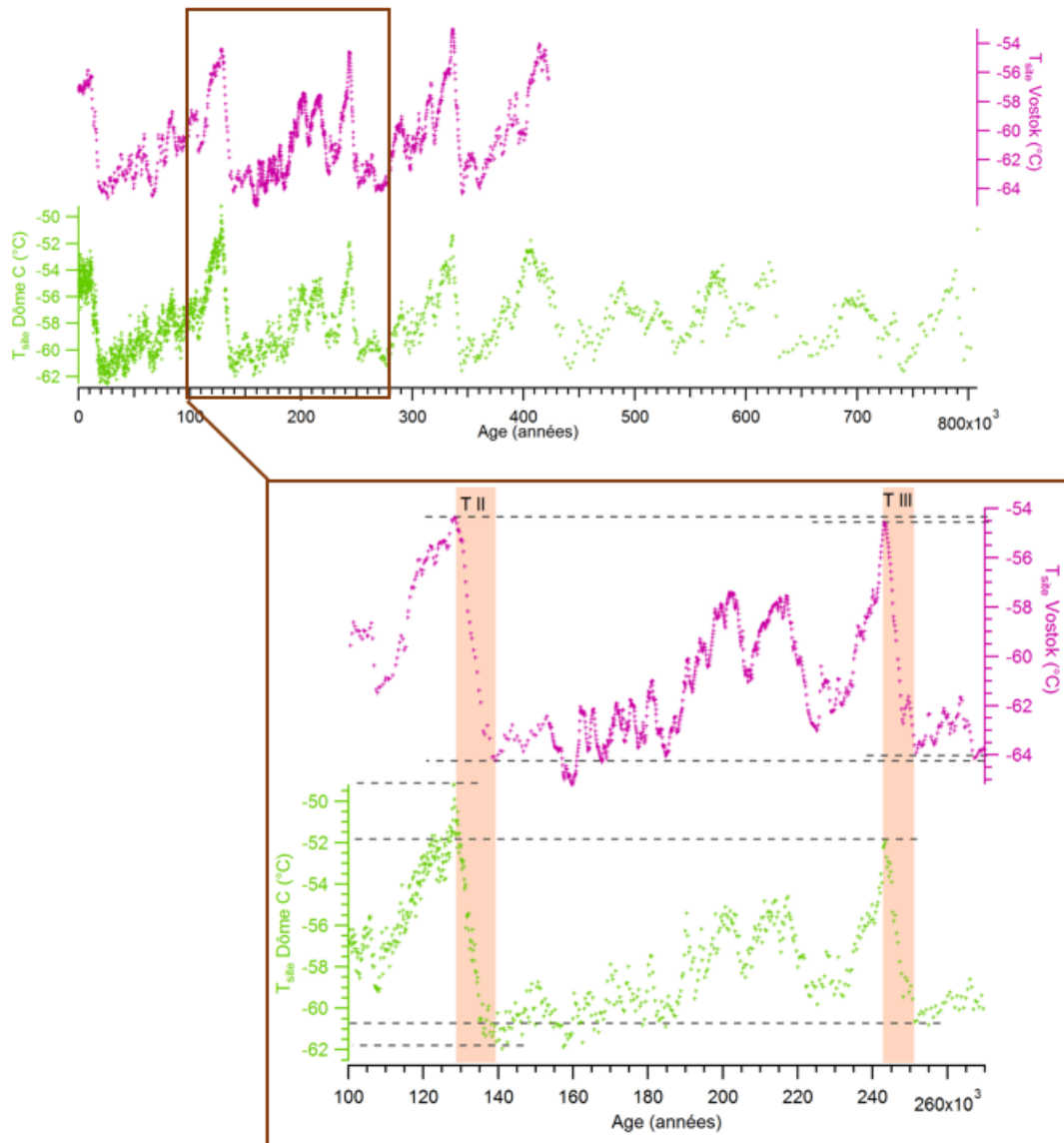
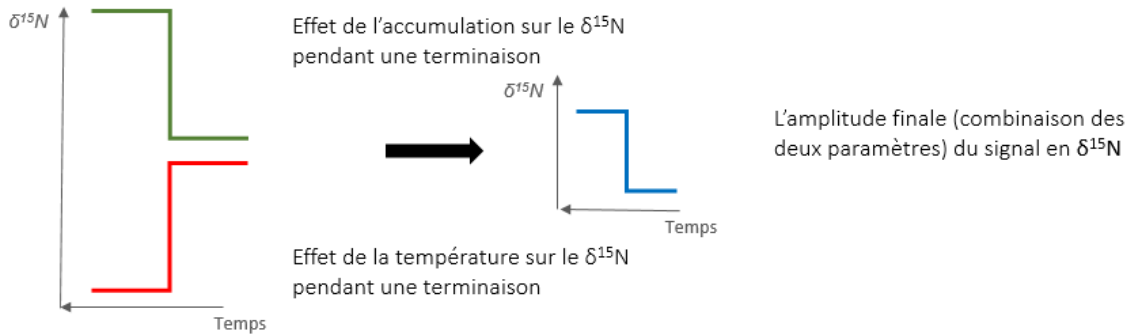


FIGURE 4.13 – Profils des reconstructions des températures pour les carottes de Dôme C et Vostok, avec un zoom pour les Terminaisons 2 et 3. Les cadres oranges correspondent aux durées des terminaisons. Les traits en pointillés gris indiquent les point d’inflexion des températures pendant les Terminaisons 2 et 3.

que pour la T3 doit entraîner une augmentation de $\delta^{15}N$ plus faible sur la T2 par rapport à la T3. C’est ce qui est observé. En revanche, nous avons les mêmes amplitudes de changements de température pour la T3 à Vostok et à Dôme C alors que le changement de $\delta^{15}N$ est significativement plus faible à Vostok (Figure 4.11). Par conséquent, les différentes amplitudes de changement de température sur les déglaciations n’expliquent pas les variations d’amplitudes de $\delta^{15}N$ entre Vostok et Dôme C.

(a) Schéma de l'effet combiné de l'accumulation et de la température sur le $\delta^{15}N$ pendant une déglaciation pour les sites froids



(b) Exemple de l'effet des changements d'amplitude en température sur le $\delta^{15}N$ entre la T2 et la T3 de Dôme C

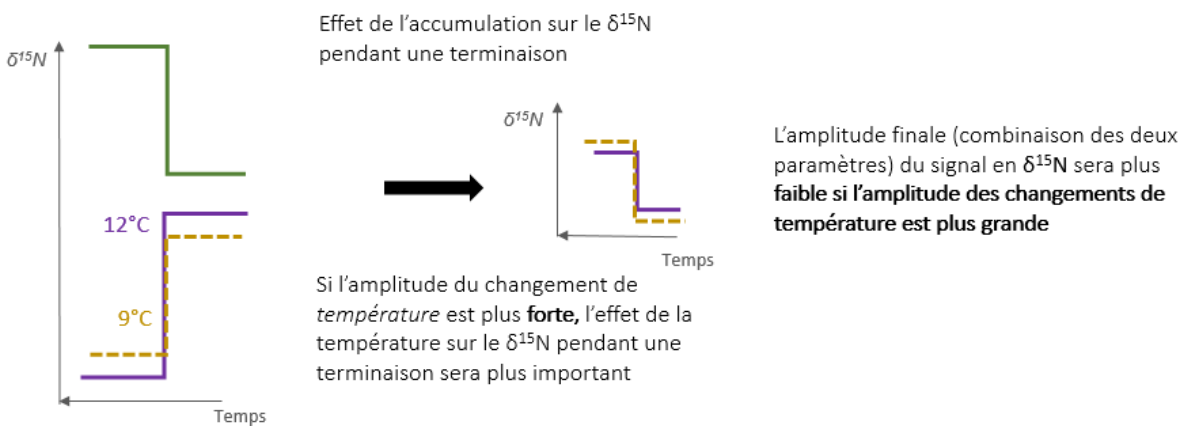


FIGURE 4.14 – Schéma des effets opposés de la température et de l'accumulation pendant une déglaciation sur le $\delta^{15}N$ total pour les sites très froids (a) pendant une déglaciation (b) comparé à l'effet d'un changement de température seul (équivalent à celui entre la T2 et la T3 à Dôme C) sur le $\delta^{15}N$.

b - Influence de la température moyenne sur l'amplitude du changement de $\delta^{15}N$ lors d'une déglaciation

Nous cherchons maintenant à savoir si les températures moyennes d'un site peuvent avoir une incidence sur la densification lors d'une déglaciation. En d'autres termes, avec une augmentation de $9^{\circ}C$ (représentant la différence de température entre une période glaciaire et interglaciaire) est ce que l'effet sur le signal de $\delta^{15}N$ sera le même à $-64^{\circ}C$ (température glaciaire à Dôme C) qu'à $-66^{\circ}C$ (température glaciaire à Vostok) ?

Pour répondre à cette question nous avons utilisé le modèle de densification du LGGE. Nous avons d'abord voulu vérifier l'hypothèse selon laquelle le même changement de température avait un effet plus important sur l'augmentation du $\delta^{15}N$ à plus basse température. Pour cela

nous avons calculé l'épaisseur du névé et le fractionnement gravitationnel à l'équilibre en fonction de la température, pour un taux d'accumulation constant, égal à $2.5 \text{ cm.w.eq.yr}^{-1}$ pour Dôme C et à $2.2 \text{ cm.w.eq.yr}^{-1}$ pour Vostok (Figure 4.15). Le modèle est donc ici utilisé en statique et le $\delta^{15}\text{N}$ tracé correspond uniquement au fractionnement gravitationnel. Nous avons calculé l'écart en $\delta^{15}\text{N}$ entre une période interglaciaire et une période glaciaire pour les deux sites (environ 9°C). Les valeurs simulées en $\delta^{15}\text{N}$ sont plus faibles pour le site de Vostok (0.066 ‰) que pour le site de Dôme C (0.082 ‰), ceci démontre que l'hypothèse proposée est fautive.

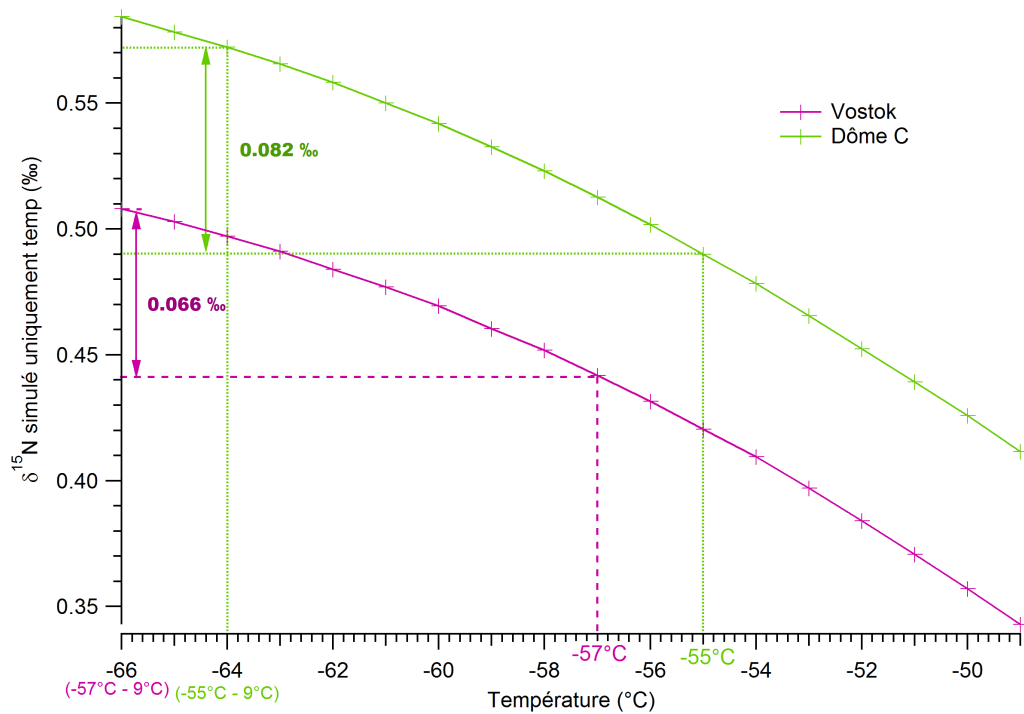


FIGURE 4.15 – Comparaison des teneurs simulées en $\delta^{15}\text{N}$ en fonction de la température obtenues avec la nouvelle version du modèle du LGGE (en statique) pour le site de Vostok et Dôme C en mode température uniquement (l'accumulation reste stable).

c - Effets combinés en régime transitoire

Ensuite, afin d'étudier de façon plus quantitative le rôle de la température sur la densification de la neige polaire, nous avons utilisé les simulations en transitoire effectuées avec la nouvelle version du modèle de densification du LGGE. Nous regardons le comportement du $\delta^{15}\text{N}$ simulé en comparant les simulations classiques (mode 3 énergies et poussières, "nouvelle version") aux **simulations en mode température** (mode 3 énergies également mais uniquement avec l'effet

des variations des températures) avec uniquement le fractionnement gravitationnel ("uniquement temp (grav)", le "grav" signifie qu'on ne trace que le $\delta^{15}N$ gravitationnel de la simulation ce qui est valable pour tous les graphiques de ce chapitre, Figure 4.16). Nous remarquons que les profils des simulations "uniquement temp grav" indiquent une plus forte amplitude de $\delta^{15}N$ pour la T2 que pour la T3, pour les deux sites étudiés. Ceci pourrait expliquer l'augmentation plus forte de $\delta^{15}N$ sur la T3 à Dôme C par rapport à la T2. En revanche la différence d'amplitude du signal de $\delta^{15}N$ simulé relevée pour la T2 et la T3 de Vostok ne s'explique pas par les amplitudes des ΔT_{site} entre les deux terminaisons puisqu'elles sont proches (9.8°C et 9.4°C). Cette différence d'amplitude du signal de $\delta^{15}N$ simulé en réponse aux changements de température, pourrait être due aux durées des maximums de température de chaque terminaison. En effet, le pic de maximum de température de la T2 à Vostok dure plus longtemps que le pic de maximum de température de la T3.

Pour conclure, grâce à la comparaison des reconstructions des températures avec les mesures en $\delta^{15}N$ et les simulations de $\delta^{15}N$ avec le modèle de densification, nous pouvons dire que la température joue un rôle mineur sur les différences d'amplitudes en $\delta^{15}N$ observées entre les deux sites étudiés.

Premièrement, le fractionnement thermique joue un rôle mineur, de l'ordre de 0.018 ‰ dans le modèle, mais les données existante (T2 à Vostok) n'indiquent qu'un faible changement de $\delta^{15}N_{excess}$ avant la T3, de l'ordre de 0.015 ‰ qui correspond à l'incertitude sur nos mesures.

Deuxièmement, les différences d'amplitudes de $\delta^{15}N$ entre la T2 et la T3 à Dôme C contribuent à un signal de 0.044 ‰, qui contribue à la différence de 0.02 ‰ observée dans les données.

Troisièmement, la température moyenne joue très peu sur l'amplitude du changement de $\delta^{15}N$ et ne peut être invoquée pour expliquer les changements observés entre Dôme C et Vostok pour la T3.

Nous avons besoin d'étudier d'autres paramètres pouvant expliquer les différences observées entre les deux sites pour les deux terminaisons, nous allons donc maintenant nous pencher sur l'impact du taux d'accumulation.



FIGURE 4.16 – Comparaison des reconstructions des températures, des isotopes de l’air et des simulations des isotopes de l’air réalisées par le modèle du LGGE pour les Terminaisons 2 et 3 entre les sites de Dôme C et Vostok. Les cadres verts correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3 pour Dôme C, les cadres violets correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3 pour Vostok.

4.3.3 Les variations du taux d’accumulation peuvent-ils expliquer la différence d’amplitude entre les sites de Dôme C et Vostok ?

L’autre paramètre climatique important à prendre en compte, pour comprendre et étudier la transformation de la neige en glace, est le taux d’accumulation. En effet, si l’accumulation est importante les couches de névé s’enfoncent plus rapidement et ont donc moins de temps pour se densifier dans chaque gamme de profondeurs, par conséquent le névé a une épaisseur plus grande. Nous cherchons donc à savoir si les niveaux des taux d’accumulation passés montrent des différences entre les sites et les terminaisons étudiés qui pourraient expliquer les différences observées sur les isotopes de l’air pour ces mêmes sites et périodes de temps. Nous utiliserons plusieurs jeux de données pour la reconstruction des taux d’accumulation passés mais également

deux simulations de profils en $\delta^{15}N$ effectuées avec le modèle de densification du LGGE afin d'étayer notre étude.

4.3.3.1 Reconstruction du taux d'accumulation

Nous avons comparé les reconstructions des taux d'accumulation passés provenant d'AICC 2012 (noté Vk ou EDC AICC 2012 par la suite) aux reconstructions EDC3 pour Dôme C (noté EDC Isotopes par la suite; [Parrenin et al. \[2007a\]](#)) et GT4 pour Vostok (noté Vk Isotopes par la suite; [Petit et al. \[1999\]](#)). Les reconstructions EDC3 et GT4 ont été réalisées à partir des isotopes de l'eau uniquement, comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 1. L'équation utilise la relation accumulation/isotopes suivante :

$$A = A_0 \times e^{(\beta \Delta \delta D)} \quad (4.3)$$

où A_0 est une estimation du taux d'accumulation actuel et β un paramètre ajustable qui est optimisé pendant la construction de la chronologie avec un modèle d'écoulement de la glace utilisant des contraintes stratigraphiques ([Parrenin et al. \[2007a\]](#)). Nous avons converti les profondeurs en âges à l'aide de la chronologie AICC 2012 pour pouvoir plus facilement comparer les reconstructions.

La Figure 4.17 représente les profils de $\delta^{15}N$ et de $\delta^{40}Ar$ ainsi que les deux types de reconstructions d'accumulation pour les Terminaisons 2 et 3 de chaque site. En analysant les deux types de reconstructions, nous remarquons qu'elles ne sont pas tout à fait similaires, surtout pendant les terminaisons (Table 4.7).

Premièrement, les reconstructions des taux d'accumulation AICC 2012 montrent le même écart d'amplitude entre Dôme C et Vostok entre T2 et T3, avec respectivement $0.8 \text{ cm.i.e.yr}^{-1}$ pour la T2 et $0.85 \text{ cm.i.e.yr}^{-1}$ pour la T3. En revanche, les reconstructions des taux d'accumulation effectuées uniquement à partir des isotopes de l'eau montrent des résultats plus hétérogènes : on relève un écart d'amplitude entre les deux sites pour la T2 de $1.15 \text{ cm.i.e.yr}^{-1}$, tandis que pour la T3 l'écart d'amplitude entre les deux sites est de $0.45 \text{ cm.i.e.yr}^{-1}$ seulement.

		Vostok	Dôme C	Ecart d'amplitude EDC-VK
Amplitude T2 (<i>cm.i.e.yr⁻¹</i>)	Isotopes	1.95 (1.35 à 3.3)	3.1 (1.35 à 4.45)	<i>1.15</i>
	AICC 2012	2.4 (1.35 à 3.75)	3.2 (1.15 à 4.35)	<i>0.8</i>
	Ecart amplitude Isotopes/AICC 2012	<i>0.45</i>	<i>0.1</i>	<i>0.35</i>
Amplitude T3 (<i>cm.i.e.yr⁻¹</i>)	Isotopes	1.75 (1.55 à 3.3)	2.2 (1.55 à 3.75)	<i>0.45</i>
	AICC 2012	1.5 (1.55 à 3.05)	2.35 (1.4 à 3.75)	<i>0.85</i>
	Ecart amplitude Isotopes/AICC 2012	<i>0.25</i>	<i>0.15</i>	<i>0.40</i>

TABLE 4.7 – Tableau récapitulatif des amplitudes et écarts d'amplitudes des reconstructions d'accumulation des Terminaisons 2 et 3 pour les sites de Dôme C et Vostok avec les reconstructions à partir des isotopes uniquement et celles d'AICC 2012. L'accumulation est exprimée en centimètres équivalent glace (i.e = ice equivalent) par an.

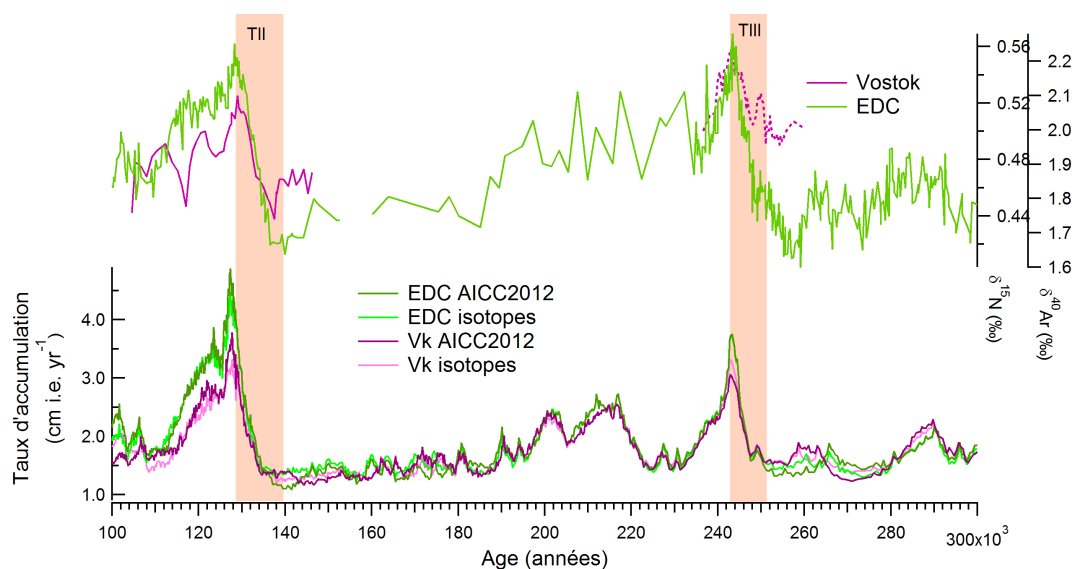


FIGURE 4.17 – Comparaison des différentes reconstructions des taux d'accumulation (en cm équivalent glace par an) et des profils des isotopes de l'air pour les Terminaisons 2 et 3 à Dôme C et Vostok

4.3.3.2 Influence du changement du taux d'accumulation sur le $\delta^{15}N$

Afin de quantifier l'effet de ces différences d'amplitude entre les sites et entre les terminaisons sur le signal de $\delta^{15}N$ nous avons utilisé le modèle de densification du LGGE (Chapitre 2). Nous avons simulé le $\delta^{15}N$ pour ces périodes **uniquement en mode accumulation** (c'est à dire que la

température est stable au cours du temps, -60°C pour Dôme C et -62.6°C pour Vostok) comparé aux simulations "nouvelle version" pour visualiser le signal de la différence d'amplitude du signal de $\delta^{15}\text{N}$ simulé lié aux changements d'accumulation. Nous présentons sur la Figure 4.18 le $\delta^{15}\text{N}$ pour différentes valeurs d'accumulation en régime stationnaire. Cette figure nous permet de calculer l'impact de la différence d'accumulation sur le signal de $\delta^{15}\text{N}$ simulé, par exemple entre la T2 et la T3 à Vostok il correspond à 0.043‰ tandis qu'à Dôme C il est de 0.042‰ . Nous pouvons également calculer l'influence des différences de taux d'accumulation pour chaque terminaison entre les deux sites. Pour la T2 nous avons calculé que la différence d'accumulation entre Dôme C et Vostok représente 0.038‰ sur le signal de $\delta^{15}\text{N}$ simulé, pour la T3 l'impact sur le signal de $\delta^{15}\text{N}$ simulé est de 0.03‰ . Les variations de l'amplitude de $\delta^{15}\text{N}$ dues au changement d'accumulation sont synthétisées dans le Table 4.8.

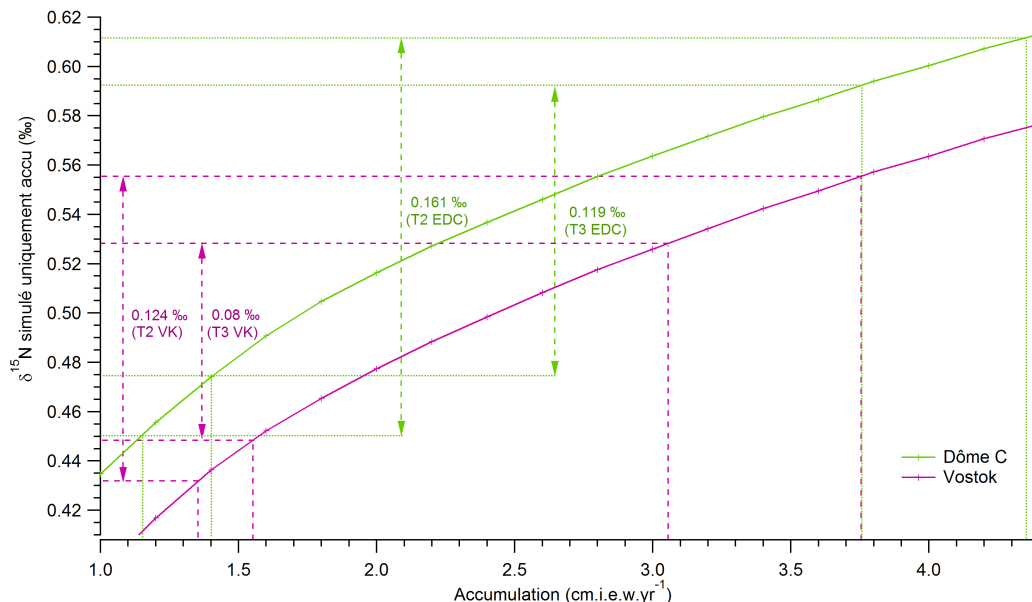


FIGURE 4.18 – Comparaison des teneurs simulées en $\delta^{15}\text{N}$ en fonction de l'accumulation obtenues à partir de simulation de la nouvelle version du modèle du LGGE en mode accumulation uniquement pour les sites de Vostok (violet) et Dôme C (vert). Les flèches vertes représentent les amplitudes de la T2 et la T3 à Dôme C en $\delta^{15}\text{N}$ simulé, les valeurs de ces amplitudes sont indiquées en vert. Les flèches violettes représentent les amplitudes de la T2 et la T3 à Vostok en $\delta^{15}\text{N}$ simulé, les valeurs de ces amplitudes sont indiquées en violet.

Par conséquent, la différence d'amplitude sur le changement de $\delta^{15}\text{N}$ lors de la T3 entre Vostok et Dôme C peut s'expliquer par les différents forçages en taux d'accumulation quand on prend l'accumulation tirée d'AICC 2012. Nous avons également simulé les profils complets de $\delta^{15}\text{N}$

$\Delta\delta^{15}N_{grav}$ signal	Dôme C	Vostok	Dôme C - Vostok
T2	0.161 ‰	0.124 ‰	0.037 ‰ (0.054 ‰)
T3	0.119 ‰	0.080 ‰	0.029 ‰ (0.09 ‰)
T2-T3	0.042 ‰ (0.02 ‰)	0.044 ‰ (0.016 ‰)	

TABLE 4.8 – Tableau récapitulatif des variations de l’amplitude de $\delta^{15}N$ dues au changement d’accumulation pour les T2 et T3 entre Dôme C et Vostok. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux différences d’amplitudes relevées pour les données de $\delta^{15}N$.

(gravitationnel) uniquement en fonction de l’accumulation mais cette fois-ci en régime transitoire (Figure 4.19).

Nous remarquons que pour les deux sites et les deux terminaisons étudiées, les simulations en mode "uniquement accu" sont proches des simulations nouvelle version. Ceci est dû au fait que dans la nouvelle version du modèle nous avons fortement réduit la dépendance de la densification à la température induisant un effet de l’accumulation plus important sur les simulations en $\delta^{15}N$. Par ailleurs, les amplitudes des simulations "uniquement accu" sont plus faibles pour le site de Vostok que pour le site de Dôme C pour les deux terminaisons, ce qui est en accord avec ce que nous observons pour les mesures en $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$. Par conséquent le modèle semble bien reproduire l’influence des différences d’amplitude des taux d’accumulation entre les deux sites et les deux terminaisons sur le signal de $\delta^{15}N$ simulé.

En conclusion, les variations du taux d’accumulation au cours du temps pour les deux sites étudiés (reconstructions AICC 2012, car EDC3 et GT4 ne marchent pas et semblent moins fiables) peuvent expliquer la majeure partie des différences observées sur l’amplitude du changement de $\delta^{15}N$ lors des terminaisons :

- le taux d’accumulation est plus élevé pendant la T2 d’environ 0.9 cm.i.e.yr pour les deux sites ce qui se traduit par une amplitude plus grande de l’augmentation en $\delta^{15}N$ via l’influence de l’accumulation sur la densification, ce qui est observé dans les données mesurées.
- le changement d’accumulation est plus fort à Dôme C pour les deux terminaisons, ce qui entraîne une augmentation de $\delta^{15}N$ plus grande à Dôme C à la fois dans le modèle avec effet d’accumulation seul et dans les données.
- l’influence de l’accumulation semble bien avoir un effet dominant sur l’amplitude du changement de $\delta^{15}N$ lors des déglaciations à Dôme C et Vostok.



FIGURE 4.19 – Comparaison des reconstructions des taux d’accumulation, des isotopes de l’air et des simulations des isotopes de l’air réalisées par le modèle du LGGE pour les Terminaisons 2 et 3 entre les sites de Dôme C et Vostok. Les cadres verts correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3 pour Dôme C, les cadres violets correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3 pour Vostok d’après les isotopes de l’eau.

4.3.4 Les impuretés ont-elles un impact sur le fractionnement gravitationnel pendant la densification du névé ?

Depuis quelques années les impuretés piégées dans les glaces sont au cœur des discussions sur la mécanique de la densification du névé. La principale question étant : quel est l’impact des impuretés sur la densification du névé ?

Plusieurs chercheurs ont mis en avant l’effet des impuretés sur la structure des grains, notamment le fait qu’elles permettent aux grains de se déformer plus vite et ainsi d’accélérer la densification de la neige (Alley [1987] ; Fujita et al. [2014]). Néanmoins les mécanismes par lesquels les impuretés influent sur la déformation sont encore mal contraints. En effet, les poussières

n'ont pas toujours le même impact sur la densification selon que les particules soient dissoutes ou non (Alley [1987]; Fujita et al. [2016]). Dans le Chapitre 2, nous avons montré que l'influence des impuretés, comme paramétrée par Freitag et al. [2013], permettait de réconcilier partiellement les $\delta^{15}N$ modélisés et mesurés en Antarctique de l'Est lors de la T1. Cependant le fait que l'accumulation, la température et les poussières changent en même temps à cette période nous empêche de séparer les différents effets. Nous allons ici essayer de comprendre l'incidence qu'elles ont sur les isotopes de l'air, en comparant leurs variations au cours de la T2 et T3 pour les sites de Dôme C et Vostok.

Pour cela, nous utilisons les concentrations en calcium issues des analyses chimiques des carottes de glace comme marqueur des variations passées des quantités d'impuretés dans la glace comme suggéré par Freitag et al. [2013]. Les concentrations en calcium utilisées pour le site de Dôme C ont été publiées par Lambert et al. [2012]. Elles couvrent 800 ka et ont une résolution de 1 cm. Cette très haute résolution a été possible grâce à l'analyse en flux continu des carottes de glace (CFA). Elles ont été réalisées à l'institut de Physique du Climat et de l'Environnement de l'Université de Berne (Suisse). Pour la carotte de Vostok les données utilisées couvrent 400 ka avec une résolution de 2 à 20 m. Actuellement, il n'existe pas de mesures continues à haute résolution en calcium pour la carotte de Vostok. Nous avons donc utilisé les mesures de poussières publiées par Petit et al. [1999], réalisées au LGGE (actuellement IGE), que nous avons converties en calcium en utilisant une règle de trois car les concentrations en calcium sont proportionnelles aux concentrations en poussières (Lambert et al. [2012]). Ensuite, nous avons interpolé les données pour avoir une résolution de 2 m. Les deux jeux de données (Dôme C et Vostok) ont été datés à partir de l'échelle d'âge AICC 2012 (Bazin et al. [2013]).

La Figure 4.20 montre les deux profils de concentration en calcium pour les deux sites étudiés avec un zoom sur les T2 et T3. Nous observons deux différences majeures entre les deux terminaisons. La première est que le pic de calcium pour la T2 est enregistré juste avant le début de la T2 (synchrone avec le maximum glaciaire du MIS 6), tandis que pour la T3 le pic majeur de calcium se produit 15 ka avant le début de la terminaison. La deuxième différence correspond à la durée du pic de calcium pour chaque terminaison. Pour la T2, la période associée à de fortes concentrations en calcium s'étend de 190 ka à 135 ka couvrant une période de 45 ka. Pour la

T3, l'épisode de fortes concentrations ne dure que 15 ka (de 280 à 265 ka). En revanche, il n'y a pas de grosses différences entre les profils des concentrations en calcium pour les deux sites étudiés. La seule différence notable concerne la valeur moyenne maximale enregistrée pour la T3, elle est d'environ 70 ng/g pour Dôme C et d'environ 45 ng/g pour Vostok.

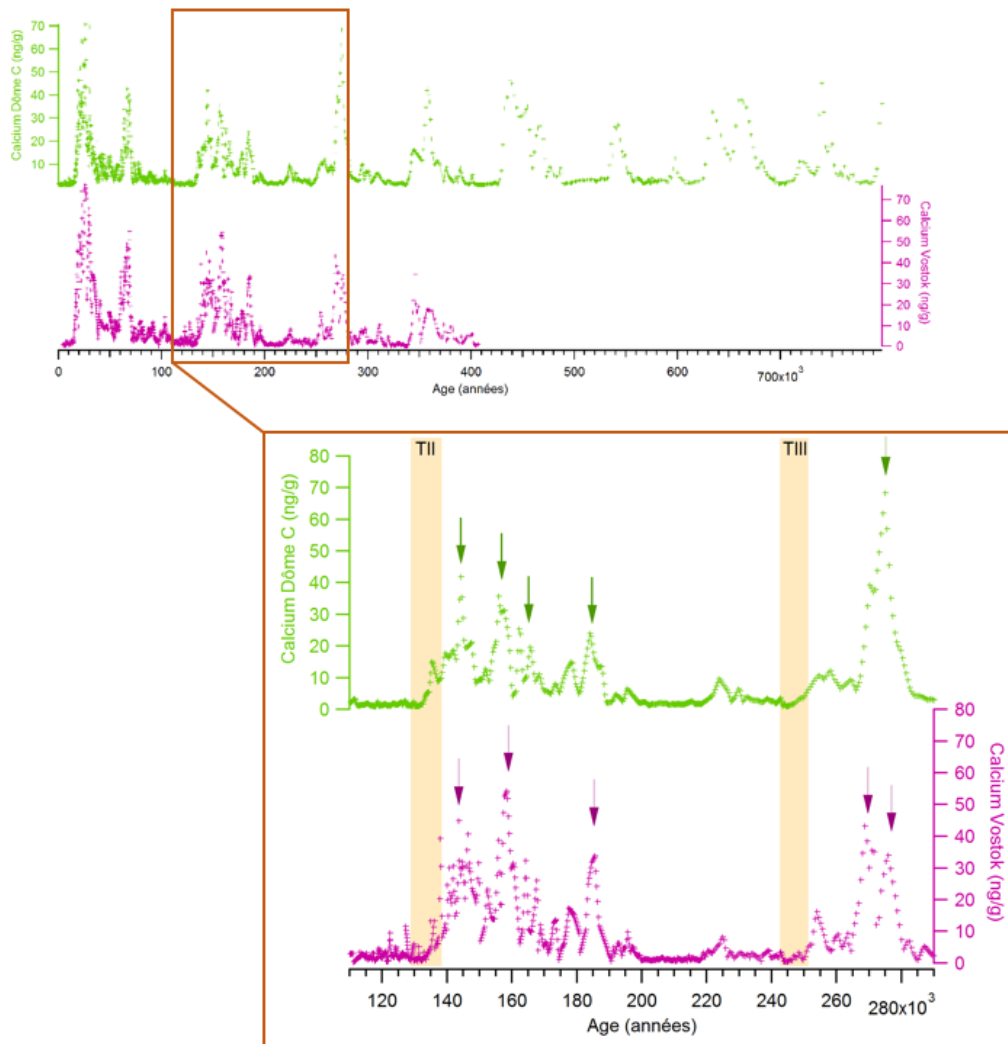


FIGURE 4.20 – Profils des concentrations en calcium pour les sites de Dôme C et Vostok avec un zoom sur les T2 et T3. Les cadres oranges représentent les périodes couvrant les T2 et T3 d'après les isotopes de l'eau. Les flèches indiquent les pics importants de concentration en calcium pour les deux sites.

La Figure 4.21 représente les données en deutérium, en $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ et les concentrations en calcium pour les carottes de Dôme C et Vostok; elle couvre les terminaisons 2 et 3. Comme nous l'avons vu sur la Figure 4.20 la diminution des concentrations en calcium se produit bien avant l'augmentation des isotopes de l'eau et de l'air pour la T3, pour les deux sites. Cette

particularité de la T3 nous permet d'observer s'il y a ou non un effet direct des impuretés sur les teneurs en $\delta^{15}N$. En effet, quand le pic de calcium est enregistré juste avant l'augmentation des isotopes de l'eau et de l'air, comme pour la T1 ou la T2, il est difficile de dissocier l'effet des changements de température (les isotopes de l'eau), d'un éventuel effet de la diminution des impuretés sur la densification du névé. Pour la Terminaison 3, la diminution majeure de calcium étant distincte de l'augmentation des températures, nous pouvons voir si elle a une incidence directe sur le $\delta^{15}N$ (en l'absence de changement majeur de température et d'accumulation). Nous regardons donc le profil de $\delta^{15}N$ pour Dôme C entre 265 ka et 280 ka (nous n'avons pas de données pour le site de Vostok sur cette période), période au cours de laquelle les concentrations en calcium augmentent considérablement tandis que les températures restent stables. Le $\delta^{15}N$ de la carotte de Dôme C varie au cours de ces 15 ka, mais montre seulement une petite diminution de $\delta^{15}N$ lors de l'augmentation des impuretés (0.04 ‰ contre une variation de 0.16 ‰ pendant la T3). Cette diminution de 0.04 ‰ peut être attribuée à l'effet des poussières en l'absence de signal en accumulation et température suggéré par le profil de δD . Par conséquent, il est possible qu'une partie de l'augmentation de $\delta^{15}N$ sur la T3 et surtout sur la T2 (plus fort signal en poussières) soit liée à la diminution de la concentration en calcium. Pour la T3, il y a en effet un petit pic de poussière juste au démarrage (entre 251 et 257 ka pour Dôme C et entre 249 et 261 ka pour Vostok).

Pour résumer, les concentrations en calcium pourraient expliquer une partie des différences entre les terminaisons. En effet si les concentrations en poussières sont plus élevées, la densification sera plus rapide, par conséquent la teneur en $\delta^{15}N$ sera plus faible. Pour étayer cette hypothèse et essayer de quantifier le possible effet du calcium sur le signal de $\delta^{15}N$ nous allons utiliser les simulations de la nouvelle version du modèle de densification du LGGE où l'effet des variations du calcium est maintenant pris en compte (Freitag et al. [2013]; Bréant et al. [2017]).

Dans la Figure 4.22 nous présentons les profils de δD et $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ pour les sites de Dôme C (vert) et Vostok (violet), les profils de concentrations en calcium ainsi que deux simulations obtenues grâce au modèle du LGGE. La simulation "nouvelle version" correspond à la simulation avec la dernière version du modèle, incluant l'effet des poussières. La **simulation "uniquement calcium (grav)"**, correspond également à une simulation avec la dernière version

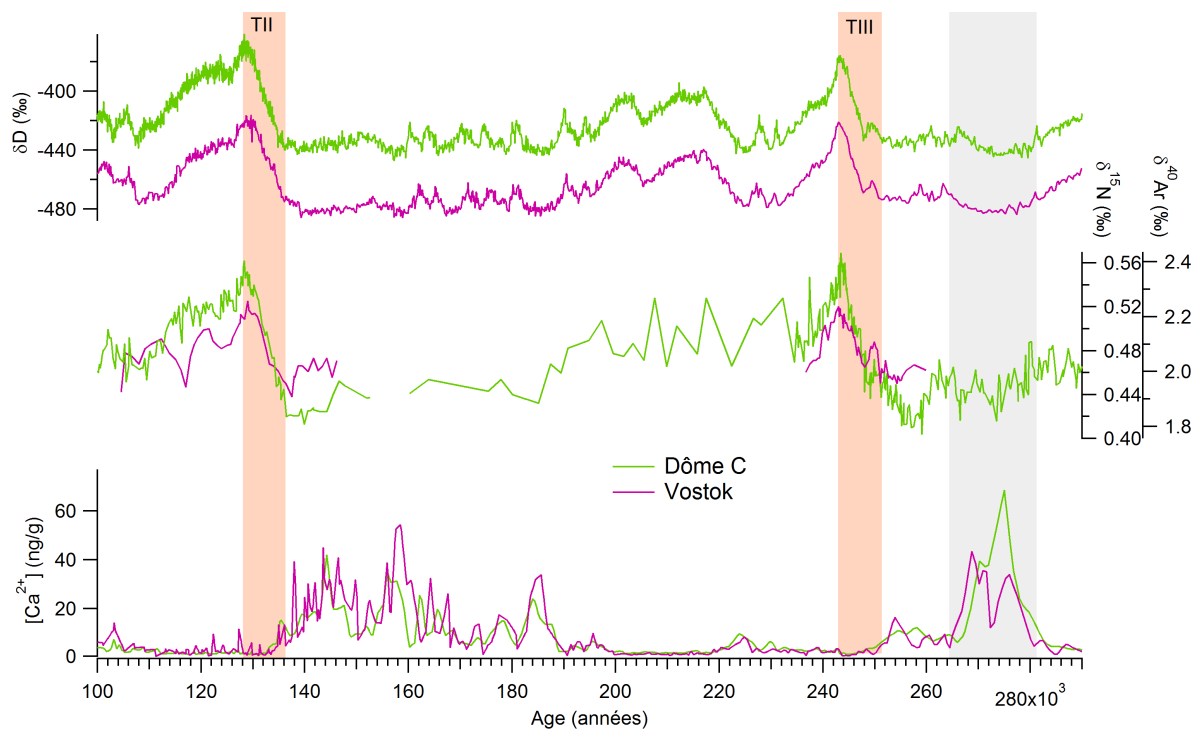


FIGURE 4.21 – Comparaison des isotopes de l’eau, des isotopes de l’air et des concentrations en calcium pour les Terminaisons 2 et 3 entre les sites de Dôme C et Vostok. Les cadres oranges correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3.

du modèle incluant les poussières mais où la température et l’accumulation restent constantes (les valeurs sont les mêmes que celles indiquées aux sections 4.3.2.2 et 4.3.3.2). Cette deuxième simulation a été réalisée dans le but de voir quelles sont les variations de $\delta^{15}N$ imputées aux variations de concentrations en calcium, et donc aux variations du taux de poussière, d’après le modèle de densification.

Nous pouvons voir que pendant les terminaisons 2 et 3 les simulations avec poussières seules montrent des augmentations de $\delta^{15}N$ mais celles-ci sont faibles par rapport au signal mesuré (surtout pour Dôme C). Pour le site de Dôme C, l’augmentation en $\delta^{15}N$ simulé est de 0.024 ‰ pour un signal de 0.14 ‰ pour la T2 et de 0.03 ‰ pour la T3 pour un signal de 0.16 ‰. A Vostok, les variations simulées de $\delta^{15}N$ sont proches de celles de Dôme C : 0.028 ‰ pour la T2 pour un signal de 0.086 ‰ et 0.028 ‰ pour la T3 pour un signal de 0.07 ‰. Les différences de comportement des simulations de $\delta^{15}N$ entre les deux terminaisons pour chaque site pourraient expliquer une partie des différences d’amplitude observées sur les mesures de $\delta^{15}N$ entre les terminaisons pour Dôme C et Vostok. De plus, les simulations montrent une diminution du

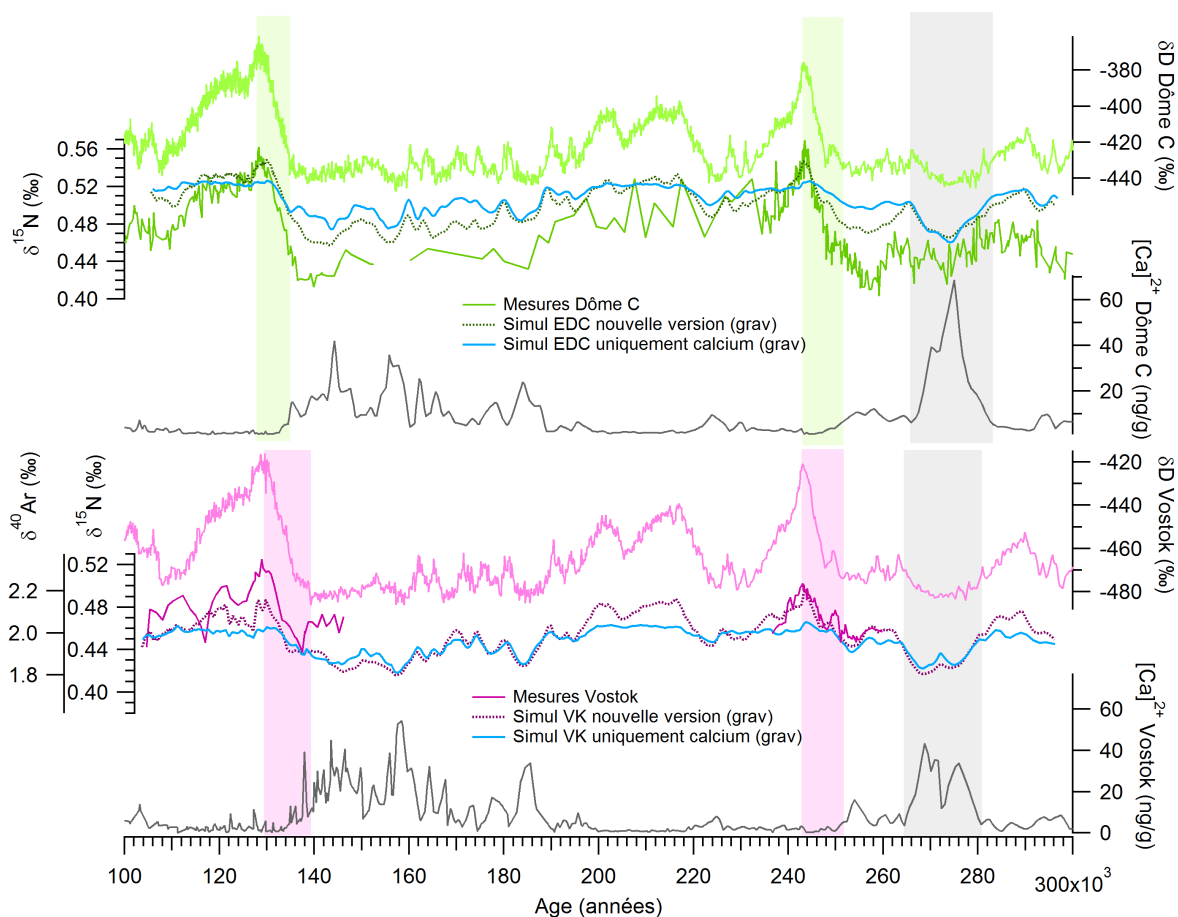


FIGURE 4.22 – Comparaison des isotopes de l’eau, des isotopes de l’air, des concentrations en calcium et des simulations des isotopes de l’air réalisées par le modèle du LGGE pour les Terminaisons 2 et 3 entre les sites de Dôme C et Vostok. Les cadres verts correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3 pour Dôme C, les cadres violets correspondent aux durées des Terminaisons 2 et 3 pour Vostok. Les cadres gris représentent la période de forte concentration en calcium précédant la Terminaison 3.

$\delta^{15}N$, comme les mesures pour Dôme C, pendant le pic de calcium qui précède la T3 (entre 264 ka et 281 ka mais l’amplitude du changement est faible). Cela pourrait confirmer que les isotopes de l’air réagissent bien à l’augmentation de la quantité en poussière mais cet effet n’est pas majoritaire pour expliquer le signal de $\delta^{15}N$.

En résumé, nos résultats montrent un effet des poussières sur la densification de la neige et donc sur les profils des isotopes de l’air. La réponse du changement en $\delta^{15}N$ au changement des poussières n’est pas immédiate (elle dépend de l’incorporation des poussières sur l’intégralité du névé, donc de l’accumulation en surface). L’ordre de grandeur maximal du temps de réponse du névé est égal au Δ âge qui pour ces sites peut atteindre 7000 ans en période glaciaire.

L'utilisation des simulations des profils des isotopes de l'air réalisées avec le modèle de densification du LGGE a mis en évidence un possible effet des poussières sur le $\delta^{15}N$ au cours de l'augmentation de la concentration de calcium précédant la T3. Dans tous les cas, les résultats n'indiquent pas d'incohérence entre la paramétrisation de Freitag et al. [2013] et les données. L'effet des poussières sur les résultats est faible probablement parce que la paramétrisation de Freitag et al. [2013] intervient comme une modification de l'énergie d'activation qui est faite à très basse température dans la nouvelle version du modèle du LGGE.

4.3.5 Conclusions sur les origines des variations de $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$

Pour conclure cette section nous avons utilisé un diagramme récapitulatif de l'effet des différents paramètres étudiés dans le but d'expliquer les différences observées entre les terminaisons 2 et 3 mais également entre les deux sites étudiés (Figure 4.23). Nous avons également essayé de quantifier l'effet de ces paramètres sur le signal de $\delta^{15}N$ en nous aidant des simulations effectuées avec la nouvelle version du modèle de densification du LGGE.

Le fractionnement thermique : Bien que le modèle de densification suggère un effet faible du fractionnement thermique (0.018 ‰ sur 0.08 ‰) lors des déglaciations, les mesures de $\delta^{15}N_{excess}$ ne permettent pas de confirmer cette explication pour les variations de $\delta^{15}N$ lors des déglaciations.

L'effet de température sur le fractionnement gravitationnel : L'étude de l'effet de la température sur le fractionnement gravitationnel, et donc sur le signal de $\delta^{15}N$, nous a permis d'identifier deux effets distincts. Le premier effet concerne *les différences d'amplitude en température observées* entre les deux sites et/ou les terminaisons. Nous avons pu quantifier cet effet pour le site de Dôme C puisque les reconstructions en température montrent une différence de 3.6°C sur l'amplitude de l'augmentation en température entre la T2 et la T3, ce qui se traduit par une différence de 0.044 ‰ du signal de $\delta^{15}N$ par rapport à la différence d'amplitude de $\delta^{15}N$ mesuré qui est de 0.02 ‰. Nous avons également pu quantifier l'impact de l'écart de 2.8°C sur l'amplitude de l'augmentation de température moyenne entre les deux sites pour la T2 sur l'amplitude du signal de $\delta^{15}N$: il correspond à environ 0.057 ‰ par rapport à la différence

d'amplitude entre les deux sites pour la T2 qui est de 0.054 ‰. Le second effet concerne *la température moyenne pour chaque site*. En effet, le site de Vostok a des températures moyennes plus basses d'environ 2°C par rapport à Dôme C, nous avons quantifié l'effet de cette différence de température au cours d'une déglaciation sur le signal de $\delta^{15}N$. Il en ressort un signal de plus 0.082 ‰ pour Dôme C, tandis que pour Vostok le signal augmente de 0.056 ‰. Nous avons donc une différence de 0.026 ‰ entre le signal de $\delta^{15}N$ de Dôme C et celui de Vostok due à la différence de leurs températures moyennes. Par conséquent la différence de température moyenne entre les deux n'explique pas les amplitudes plus faibles de $\delta^{15}N$ pour le site de Vostok, en revanche, elles suggèrent des amplitudes encore plus grandes de $\delta^{15}N$ pour le site de Dôme C.

L'effet de l'accumulation sur le fractionnement gravitationnel : Les variations du taux d'accumulation étudiées dans cette section nous ont permis d'expliquer une partie des différences observées entre les deux sites et entre les deux terminaisons. Nous avons d'abord montré que le signal de $\delta^{15}N$ modélisé était très sensible aux scénarios d'accumulation choisis. En effet, à Vostok sur la T2 une différence de 0.045 ‰ est observée selon que l'accumulation soit déduite des isotopes de l'eau ou de AICC 2012. De même, les différences d'amplitude des taux d'accumulation relevées entre les deux sites pour chaque terminaison peuvent expliquer jusqu'à 0.038 ‰ de la différence en $\delta^{15}N$ entre Vostok et Dôme C pour la T2 par rapport à une différence de 0.054 ‰ observée dans les données. Pour la T3, les différences d'amplitudes des taux d'accumulation relevées entre les deux sites peuvent expliquer jusqu'à 0.03 ‰ de la différence en $\delta^{15}N$ entre Vostok et Dôme C pour la T3 par rapport à une différence de 0.09 ‰ observée dans les données.

L'effet des poussières sur le fractionnement gravitationnel : Elles expliquent une partie du signal de $\delta^{15}N$ pour les deux terminaisons et les deux sites étudiés, mais leurs amplitudes respectives ne nous permettent d'expliquer qu'une faible part des différences observées entre les terminaisons et les deux sites étudiés. En revanche, elles nous permettent d'expliquer une partie de l'augmentation observée sur le signal de $\delta^{15}N$ au début de la T3 à Dôme C que le δD n'enregistre pas. Les poussières semblent jouer à hauteur de 0.01 ‰ sur le signal de $\delta^{15}N$ sur la T3 à Dôme C pour un signal total d'environ 0.05 ‰.

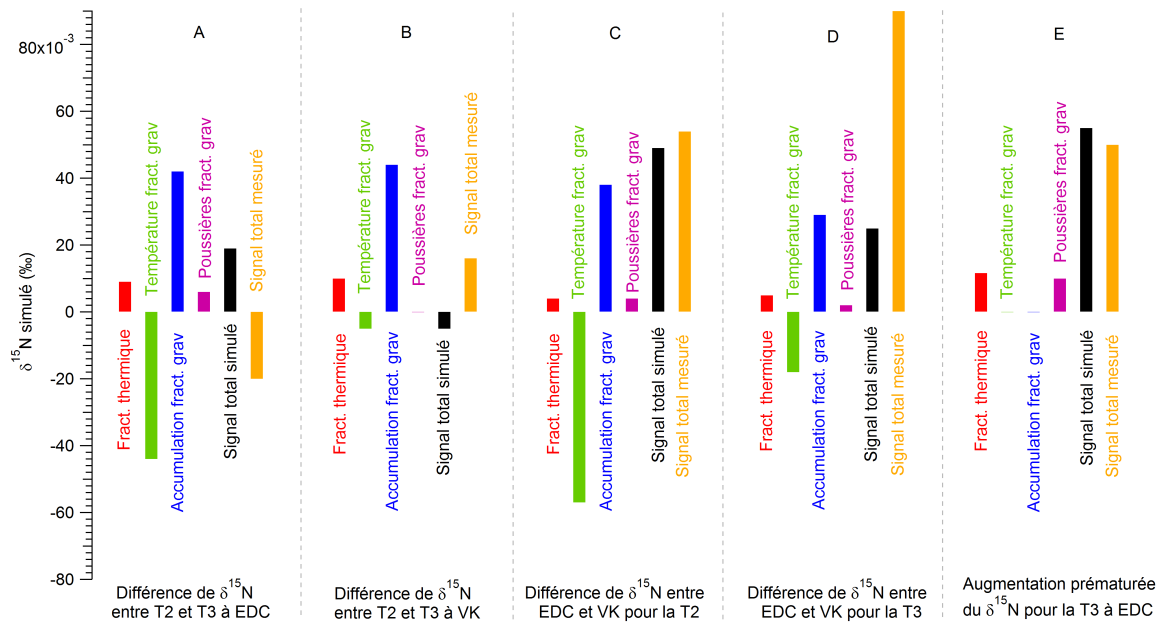


FIGURE 4.23 – Diagramme récapitulatif de l’effet du fractionnement thermique (rouge), de la température sur le fractionnement gravitationnel (vert), de l’accumulation sur le fractionnement gravitationnel (bleu), des poussières sur le fractionnement gravitationnel (violet) et du signal total simulé (noir) comparé au signal total calculé d’après les mesures de $\delta^{15}N$ (jaune) pour les différents cas étudiés (A, B, C, D et E). Le fractionnement thermique n’étant pas reproduit convenablement dans le modèle, l’addition des différents paramètres simulés (signaux rouge, vert, bleu et violet) ne correspond pas au signal total simulé (noir).

Nous pouvons donc expliquer une bonne part du signal en $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ sur les T2 et T3 pour les sites extrêmes de Dôme C et Vostok en prenant en compte tous les paramètres climatiques pouvant jouer sur la profondeur du névé. Pour une bonne partie des cas étudiés (A, B, C et D) les différences relevés en $\delta^{15}N$ s’expliquent par l’effet de l’accumulation. En revanche, nous n’expliquons qu’un faible pourcentage (20%) de l’augmentation prématurée du $\delta^{15}N$ pour la T3 à Dôme C par rapport au δD grâce aux poussières (0.01 ‰ sur 0.05 ‰).

En conclusion de cette section où j’ai combiné modèle et données, si on regarde par exemple uniquement le modèle appliqué pour les T2 et T3 à Dôme C, la différence d’amplitude en $\delta^{15}N$ entre les deux terminaisons de -0.02 ‰ peut être expliquée à :

→ 45% par le fractionnement thermique

→ -220% par la température sur le fractionnement gravitationnel

→ 210% par l'accumulation sur le fractionnement gravitationnel

→ 30% par les poussières sur le fractionnement gravitationnel

Ces approximations confirment les rôles respectifs des quatre paramètres étudiés, avec un **faible** effet du fractionnement thermique, un effet **moyen à fort** de la température, un effet **fort et prépondérant** de l'accumulation et un effet **faible mais significatif** des poussières.

Nous devons néanmoins souligner que l'étude des concentrations en poussières pour les deux carottes étudiées a été réalisée d'après les changements de concentration du calcium dans les deux carottes de glace. Le problème du calcium est qu'il ne distingue pas les poussières solubles et insolubles, or il a été démontré que ces deux types de poussières n'avaient pas le même impact sur la densification du névé (Durand et al. [2006]). Par conséquent il serait judicieux d'utiliser d'autres espèces chimiques comme le sodium ou le chlore (Fujita et al. [2016]) par exemple, ou bien de combiner les profils de plusieurs espèces chimiques afin de réaliser des études plus robustes.

4.4 Est-ce que la différence de comportement entre $\delta^{15}N$ et δD lors de la T3 peut nous renseigner sur le mécanisme climatique associé ?

Dans l'introduction générale nous avons mis en évidence le fait que les isotopes de l'eau n'étaient pas parfaits pour reconstruire les températures et accumulations passées. De plus, l'interprétation des profils de $\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$ suggère que des reconstructions alternatives de température et d'accumulation peuvent être préférables. En retour, la sensibilité des isotopes de l'air ($\delta^{15}N$ et/ou $\delta^{40}Ar$) aux paramètres climatiques détaillée à la section précédente peut être utilisée pour des reconstructions climatiques. Nous explorons cette hypothèse sur l'enregistrement de la T3. Dans le cadre de notre étude nous allons comparer les profils de $\delta^{15}N$ et δD pour le site de Dôme C à d'autres profils paléoclimatiques issus d'autres proxies/archives. Nous avons choisi des proxies globaux, comme les variations du niveau marin, mais également des proxies plus locaux, comme les températures de surface des océans (SST, ici océans Indien et

Austral), les teneurs en $\delta^{18}O$ issues des foraminifères planctoniques ou encore les pourcentages en Ice Rafted Debris (IRD) qui nous indiquent les débâcles d'icebergs dans l'Atlantique Nord. Tous sont présentés un par un dans les paragraphes qui suivent.



FIGURE 4.24 – Carte des localisations des différentes carottes paléoclimatiques étudiées.

Variations du niveau marin et de l'insolation : Les terminaisons ou déglaciations sont généralement déclenchées par une augmentation de l'insolation en été aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord pendant un niveau marin extrêmement bas (Paillard [1998]). Il s'ensuit une augmentation des températures, due à l'augmentation de l'insolation à $65^{\circ}N$ en été, qui enclenche la fonte des glaciers, et donc l'élévation du niveau des mers. Sur la Figure 4.25, nous remarquons que les variations du niveau marin et de l'insolation ne sont pas tout à fait synchrones pour les terminaisons étudiées. Il semblerait que le δD en Antarctique augmente quand l'insolation augmente, tandis que le $\delta^{15}N$ augmente quand l'insolation et le niveau marin sont au plus bas (observé uniquement pour la T3 pour les sites de Dôme C et Vostok). Cependant ces

différences observées peuvent venir des incertitudes des datations. L'augmentation du niveau marin à partir de 257 ka et jusqu'à 254 ka pourrait être synchronisée avec l'augmentation du $\delta^{15}N$.

Ice Rafted Debris (IRD) : Nous avons utilisé les données publiées par [McManus \[1999\]](#) provenant de la carotte sédimentaire ODP980 qui représentent en pourcentage la quantité d'IRD comptabilisés dans la carotte. Les fortes concentrations en IRD nous indiquent les refroidissements rapides en Atlantique Nord, ici les événements de Heinrich. La résolution de ce profil varie entre 300 et 2000 ans. L'échelle d'âge a été recalculée par rapport à la publication initiale, nous avons utilisé celle de [Vázquez Riveiros et al. \[2016\]](#) qui a été construite pour être cohérente avec AICC 2012. Il a été suggéré que les événements de Heinrich lors des déglaciations, sont la conséquence directe de l'augmentation de l'insolation ([Cheng et al. \[2016\]](#)). Nous utilisons le profil des IRD pour tracer des événements type Heinrich (les Heinrich ne concernent que la débâcle massive d'icebergs provenant essentiellement de la Laurentide au cours de la dernière période glaciaire). Pour les terminaisons 1 et 2 un événement type Heinrich a été identifié à chaque fois pendant l'augmentation des températures en Antarctique, nous nous attendons donc à en avoir un pendant la T3. Cependant la T3 a une particularité, elle comporte un événement type Heinrich juste avant l'augmentation du δD à Dôme C (248-252ka) et un autre pendant l'augmentation du δD à Dôme C (242-245ka). Il est important de souligner que les incertitudes sur ces datations sont importantes, entre 1000 et 4000 ans pour la datation relative entre les carottes de glace et sédiments marins, par conséquent les périodes de ces événements froids peuvent être décalées de plusieurs milliers d'années.

Températures de surface (SST) : Nous analysons ensuite les deux profils des reconstructions des températures de surface issus des carottes sédimentaire MD97-2101 ([Vazquez Riveiros et al., in prep](#)) et ODP 1089 ([Mortyn et al. \[2003\]](#); [Ninnemann et al. \[1999\]](#)), forées dans l'océan Austral et Indien (Figure 4.24). Les températures de surface sont issues du rapport Mg/Ca des foraminifères planctoniques pour la carotte MD97-2101, et uniquement du comptage des foraminifères planctoniques pour la carotte ODP 1089. La carotte MD97-2101 a une résolution allant de 300 à 2000 ans, tandis que la carotte ODP 1089 a une résolution qui varie de 400 à 1000 ans. Les profils de température sont stables juste avant la T3 comme ceux des δD issus des carottes de glace.

Le $\delta^{18}O$ des basses latitudes : Les variations de $\delta^{18}O$ dans les foraminifères planctoniques et les diatomées indiquent soit un changement de température de surface, soit un mouvement des fronts polaires. Dans la Figure 4.25 nous présentons les profils de $\delta^{18}O$ dans l’océan Austral qui montrent une évolution différente. Nous présentons les profils de $\delta^{18}O$ issu des foraminifères planctoniques de la carotte SO136-111 (Crosta et al. [2004]). Malheureusement le manque de résolution du profil de $\delta^{18}O$ issu des foraminifères planctoniques ne nous permet pas d’utiliser les résultats pour répondre à nos questions. Nous présentons également le profil de $\delta^{18}O$ des spéléothèmes asiatiques (stack de plusieurs spéléothèmes collectés en Asie du Sud Est, Cheng et al. [2016]) et celui du $\delta^{18}O$ atmosphérique mesuré dans la carotte de Dôme C en même temps que le $\delta^{15}N$ (Extier et al., under review). Le $\delta^{18}O$ des spéléothèmes est un indicateur de mousson, ici celui des moussons asiatiques. En effet, une diminution du $\delta^{18}O$ des spéléothèmes indique une augmentation des pluies locales. La bonne correspondance entre $\delta^{18}O$ des spéléothèmes et $\delta^{18}O$ atmosphérique (Extier et al, under review) montrent que ces changements de mousson en Asie du Sud-Est ont une forte influence sur le cycle hydrologique sur une grande région tropicale et subtropicale. Ils nous indiquent si la zone de convergence intertropicale (ZCIT) se déplace ou non. En effet une augmentation des valeurs du $\delta^{18}O$ des spéléothèmes indique un shift vers le sud de la ZCIT (Chiang [2003]). Ces deux profils montrent également une augmentation juste avant le début de la T3.

Nous avons vu que la T3 a été rythmée par deux évènements type Heinrich au lieu d’un seul comme la T1 et la T2. Ceci suggère que nous pourrions avoir une débâcle d’icebergs qui provoque un réchauffement dans l’hémisphère Sud avant la T3 via le mécanisme de bascule bipolaire (Stocker [1998]). Nous savons que les évènements type Heinrich induisent un shift de la ZCIT et des autres fronts polaires vers le Sud (Chiang [2003]). Or, nous avons noté que plusieurs profils de $\delta^{18}O$ enregistreraient une augmentation importante avant la T3, celui issu des foraminifères planctoniques, des spéléothèmes et le $\delta^{18}O$ atmosphérique à Dôme C. Nous savons que cette augmentation en $\delta^{18}O$ traduit également un déplacement de la ZCIT vers le Sud, alors que le δD en Antarctique reste stable.

Notre hypothèse est que contrairement à ce qui est indiqué par le δD en Antarctique, la température antarctique augmente dès 257 ka à Dôme C de façon synchrone au 1^{er} évènement type

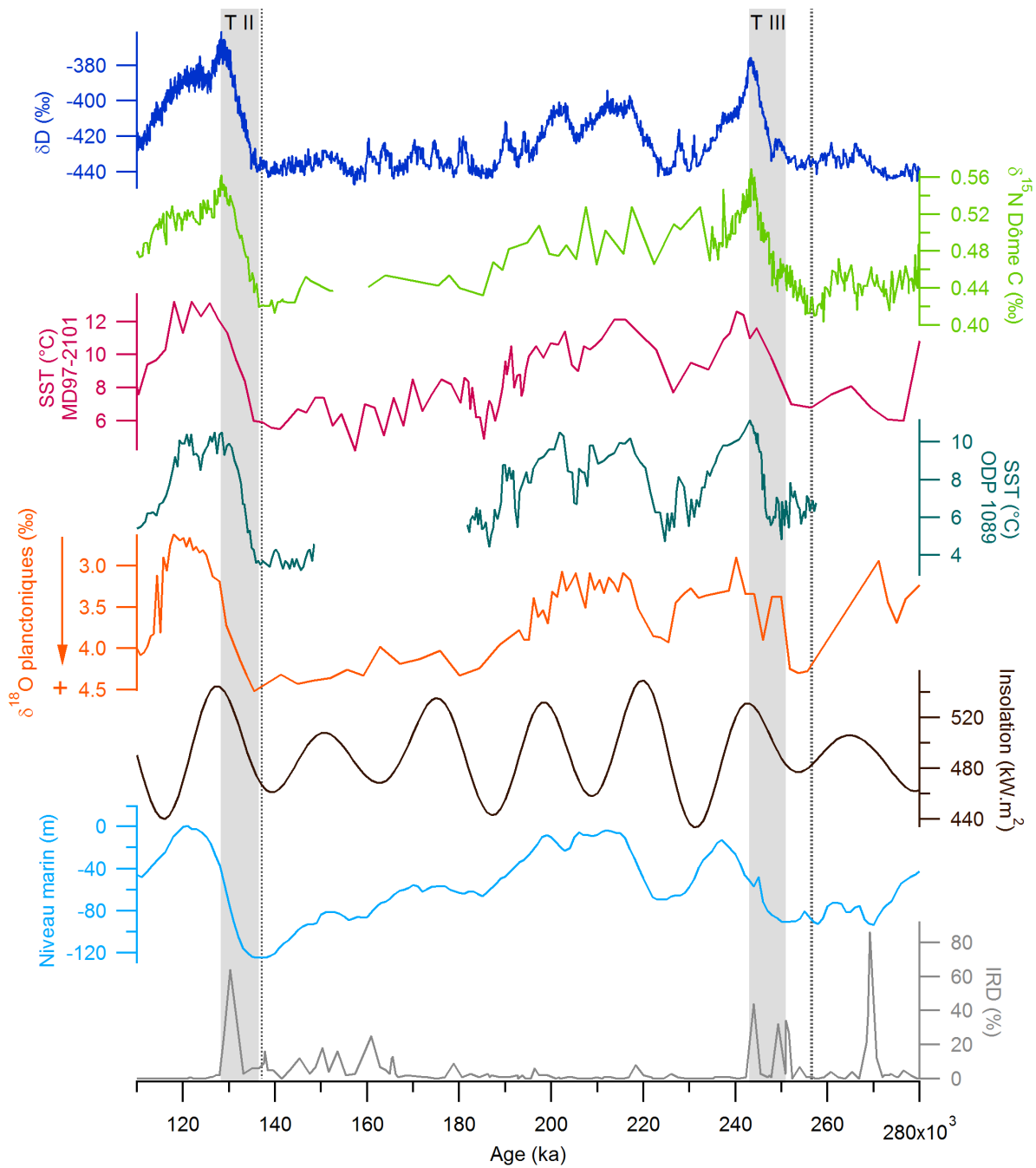


FIGURE 4.25 – Comparaison multi proxies pour les Terminaisons 2 et 3 avec de haut en bas les profils des isotopes de l'eau et de l'air (δD et $\delta^{15}N$) pour la carotte de Dôme C, les températures de surface (SST) pour la carotte MD97-2101 (Vazquez Riveiros et al., in prep) et la carotte ODP 1089 (Mortyn et al. [2003]; Ninnemann et al. [1999]), le $\delta^{18}O$ des foraminifères planctoniques issus de la carotte SO136-111 (Crosta et al. [2004]), l'insolation (Laskar et al. [2004]), les variations du niveau marin (Spratt and Lisiecki [2016]) et les Ice Rafted Debris (IRD) au Groenland (McManus [1999]). Les barres noires en pointillés représentent le début des terminaisons pour les isotopes de l'air de Dôme C. Les cadres gris représentent la durée des terminaisons selon les isotopes de l'eau de la carotte de Dôme C.

Heinrich et à la migration vers le Sud de la ZCIT, indiquée par le $\delta^{18}O$ des foraminifères, mais également par le $\delta^{18}O$ des spéléothèmes et le $\delta^{18}O$ atmosphérique de Dôme C.

Nous avons séparé la période étudiée en trois phases : *phase A*, de **255 à 250 ka**, la *phase sans IRD*, de **250 à 248 ka** et la *phase B*, de **248 à 243 ka**.

Mécanisme proposé : L'évènement type Heinrich ayant lieu pendant la *phase A* fait migrer la zone de convergence intertropicale vers les latitudes sud, ainsi que le front polaire de l'hémisphère Nord et le front Arctique. Cette migration induit une augmentation des températures océaniques et antarctiques dans l'hémisphère Sud, elle entraîne également une modification du cycle de l'eau. Un changement de la température ou composition isotopique des régions sources d'évaporation pour les précipitations arrivant à Dôme C est attendu. Or ce qui influence le δD des précipitations n'est pas simplement la température du site (T_{site}), calculé avec les isotopes de l'eau (données non publiées), mais la différence entre T_{site} et la température de la source (T_{source}).

Pour étayer notre hypothèse nous avons donc ajouté la reconstruction de la température source (T_{source}) à Dôme C calculée à partir du $\delta^{18}O$ et du δD d'après la méthode de [Stenni et al. \[2010\]](#), données non publiées, dans la Figure 4.26. Dans la première phase, la *phase A*, le $\delta^{15}N$ augmente tandis que le δD reste stable avant d'augmenter légèrement. Tandis que le $\delta^{18}O$ issu des foraminifères planctoniques, le $\delta^{18}O$ des spéléothèmes et le $\delta^{18}O$ atmosphérique à Dôme C augmentent tous pendant la *phase A*, comme le $\delta^{15}N$. Dans la *phase B*, le δD et le $\delta^{15}N$ augmentent tous les deux. Nous pouvons voir que la T_{source} semble augmenter pendant la *phase A*. Ceci pourrait expliquer que même si la température augmente à Dôme C comme suggéré par le $\delta^{15}N$, le δD reste stable. Nous représentons schématiquement ce mécanisme renforcé par les résultats présentés ci-dessus en suivant les étapes suivantes :

Phase A (Figure 4.27) : Débâcle d'icebergs pendant un minimum d'insolation en été à 65°N

- (1) Débâcle d'icebergs pendant une faible insolation
- (2) Les front froids descendent vers le Sud (front polaire de l'hémisphère Nord et le front Arctique)
- (3) La zone de convergence intertropicale (ZCIT) descend dans sa position basse (plus au Sud),

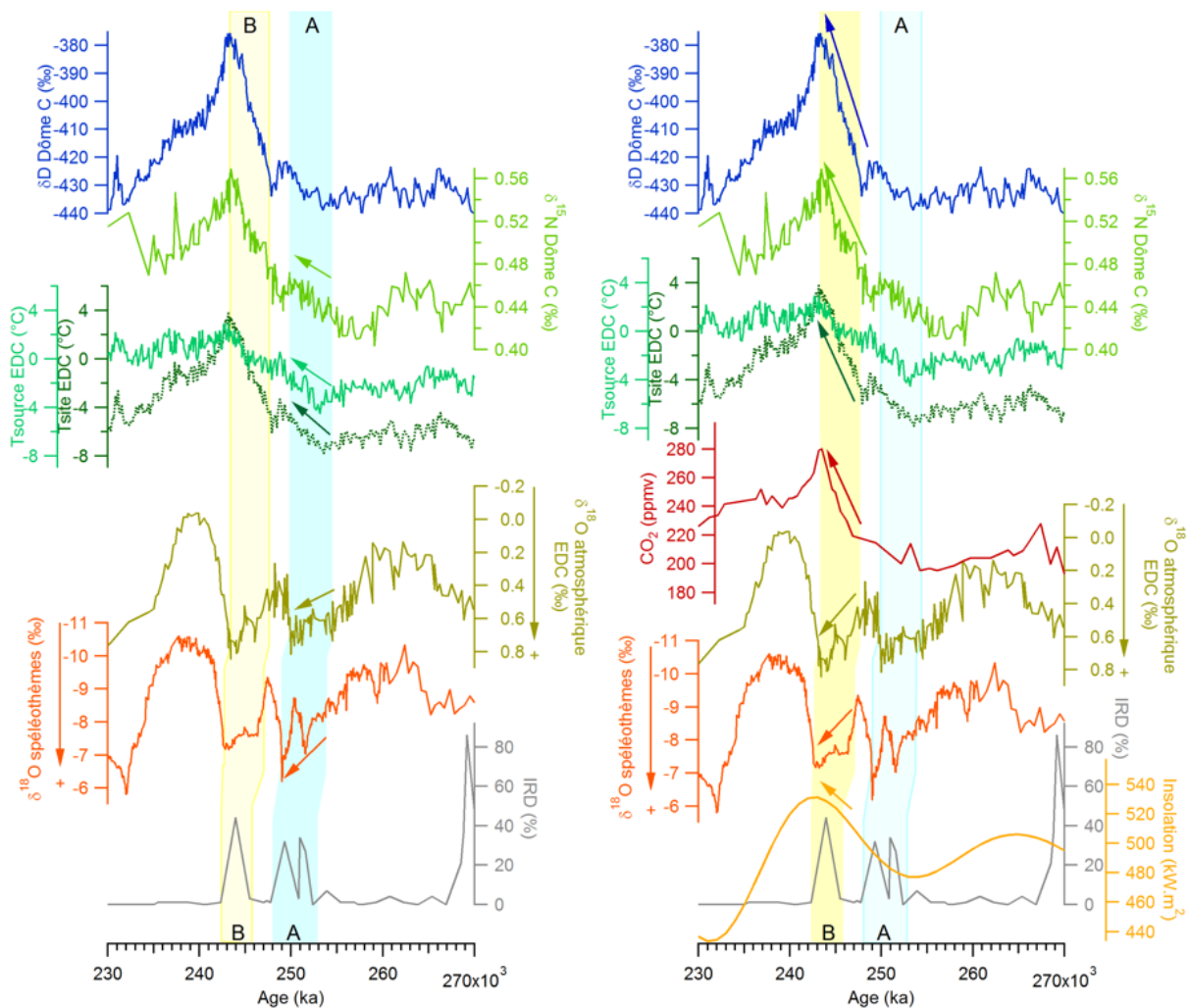


FIGURE 4.26 – Comparaison multi proxies pour la Terminaison 3 avec de haut en bas, les profils des isotopes de l’eau et de l’air (δD et $\delta^{15}N$) pour la carotte de Dôme C, les reconstructions des températures site et source de la carotte de Dôme C, le $\delta^{18}O$ des spéléothèmes d’Asie du Sud Est (Cheng et al. [2016]), le $\delta^{18}O$ atmosphérique mesuré sur la carotte de Dôme C (Extier et al., soumis) et le profil des IRD (McManus [1999]; Vasquez-Riveiros et al., 2016). Sur la figure de droite, le profil du CO_2 et de l’insolation Laskar et al. [2004] sont rajoutés pour étayer la discussion sur la phase B. Le cadre bleu correspond à la phase A et le cadre orange à la phase B, il s’agit de la T3 définie par les isotopes de l’eau dans toutes les figures précédentes.

augmentation du $\delta^{18}O$ des spéléothèmes et du $\delta^{18}O$ atmosphérique

(4) Le front subtropical descend vers les latitudes sud plus élevées, la **température source augmente** (Tsource)

(5) Dans le même temps la **température site augmente** (Tsite)

(6) Au final le $\delta^{18}O$ et le δD des **précipitations restent constants** car ils répondent à Tsite-Tsource

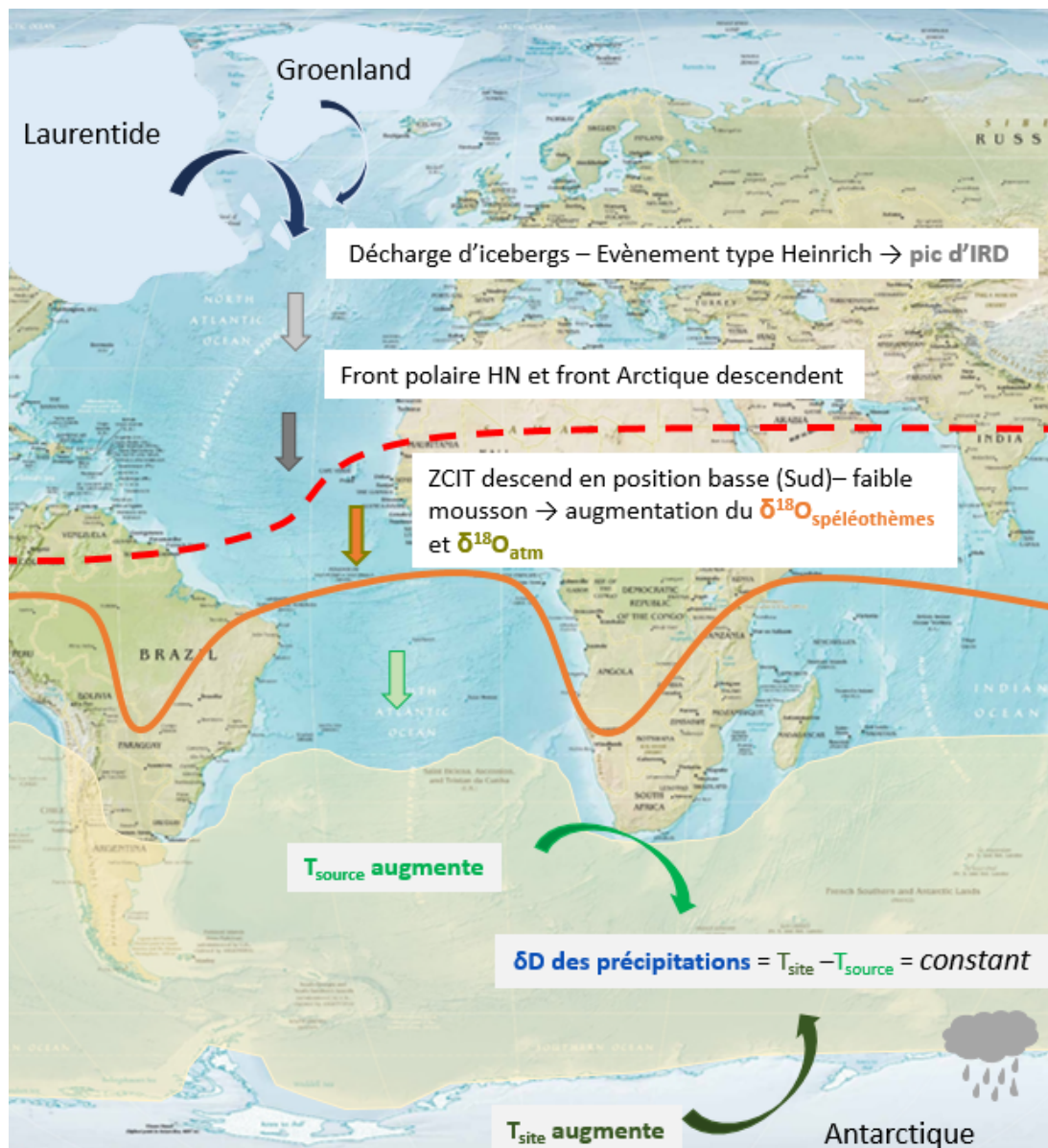


FIGURE 4.27 – Schéma explicatif de l'évènement type Heinrich pendant la *phase A* qui vient perturber la zone de convergence intertropicale, provoquant sa descente vers le sud, ainsi que la migration du front polaire de l'hémisphère Nord et du front Arctique vers le Sud.

Phase sans IRD : Pas de débâcle d'icebergs pendant une augmentation de l'insolation

(1) Pas de débâcle d'iceberg, pas de pic en IRD

(2) La ZCIT reste en position haute, forte mousson, le $\delta^{18}O$ des spéléothèmes et le $\delta^{18}O$ atmosphérique à Dôme C diminuent

(3) La T_{site} diminue alors que la T_{source} reste constante, le δD des précipitations diminue

Phase B (Figure 4.28) : Débâcle d'icebergs pendant une augmentation importante de l'insolation en été à 65°N

(1) Débâcle d'icebergs due au 2ème évènement de Heinrich

(2) La ZCIT migre vers le Sud

(3) Augmentation globale des températures (δD , T_{site} et T_{source}) plus importante que pendant la phase A car on a à la fois un shift de la ZCIT (bascule bipolaire) et une augmentation de l'insolation à 65°N

(4) T_{site} et T_{source} à Dôme C augmentent mais la T_{site} augmente encore plus car l'insolation augmente également. Deuxième augmentation du $\delta^{18}O$ des spéléothèmes et du $\delta^{18}O$ atmosphérique à Dôme C.

Nous avons ici uniquement analysé le comportement du $\delta^{15}N$ par rapport au δD pour les terminaisons 2 et 3, il serait intéressant de comparer les autres terminaisons pour lesquelles nous avons des données de $\delta^{15}N$. Pour cela nous pourrions utiliser les mesures réalisées par [Dreyfus et al. \[2010\]](#) couvrant les derniers 800ka pour la carotte de Dôme C en rajoutant les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse pour la T3, ce que nous avons fait dans la Figure 4.29.

En analysant les résultats de [Dreyfus et al. \[2010\]](#), la Terminaison 4 (T4) semble se comporter comme la T3, c'est à dire que le $\delta^{15}N$ semble indiquer une augmentation précoce par rapport au δD . Malheureusement le nombre de points de mesure en $\delta^{15}N$ étant faible pour la T4 nous ne pouvons que supposer que le $\delta^{15}N$ augmente plus tôt que le δD . En plus des profils de δD et $\delta^{15}N$ nous avons tracé le profil de $\delta^{15}N$ simulé par la nouvelle version du modèle de densification du LGGE ([Bréant et al. \[2017\]](#)) ainsi que le profil des IRD ([McManus \[1999\]](#)). Comme pour la T3 le modèle ne reproduit pas l'augmentation précoce du $\delta^{15}N$ mesuré. Cette particularité semble logique puisque le modèle utilise, pour simuler le $\delta^{15}N$, les accumulations passées reconstruites uniquement à partir du profil de δD qui ne montre pas la même augmentation précoce que la T_{site} . Il serait judicieux d'utiliser une accumulation reliées à la T_{site} plutôt qu'une accumulation reconstruite uniquement à partir du δD et de visualiser l'effet sur les simulations en $\delta^{15}N$. En revanche, il est intéressant de noter que le profil des IRD indique un évènement type Heinrich au même moment que l'augmentation du $\delta^{15}N$ mesuré (comme pour la T3). Ce premier évènement est suivi d'un second évènement particulièrement fort pendant la T4.

Il serait donc intéressant d'effectuer des mesures complémentaires de $\delta^{15}N$ pour la T4 afin de s'assurer que ces deux terminaisons ont le même comportement. Si tel était le cas, le mécanisme

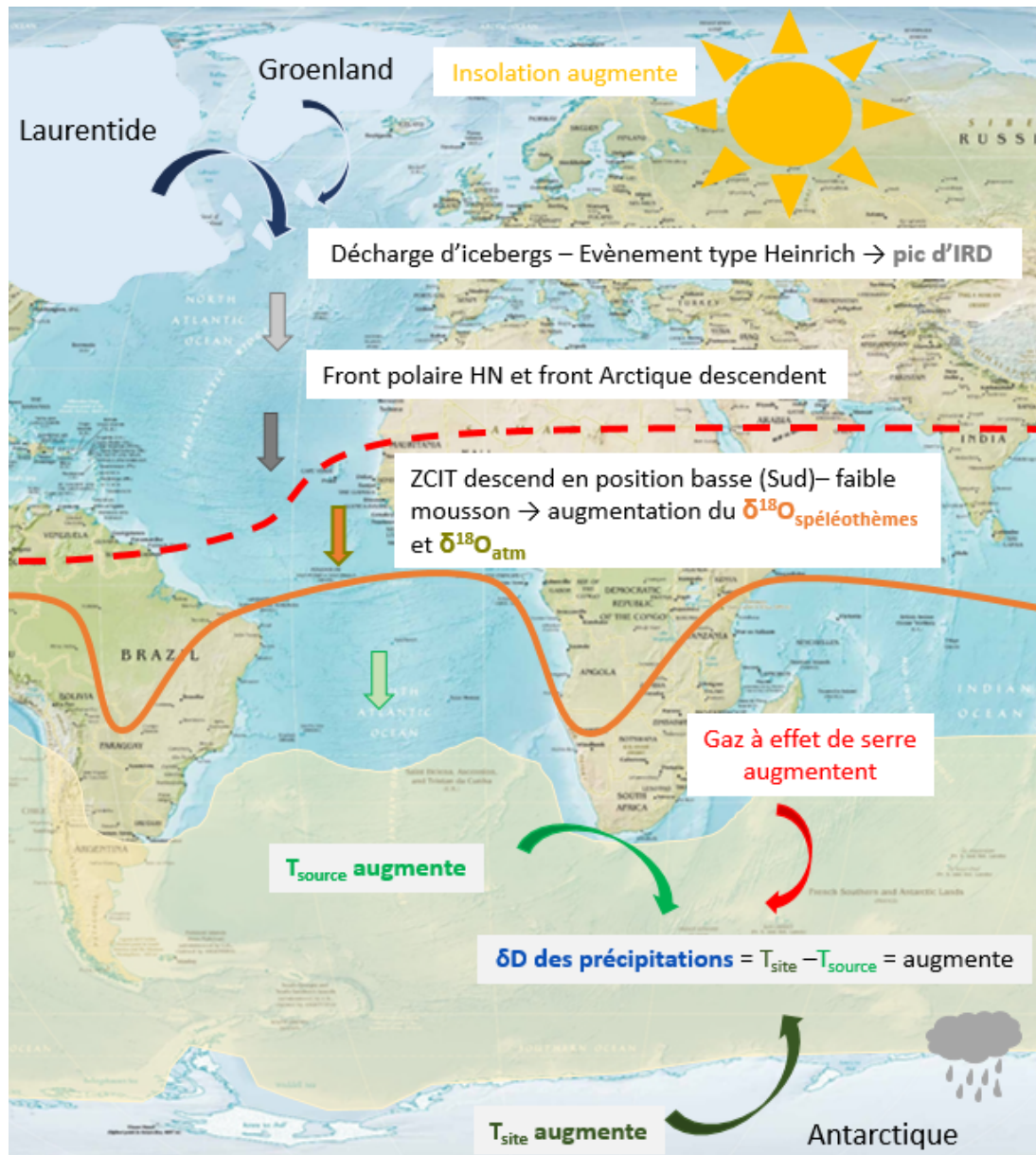


FIGURE 4.28 – Schéma explicatif de l'évènement type Heinrich ocurant pendant la *phase B* qui vient perturber la zone de convergence intertropicale, provoquant sa descente vers le sud, ainsi que la migration du front polaire de l'hémisphère Nord et du front Arctique vers le Sud. Dans ce schéma l'augmentation de l'insolation et des concentrations de gaz à effet de serre est également prise en compte.

proposé pour la T3 pourrait également l'être pour expliquer de telles divergences entre isotopes de l'eau et isotopes de l'air pendant la T4.

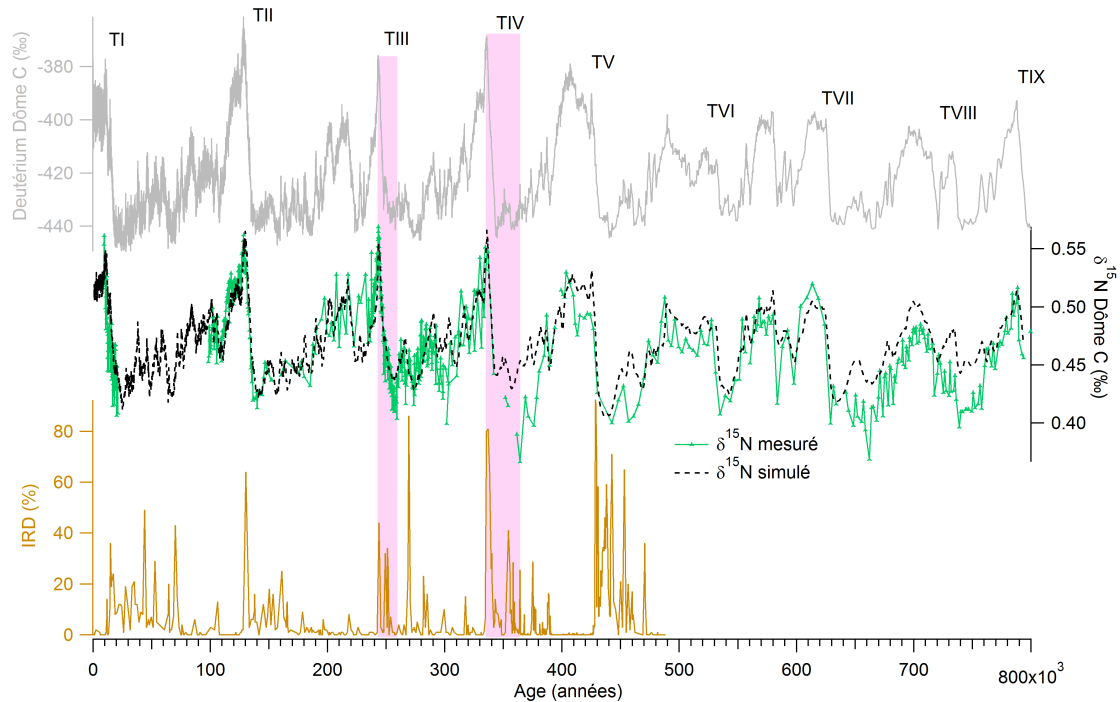


FIGURE 4.29 – Profils de δD (Jouzel [2007]), $\delta^{15}N$ mesuré (Dreyfus et al. [2010]; Landais et al. [2012]) et simulé (Bréant et al. [2017]) et IRD (McManus [1999]) pour les derniers 800ka d’après les résultats de Dreyfus et al. [2010], les données réalisées dans le cadre de cette thèse pour la carotte de Dôme C ont également été rajoutés. Les cadres roses représentent les périodes d’augmentation du $\delta^{15}N$ pour la T3 et la T4.

4.5 Évènements climatiques millénaires à Talos Dôme (AIM)

Nous avons montré que, durant les déglaciations, le $\delta^{15}N$ suit généralement le δD , et que cette similitude est liée principalement à l’augmentation de l’accumulation. Nous allons maintenant regarder si le même processus explique les variations en $\delta^{15}N$ pendant les évènements climatiques millénaires en Antarctique, les Antarctic Isotopic Maximum ou AIM. Pour cela de nouvelles mesures en $\delta^{15}N$ ont été réalisées au LSCE dans le cadre de mon doctorat couvrant les AIM 8 (40 à 36.6 ka) et 12 (48.3 à 44.8 ka). Nous avons choisi ces AIM car ils ont une grande amplitude et sont bien datés.

En tout 98 échantillons ont été analysés pour la carotte de Talos Dôme, ici nous présentons les 50 mesures de $\delta^{15}N$ couvrant les périodes des AIM 8 et 12 (Figure 4.30). L’allure du profil de $\delta^{15}N$ montre deux pics significatifs, malgré une forte variabilité. Ces deux pics correspondent

aux AIM 8 et 12. Nous avons utilisé le modèle de densification du LGGE pour comparer aux données pendant les périodes concernées (courbe bleue en pointillé sur la Figure 4.30). Nous pouvons voir que les profils de $\delta^{15}\text{N}$, simulé et mesuré, montrent deux pics significatifs en phase avec les augmentations du $\delta^{18}\text{O}$ (courbe grise, flèches rouges et oranges) qui correspondent aux AIM 8 et 12. Malgré un décalage des valeurs moyennes du $\delta^{15}\text{N}$, le modèle semble bien reproduire la dynamique du $\delta^{15}\text{N}$ sur les AIM à Talos Dôme, comme il était capable de reproduire les données de $\delta^{15}\text{N}$ sur la dernière déglaciation (Chapitre 2 ; Bréant et al. [2017]).

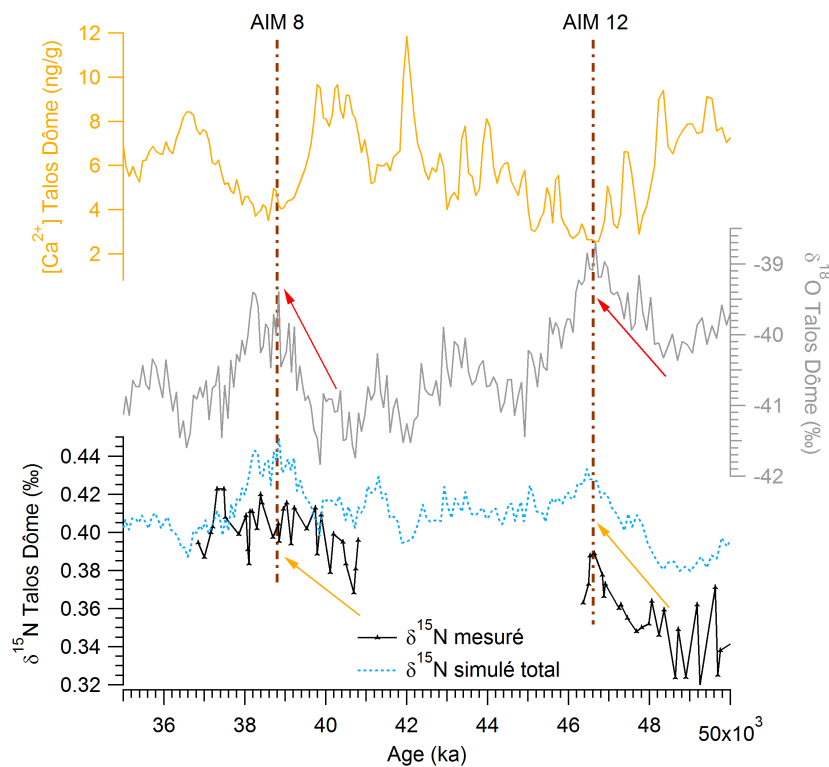


FIGURE 4.30 – Comparaison des profils en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ pour la carotte de Talos Dôme pendant les Antarctic Isotopic Maximum 8 et 12 (AIM). Les barres marrons indiquent les AIM.

Dans la Table 4.9 nous présentons les valeurs moyennes et les amplitudes relevées pour le $\delta^{15}\text{N}$ mesuré et simulé des AIM étudiés. Nous remarquons que pour Talos Dôme les amplitudes de $\delta^{15}\text{N}$ simulé des deux AIM sont cohérentes avec celles mesurées malgré une valeur moyenne trop basse pour l'AIM 12. Nous avons donc une augmentation du $\delta^{15}\text{N}$, mesuré et simulé, pendant l'augmentation des températures et de l'accumulation, ce qui correspond à ce que nous observons pendant une déglaciation quand la température et l'accumulation augmentent (cf supplément de Bréant et al. [2017]). Sur la Figure 4.30 nous avons également présenté le profil

des concentrations en calcium pour les AIM 8 et 12. Nous remarquons que pendant les AIM les teneurs en calcium diminuent au fur et à mesure que le $\delta^{15}N$ et le $\delta^{18}O$ augmentent, pour atteindre des teneurs très basses au maximum des AIM, ce comportement est le même que pendant les déglaciations que nous avons présenté au cours de ce chapitre. L'augmentation du $\delta^{15}N$ est alors soit due à l'augmentation de l'accumulation, soit à la diminution des poussières. Il est difficile de séparer les deux effets sur cet exemple. Par conséquent, le signal de $\delta^{15}N$ se comporte de la même manière pendant une déglaciation et pendant les événements millénaires de la dernière période glaciaire pour Talos Dôme.

Nous voulions savoir si ce comportement était le même pour d'autres sites en Antarctique, pour cela nous avons étendu notre étude aux sites de Dôme C et Berkner Island pour lesquels nous avons des données en $\delta^{15}N$ couvrant des AIM.

Sites	Période étudiée	Amplitudes $\delta^{15}N$ mesuré	Valeurs moyennes mesurées	Amplitudes $\delta^{15}N$ simulé	Valeurs moyennes simulées
Talos Dôme	AIM 8	0.03 ‰	0.40 ‰	0.035 ‰	0.42 ‰
	AIM 12	0.04 ‰	0.37 ‰	0.042 ‰	0.41 ‰
Berkner Island	AIM 8	0.06 ‰	0.2 ‰	0.042 ‰	0.22 ‰
	AIM 12	0.05 ‰	0.216 ‰	0.04 ‰	0.21 ‰
Dôme C	AIM 19	0.045 ‰	0.45 ‰	0.035 ‰	0.463 ‰
	AIM 20	0.055 ‰	0.45 ‰	0.035 ‰	0.463 ‰

TABLE 4.9 – Tableau récapitulatif des variations d'amplitude et des valeurs moyennes entre les mesures et les simulations de $\delta^{15}N$ pour les AIM étudiés à Talos Dôme, Berkner Island et Dôme C.

La Figure 4.31 représente les profils de $\delta^{15}N$ (mesuré et simulé), de $\delta^{18}O$ et de concentrations en poussières pendant les AIM 8 et 12 à Berkner Island (Mani [2010]), site antarctique côtier et pendant les AIM 19 et 20 à Dôme C (données non publiées, mesures réalisées par Justine Carrons et Amaëlle Landais). Nous pouvons voir que le comportement du $\delta^{15}N$ pendant ces événements millénaires est le même qu'à Talos Dôme : les profils de $\delta^{15}N$ (mesuré et simulé) et le $\delta^{18}O$ de l'eau sont corrélés lors des AIM. Le comportement du $\delta^{15}N$ pendant la dernière déglaciation pour ces trois sites est visible dans l'article et le supplément présentés dans le Chapitre 2 (Bréant et al. [2017]). Nous pouvons voir que pour les sites de Dôme C et Talos Dôme le $\delta^{15}N$ augmente pendant la déglaciation en parallèle au $\delta^{18}O$. Le comportement du

$\delta^{15}N$ semble donc similaire sur les AIM et la déglaciation à Dôme C (comme à Talos). En revanche, si on retrouve à Berkner une corrélation entre $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ sur les AIM 8 et 12, le comportement du $\delta^{15}N$ sur ce site est plus compliqué sur la dernière déglaciation (cf Chapitre 2; Bréant et al. [2017]) ainsi que sur la période 30-35 ka (grosse augmentation du $\delta^{15}N$ alors que le $\delta^{18}O$ reste stable). Comme pour Talos Dôme, le comportement du $\delta^{15}N$ sur les AIM pour Dôme C et Berkner Island est bien reproduit par le modèle de densification. Pour Dôme C et Berkner Island la résolution des poussières est beaucoup trop basse pour tester leur influence.

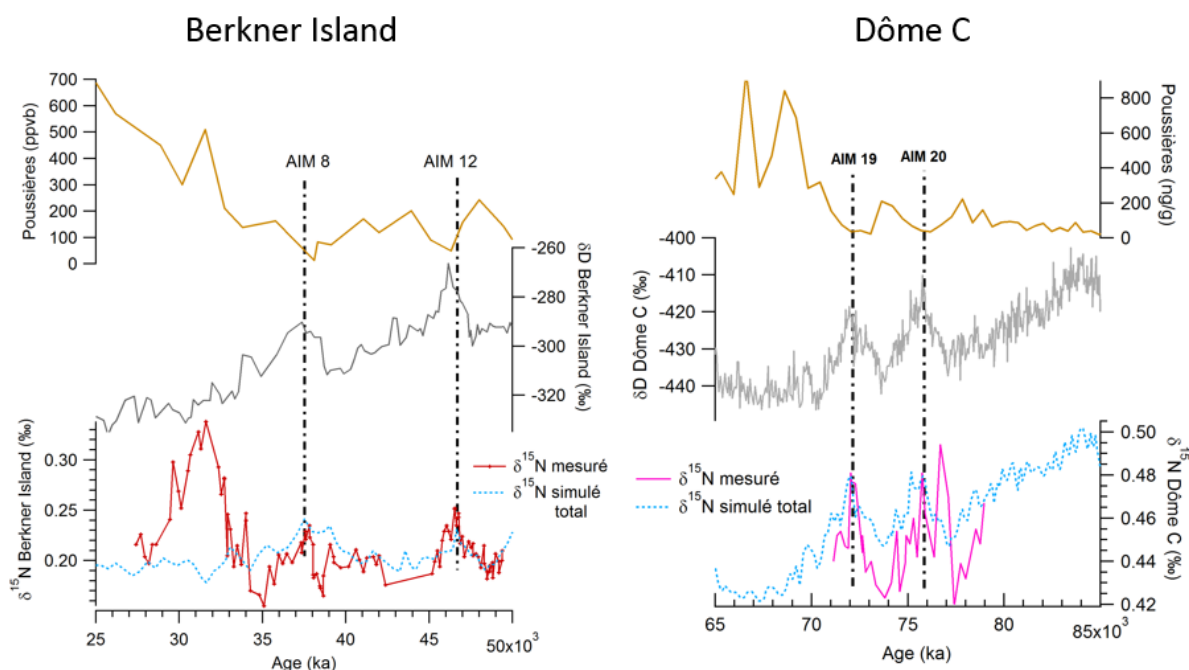


FIGURE 4.31 – Comparaison des profils en $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ pendant les AIM 8 et 12 à Berkner Island et les AIM 19 et 20 à Dôme C, données non publiées. Les simulations réalisées avec le modèle du LGGE sont représentées en bleu. Les barres noires en pointillés indiquent les différents AIM.

Ces observations confirment l'interprétation faite du signal de $\delta^{15}N$ lors des transitions climatiques T2 et T3 à Dôme C et Vostok :

- l'augmentation de l'accumulation pendant la première phase de l'AIM fait augmenter le $\delta^{15}N$ gravitationnel
- la diminution des poussières pendant la première phase de l'AIM fait augmenter le $\delta^{15}N$ total. Cependant, le site de Berkner indique une augmentation de $\delta^{15}N$ à 33ka qui n'est pas liée au changement d'accumulation et que nous ne comprenons pas.
- il y a peut être un signal de fractionnement thermique mais il n'est pas clair dans les valeurs de

$\delta^{15}N_{excess}$ calculées à partir des données de $\delta^{40}Ar$ obtenues pour la carotte de Berkner (données LSCE non publiées)

Enfin, la sensibilité du $\delta^{15}N$ dans les sites froids mise en évidence lors de cette thèse montrent que les mesures en $\delta^{15}N$ pendant les AIM peuvent être utilisées comme indicateur climatique dans la phase gaz comme fait précédemment sur la T2 (Landais et al. [2013]) et la T3 (Caillon et al. [2003]) si cela est confirmé par le modèle de densification pour tous les sites.

Pour aller plus loin et en perspective de cette section, il serait intéressant de séparer l'effet de la température (sur le fractionnement thermique et le fractionnement gravitationnel), de l'accumulation et des poussières sur les AIM comme nous l'avons fait sur les terminaisons 2 et 3 pour les sites de Dôme C et Vostok (cf Section 4.3).

Nous pourrions également vérifier si les poussières jouent un rôle sur l'augmentation de $\delta^{15}N$ à Berkner à partir de 33 ka en améliorant la résolution des données.

Chapitre 5

Une histoire de thèse

Ce chapitre n'est pas un chapitre scientifique, mais plutôt une conclusion personnelle de ces trois années de thèse. J'ai eu envie d'écrire ce chapitre pour montrer aux futurs doctorants, qui se hasarderaient à lire mon manuscrit, ce qui pourrait les attendre. Ce furent trois belles années, parfois très difficiles parfois magiques mais surtout, et c'est le plus important, riches en émotion.

Quand j'étais au lycée, je me suis prise de passion pour l'étude de la Terre, j'adorais étudier la formation des montagnes, des volcans, des cyclones, en résumé tous les phénomènes naturels impactant notre belle planète bleue. C'est donc tout naturellement que j'ai commencé une licence en géologie à Bordeaux. En dernière année de licence j'ai découvert la paléoclimatologie à travers l'étude des carottes de glace et là, ça a été la révélation ! Je me renseignais alors pour effectuer un master sur les paléoclimats et j'apprenais qu'il existe un master océanographie à Bordeaux où l'on se spécialise ensuite sur l'étude des paléoclimats. Pour moi ce master était parfait, il me permettait d'étudier la paléoclimatologie mais également de découvrir l'océanographie, que je n'avais qu'effleuré pendant ma licence.

En février 2014, je venais tout juste de commencer mon stage de fin d'études (celui de Master 2) avec Amaëlle Landais quand elle m'a proposé de postuler à une thèse qu'elle allait co-encadrer entre le LSCE et le LGGE (maintenant IGE). Deux choix se proposaient alors à moi : (1) arrêter mes études ici et essayer de trouver du travail dans le milieu de l'océanographie ou de la paléoclimatologie, ce qui n'était honnêtement pas gagné d'avance vu la conjoncture actuelle, ou (2) tenter un doctorat de 3 ans sur un sujet qui me passionnait avec en bonus des participations à des conférences internationales et peut être une même mission en Antarctique, le rêve pour moi.

Mon choix a été vite arrêté mais la partie la plus dure m'attendait : réussir à obtenir une bourse. On peut dire que le chemin fut semé d'embûches mais au final après des mois de stress, de pleurs et de batailles, j'ai réussi à obtenir une bourse CEA. Me voilà donc, le 1^{er} octobre 2014 au CEA de Saclay en train de signer mon CDD de 3 ans...une nouvelle aventure commençait !

5.1 Les conférences et workshop

En général, pendant une thèse on participe à plusieurs conférences. Il y a les grosses conférences internationales comme l'EGU, l'AGU ou encore la Goldschmidt, et les plus petites qui sont plus ciblées sur notre étude. Il existe aussi des workshops qui sont souvent très intéressants et permettent de faire des rencontres souvent utiles. La préparation à une conférence dure environ 2 semaines, un poster est long à préparer, et la conférence dure souvent une semaine. En fonction du lieu de la conférence on a souvent tendance à prendre quelques jours de vacances sur place pour en profiter. Par conséquent, à chaque fois que je comptais participer à une conférence je réservais 3-4 semaines uniquement pour elle. Il suffisait de participer à un workshop dans l'année et devoir réaliser 1 ou 2 présentations pour diverses occasions pour arriver vite à 2 mois "perdus" sur notre planning de thèse. Néanmoins, ces semaines ne sont en rien perdues, elles sont bénéfiques en de nombreux points. Si vous êtes en thèse ou pensez réaliser une thèse je vous conseille vivement de participer à des conférences dès que vous le pouvez, dans la limite du raisonnable bien sûr.

EGU - Avril 2015 : Après 6 mois de thèse (passés à l'IGE, ancien LGGE) j'ai eu la chance de me rendre à ma première conférence internationale, l'European Geosciences Union (EGU), à Vienne en Autriche. En effet, de nouvelles avancées sur le modèle de densification m'ont permis de présenter un poster. Le voyage fut exaltant nous avons loué, avec plusieurs doctorants de Grenoble, un grand appartement dans le centre ville de Vienne. Le 1^{er} soir fut réservé à la découverte de la ville et aux dernières répétitions pour ceux qui avaient des présentations orales le lendemain. Le premier jour de la conférence j'étais un peu perdue, comme la plupart de mes collègues je crois, il y avait un monde fou (13000 personnes) et des salles partout. Dès le deuxième jour, nous avons commencé à mieux nous repérer et nous organiser surtout. Lors de la présentation d'un poster il faut rester environ deux heures à côté de ce dernier pour répondre aux

questions de ceux qu'il intéresserait. Bien entendu tout se fait en anglais, c'était donc pour moi des moments angoissants. Toutes les personnes qui me connaissent savent que mon niveau dans la langue de Shakespeare est loin d'être optimal, donc mon stress était maximal ! Finalement les deux heures se sont écoulées et j'ai tant bien que mal réussi à discuter avec 2-3 personnes vraiment intéressées par mon travail. Je suis sortie de cette conférence fière d'avoir compris ce qu'on me disait, mais surtout fière qu'on ait compris ce que je racontais.

PIRE/ICEIS - septembre 2015 : Six mois plus tard mes nerfs allaient être de nouveau mis à rude épreuve. Cette fois-ci ce n'était pas un poster mais bien une présentation orale en anglais de 15 min que j'allais devoir réaliser devant les pontes de mon sujet. Il s'agissait du Workshop PIRE/ICEIS à Grenoble où une partie de la communauté des carottes de glace internationale serait présente. Après une première minute hésitante, l'oral s'est bien déroulé, plus de peurs que de mal.

Q10 - février 2016 : Quelques mois plus tard à Bordeaux se déroulait la conférence sur le climat du Quatenaire où je présentais un poster et mes travaux à l'oral. Cette fois-ci le tout se faisait en français, autant dire que la différence était notable. Je me suis éclatée, j'ai adoré raconter mon travail, j'aurai pu le faire pendant une heure. Pour les autres conférences, j'avais l'impression d'être complètement nulle et de ne pas comprendre ce que je présentais (au début c'était sûrement le cas), mais finalement c'était surtout la barrière de la langue qui m'empêchait d'être totalement à l'aise pour pouvoir expliciter mon travail.

IPICS - mars 2016 : Quelques semaines après la conférence Q10, je quittais pour la première fois le continent européen direction la Tasmanie (Australie), et plus particulièrement sa capitale Hobart. Tous les quatre ans une conférence internationale sur les carottes de glace est organisée par la communauté scientifique réunissant toutes les personnes travaillant sur l'archive glaciaire. Ce fut sûrement la meilleure conférence à laquelle j'ai participé. Bien que le décalage horaire et la fatigue m'aient joué des tours, notamment pendant ma présentation orale, les sujets présentés étaient passionnants et les scientifiques présents vraiment gentils et intéressants.

PAGES-OSM - mai 2017 : Dernière année de thèse, dernière conférence internationale. Cette

fois-ci je suis restée en Europe puisque la conférence avait lieu à Saragosse en Espagne. J'ai eu la chance d'avoir une présentation orale dans la session sur l'étude du climat du Quaternaire. Celle-ci s'est bien déroulée même si j'ai parlé beaucoup trop vite à cause du stress. C'était une très bonne conférence mais malheureusement il y avait 6 sessions en même temps. Je ne pouvais donc pas toujours assister à toutes les présentations qui m'intéressais. Néanmoins, les présentations auxquelles j'ai assisté étaient vraiment enrichissantes. J'ai eu l'occasion de revoir beaucoup de chercheurs rencontrés à PIRE et IPICS.

Toutes les conférences auxquelles j'ai eu la chance de participer ont été extrêmement bénéfiques pour mon doctorat. Elles me permettaient de faire le point sur l'avancée de mes travaux, de me tenir au courant des dernières découvertes scientifiques proches de mon sujet et surtout de perfectionner mon anglais. C'était également intéressant de participer à des conférences dans des domaines divers et parfois plus éloignés de mon sujet car cela me forçait à vulgariser mon sujet et mes travaux, ce qui est un très bon exercice.

5.2 La rédaction d'article scientifique

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion d'écrire un article scientifique pour la revue *Climate of the Past*. Ce fut un travail long, difficile et parfois laborieux. Je pense que tout le monde n'a pas l'aisance d'un écrivain, mais raconter une histoire scientifique dans une autre langue que la sienne n'est pas une mince affaire. Il s'agit d'un travail rigoureux et méticuleux et heureusement j'étais bien entourée.

Après six mois de thèse j'avais suffisamment avancé sur le modèle de densification pour présenter mon travail. J'ai donc commencé à faire de nombreux tests dans le but d'améliorer la robustesse des changements que j'allais présenter dans mon article. Finalement après plusieurs mois, entrecoupés de mesures en laboratoire (2 mois), j'ai enfin pu commencer la rédaction de l'article, en novembre 2015.

La chose la plus importante à faire avant de commencer la rédaction est de se mettre d'accord sur le plan avec les co-auteurs. Il faut qu'il soit le plus détaillé possible pour ne pas se perdre dans des explications longues et inutiles. Il faut avoir un fil conducteur que l'on va suivre

tout au long de la rédaction. La plupart des chercheurs nous préviennent, le premier article est souvent le plus long et le plus difficile à rédiger, simplement parce qu'on ne sait pas vraiment quoi faire, on a besoin d'être guidé et épaulé. Une fois qu'on est lancé dans l'écriture un autre problème surgit, la longueur de l'article. En effet, à l'inverse des manuscrits de thèse où l'on peut écrire beaucoup de choses sans vraiment se soucier de la longueur du chapitre et du manuscrit, un article doit être concis. Bien que la rédaction soit en anglais on se rend vite compte qu'on a beaucoup de choses à dire, et qu'une fois les figures et les tables ajoutées les 30 pages sont vite dépassées.

Finalement, après 10 mois de rédaction, pas toujours dans la joie et la bonne humeur, j'ai enfin pu soumettre mon article. Sur le moment on se sent vraiment soulagé, des mois de dur labeur enfin récompensés, mais il ne s'agit que de la soumission. Quelques semaines plus tard les premières reviews arrivent, parfois dures mais souvent justes. Pour moi c'est à partir de ce moment là qu'on commence à légèrement détester son propre article. En fait, cela devient compliqué de devoir reprendre des phrases, retoucher les graphiques, refaire des schémas alors qu'on l'a déjà fait des dizaines de fois. Les nerfs lâchent un peu, la relecture de l'article pour la 20 ou 30ème fois devient difficile pour tous les auteurs. Enfin, après des mois d'attente, de corrections, de corrections de la correction, l'article est accepté et c'est vraiment fini.

Pour moi ce travail a été vraiment difficile, je pense que certains chercheurs ont des facilités pour la rédaction, ce qui n'est clairement pas mon cas, du moins en anglais. Néanmoins, ce fut un travail très enrichissant au cours duquel j'ai beaucoup appris. C'est également le seul moyen de valoriser notre travail à l'échelle internationale. Je n'ai malheureusement pas eu le temps d'écrire un second d'article au cours de mon doctorat, mais je suis certaine que ce serait un exercice complètement différent du premier. Je pense aussi que chaque article est unique, certains doivent être plus faciles à rédiger que d'autres, et plus on en rédige, plus on est à l'aise.

5.3 Expériences en laboratoire et missions sur le terrain

Dans le cadre de mon doctorat de nombreuses analyses d'échantillons de glace étaient prévues, environ 300. Avant de pouvoir analyser tous ces échantillons en laboratoire, j'ai dû découper de la glace pendant plusieurs jours. Tout d'abord en Italie, à Milan pour découper les échantillons

de la carotte de Talos Dôme, plusieurs jours à -30°C . J'ai beaucoup aimé cette mission, les italiens m'ont très bien accueilli et j'étais contente de faire autre chose que de l'ordinateur. Il faut bien se rendre compte qu'en doctorat on passe énormément de temps sur son ordinateur, à lire des articles, traiter des données, réaliser des graphiques et quand on peut faire autre chose de ces dix doigts ça fait vraiment du bien. Ensuite, j'ai dû découper de la glace à Grenoble au Fontanil, cette fois-ci à seulement -25°C mais pendant une semaine entière. Heureusement ces missions sont très agréables, l'ambiance est souvent très bonne et les journées passent vite. Malgré le fait que ce soit dur physiquement, ce sont des moments que j'ai beaucoup appréciés. Une fois la glace découpée, il a fallu analyser les échantillons. Pour cela, Frédéric Prié, le technicien de mon équipe au LSCE, m'a montré le protocole à suivre pendant quelques jours avant de me laisser les rênes. Au début c'était un peu compliqué, j'avais peur de faire des bêtises et de gâcher la glace, qui coûte très très cher. Mais au fil des jours je me suis sentie de plus en plus à l'aise et j'avais du monde pour m'aider en cas de besoin. J'ai effectué des mesures pendant environ 2 mois, durant l'été 2015, puis j'ai dû laisser Frédéric finir pour que je puisse préparer une conférence. Par la suite, l'article sur le modèle de densification me prenait tellement de temps que je n'ai pas pu me remettre à faire des mesures, avec regret. Je me sentais vraiment utile quand j'effectuais les mesures. Voir les résultats apparaître au fil des jours me permettait de me rendre compte que ce que je faisais allait servir. Je crois que c'est pour ça que j'aime travailler en laboratoire et sur le terrain, je vois les résultats de mon travail rapidement. Cependant, la plus importante et la plus marquante de mes missions restait à venir. Elle a eu lieu en dernière année de thèse, de décembre 2016 à février 2017, j'ai pu réaliser mon rêve et partir sur le continent blanc. Je tiens encore une fois à remercier Amaëlle de m'avoir laissée prendre sa place dans le programme ASUMA. Ce fut la plus belle expérience de cette thèse, et de toute ma vie. En tout, je suis partie pratiquement 2 mois et demi. Je suis restée 7 semaines sur place à faire des relevés atmosphériques, isotopes de l'eau et aérosols, dans le cadre de mon travail de thèse. Je savais déjà à quel point j'adorais le terrain quand j'étais étudiante en géologie à l'université de Bordeaux, les sorties terrains étaient mes moments préférés. Mais là, dans ce contexte si unique et hostile, j'étais aux anges. Le trajet jusqu'à l'Antarctique est long, sauf si on réussit à obtenir une place dans un avion. Sinon il faut prendre l'Astrolabe, ou comme on l'appelle entre nous, le Gastrolabe. En effet, ce charmant bateau a un fond plat pour pouvoir naviguer plus facilement en milieu polaire, ce qui implique beaucoup de roulis (bateau qui

oscille de gauche à droite) et donc beaucoup de gens malades. Malgré tout ça, la traversée reste magique pour la plupart des gens. Nous partons de Hobart en Tasmanie pour traverser les 40^{ème} rugissants et les 50^{ème} hurlants, on voit des baleines, des orques et enfin le continent blanc. La vie sur place est très simple et très agréable. Nous vivons en petite communauté donc chacun doit mettre la main à la pâte. L'été il y a énormément de travail, chacun aide comme il peut, il faut réparer tout ce qui doit l'être avant que le froid hivernal n'arrive. Pour les scientifiques c'est le moment de faire tous les prélèvements et toutes les mesures dont nous aurons besoin car après les conditions deviendront beaucoup trop difficiles. Après des débuts laborieux, mes deux protocoles ont parfaitement bien marché, ce qui fut un soulagement pour moi. Sur place j'en ai profité pour en apprendre plus sur la faune polaire et dès que je le pouvais, j'allais aider les ornithologues sur le terrain car l'été ils ont énormément de travail. Il faut compter et suivre tous les manchots, puis les bébés qui naissent. Il faut baguer le plus d'animaux possibles pour pouvoir les suivre sur le long terme. Enfin après ces semaines magiques, je suis rentrée en France pour traiter les données et commencer à rédiger mon manuscrit de thèse. Je suis tombée amoureuse de l'Antarctique, j'ai donc l'intention d'effectuer un hivernage là bas dès l'année prochaine. Mon calendrier de thèse ne me permettait pas d'y retourner dès cette année.

5.4 Médiation des sciences

Un des aspects que j'ai le plus apprécié pendant ces trois années a été le travail de médiation. En effet, pendant mon doctorat j'ai eu la chance de réaliser de nombreuses interventions auprès de différents publics, et j'ai adoré. Je n'ai pas réalisé d'intervention pendant ma première année de thèse car je ne me sentais pas assez à l'aise pour cela. En revanche, à partir de la 2^{ème} année je commençais à suffisamment maîtriser mon sujet pour en parler facilement aux autres. La participation aux conférences m'a également aidée à prendre confiance en moi et à me sentir plus à l'aise sur certains sujets.

Le premier évènement auquel j'ai participé était la fête de la science, je devais tenir un stand tout l'après-midi avec une collègue et parler de l'acidification des océans à des élèves du primaire et du collège. J'étais vraiment stressée et j'avais surtout peur de dire une bêtise ou qu'ils ne comprennent rien à mes explications. Finalement, je me suis lancée en premier et c'était génial ! J'ai adoré voir leurs yeux ébahis au fur et à mesure que je racontais mon histoire, et toutes les

questions qu'ils avaient à chaque fois me prouvaient qu'ils étaient intéressés et avaient compris mon histoire. Je me suis découvert une nouvelle passion ce jour là. J'ai donc réitéré l'expérience dès que j'ai pu au cours des deux années suivantes. Mes meilleurs souvenirs sont associés aux classes qui ont suivi ma préparation et ma mission en Antarctique. J'étais suivie par 5 classes en tout : 2 classes de CP de Neuilly sur Seine, 1 classe de CM2 en Gironde (là où j'ai grandi) et 2 classes de 6^{eme} du XX^{eme} arrondissement de Paris. J'avais eu le temps de passer voir les deux classes de CP avant mon départ en Antarctique, pour les autres une présentation orale complète de mon travail et de la mission qui m'attendait leur avaient été envoyées. J'ai donc reçu de nombreux mails quand j'étais à DDU, je vous en ai mis quelques extraits dans la Figure 5.1.

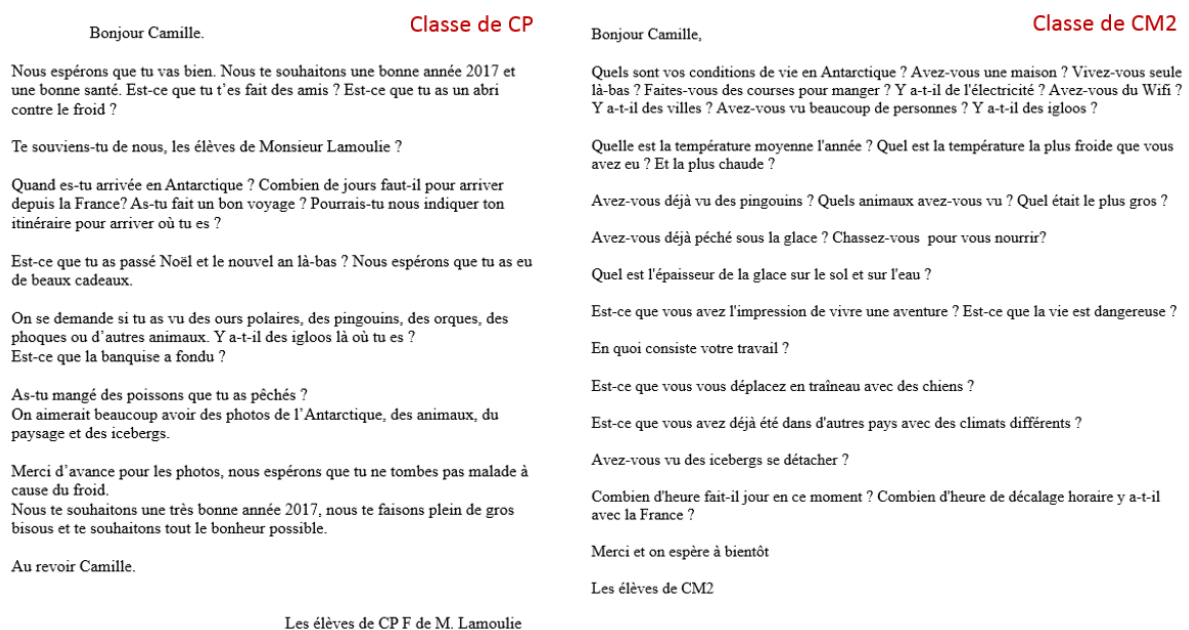


FIGURE 5.1 – Deux lettres reçues par une classe de CP et de CM2 pendant ma mission en Antarctique.

Je leur ai également à tous envoyés une carte postale de DDU, avec le tampon des terres australes et antarctiques françaises, ils étaient ravis. A mon retour je suis allée voir toutes les classes que j'ai pu pour leur montrer les résultats de ma mission ainsi que de nombreuses photos et vidéos que j'avais prises sur place. Leurs émerveillements et leurs innombrables questions m'ont rappelée à quel point ma mission était exceptionnelle. Quand on travaille dans le milieu scientifique polaire cela devient presque banal d'aller au Groenland ou en Antarctique. C'était exactement ce dont j'avais besoin en rentrant, voir des enfants bouche bée devant les photos des manchots et des phoques. Ce plaisir de transmettre mes connaissances sur le climat et les milieux polaires

m'a permis de prendre conscience que c'était ce que je voulais faire plus tard.

5.5 La rédaction du manuscrit

A l'inverse des articles scientifiques, j'ai beaucoup aimé rédiger mon manuscrit. Il s'agit également d'un exercice long et difficile mais très différent des articles. Premièrement, la rédaction se fait en français (sauf si on préfère rédiger en anglais), ce qui rend la tâche beaucoup plus agréable et rapide. Deuxièmement, on a pas de restriction sur la taille du manuscrit, on ne peut pas raconter tout ce qui nous passe par la tête, mais on a une certaine liberté qui est également très agréable. Troisièmement, cela permet de voir le travail accompli au cours de ces deux années et demi (il faut environ 6 mois pour écrire une thèse), et c'est vraiment un exercice très satisfaisant.

La rédaction de mon manuscrit a duré environ 7 mois, durée relativement convenable, certains écrivent plus vite que d'autres, bien sûr, mais il ne s'agit pas d'une course. Ces 7 mois furent enrichissants, durs, stressants, fatigants et finalement gratifiants. Dans mon cas, le début a été assez hésitant, bien sûr je ne savais pas trop comment faire, j'ai toujours peur de mal faire les choses, de ne pas partir dans la bonne direction. Au fil des mois, j'ai pris plus d'assurance et donc plus de plaisir à rédiger. Quand on commence à voir le bout, cela devient de plus en plus facile à rédiger. Il y a eu vraiment 2-3 mois très difficiles où l'on a peur de ne pas être dans les temps. Je voyais tout ce qu'il me restait à écrire et toutes les corrections que je devais encore apporter aux parties déjà écrites et je n'en voyais pas la fin. Dans mon cas, pas de chance, cette période est tombée pendant l'été, donc au stress s'est ajouté la frustration d'être bloquée alors que tout le monde était en vacances. Cependant, cela m'a aussi permis d'aller rédiger au calme chez mes parents et de prendre des pauses au moment où j'en avais vraiment besoin, entourée de ma famille et de mes amis.

Enfin, la délivrance est arrivée, j'ai fini de rédiger mes chapitres, de tenir compte de toutes les corrections et même de prendre le temps d'écrire un chapitre sur mon ressenti de ces années de doctorat. Au final, ce furent trois belles années où j'ai eu la chance de découvrir énormément de choses sur les sciences en général, le climat en particulier, la fragilité de la nature avec l'Antarctique, le monde de la recherche avec les conférences et les articles, mais surtout sur moi-même.

Entre doctorants on se demande souvent : "si c'était à refaire est ce que tu signerais?" Ma réponse est oui, si c'était à refaire, je signerais de nouveau, mais je ferai sûrement certaines choses différemment. Dans tous les domaines ces années furent enrichissantes et je ne les oublierai jamais. Elles m'auront permis de passer d'étudiante en géologie peu sûre d'elle à jeune chercheuse en paléoclimatologie qui sait ce qu'elle veut. Plus que tout, elles m'auront permis de réaliser mon rêve, étudier le climat à travers la glace et cerise sur la gâteau, fouler l'Antarctique...preuves à l'appui ! (Figure 5.2).



FIGURE 5.2 – Photos prises lors de ma mission à DDU : (a) un dimanche après midi sur la banquise, (b) retour sur le navire "Astrolabe" en slalomant entre les icebergs, (c) relevés sur le glacier de l'Astrolabe par mauvais temps et (d) installation d'un radar sur le glacier de l'Astrolabe par beau temps.

5.6 Bilan des compétences acquises au cours du doctorat

Dans cette section je présente une liste exhaustive des compétences acquises au cours de mon doctorat :

- **l'anglais** : en trois ans de thèse j'ai plus amélioré mon anglais qu'en 10 ans d'étude. Mon niveau au début de ma thèse était vraiment faible, maintenant je suis capable de suivre une conversation, de m'exprimer (et me faire comprendre) et de lire l'anglais facilement.

- **le travail en équipe** : bien que le travail d'équipe ne m'ai jamais posé de problème, c'est un atout qu'on acquiert un peu plus pendant son doctorat et qui s'avère très précieux dans le monde du travail.

- **l'autonomie** : elle peut se présenter sous plusieurs formes, pour le travail de recherche, le travail en laboratoire ou encore le travail sur le terrain. Je dois dire que j'ai énormément appris dans les trois domaines. Ma mission en Antarctique a été la plus bénéfique sur mon apprentissage de l'autonomie. Je me suis retrouvée seule sur une île pratiquement coupée du monde à devoir monter une expérience que je n'avais jamais réalisée. Ce fut un excellent exercice !

- **la rédaction de projet ou d'article** : pendant une thèse on écrit énormément de rapports et de compte-rendus, mais aussi des projets et des articles. Cet exercice rédactionnel est vraiment important. Il nous permet de valoriser notre travail et de faire le point sur les avancements de nos projets. J'ai par exemple dû écrire un projet pour obtenir une bourse (L'Oréal Unesco pour les femmes et la science) qui m'a permis de réaliser le travail à fournir et l'organisation nécessaire pour mettre en place une mission.

- **la vulgarisation scientifique** : il s'agit pour moi de l'exercice le plus important dans n'importe quel domaine. Dans le cas des sciences, la médiation est essentielle pour expliquer clairement aux gens le fonctionnement du système climatique, le rôle de l'homme sur le climat et la difficulté à prédire le climat des prochaines décennies de notre planète. Comme je l'ai dit plus tôt, c'est l'aspect que j'ai le plus apprécié dans le cadre de mon doctorat et le domaine dans lequel je souhaite travailler après mon doctorat.

Conclusion

Au cours de ce manuscrit, j'ai présenté plusieurs travaux sur lesquels j'ai travaillé pendant mon doctorat. Les trois sujets auxquels nous nous sommes intéressés étaient : le modèle de densification, la mesure et l'analyse des isotopes de l'eau et des aérosols en Antarctique de l'Est et pour finir l'étude des isotopes de l'air aux échelles orbitales et millénaires pour trois sites antarctiques. Toutes ces études avaient pour but d'améliorer la compréhension des processus qui gouvernent la variabilité des isotopes de l'air piégé dans la glace pour pouvoir les utiliser dans les reconstructions climatiques.

Le premier travail que j'ai présenté a été l'analyse en profondeur du modèle de densification du LGGE, et tout particulièrement notre travail sur la dépendance à la température avec l'énergie d'activation. Nous avons réévalué et testé de nombreux paramètres et formulations. Un long travail de regroupement des profils de densité dans les névés actuels et de $\delta^{15}N$ sur les déglaciations a également été réalisé afin d'identifier les processus de densification dans lesquels la formulation de la dépendance de la densification à la température pouvait être révisée pour améliorer la simulation du $\delta^{15}N$ en période glaciaire en Antarctique. Nous avons ensuite proposé une dépendance à la température des énergies d'activation en utilisant l'étude du frittage à chaud des céramiques comme analogue. Pour finir, nous avons incorporé l'effet des poussières sur la densification dans le modèle en se basant sur l'idée de [Freitag et al. \[2013\]](#).

Toutes ces retouches effectuées sur le modèle de densification du LGGE ont permis d'améliorer les estimations du $\Delta\text{âge}$, tout particulièrement pour les sites antarctiques en période glaciaire, ce qui implique une meilleure compréhension du lien entre la température et les gaz à effet de serre pour ces périodes. Nous avons utilisé plusieurs énergies d'activation dans la nouvelle version du modèle qui représentent plusieurs mécanismes de densification. Cependant nous n'avons pas de preuves directes de l'existence de ces différents mécanismes dans la den-

sification de la glace. D'autre part bien que l'effet des poussières améliore sensiblement les simulations pour les sites antarctiques, il les dégrade pour les sites groenlandais.

Perspectives : Il serait intéressant d'effectuer des études de déformation en laboratoire à très basses températures pour identifier les différents mécanismes spécifiques aux sites extrêmes. Afin de séparer l'effet de l'accumulation de l'effet de la température dans les sites froids d'Antarctique il serait judicieux de faire des mesures ($\delta^{15}\text{N}$) sur des sites avec des couples température/accumulation différents des sites extrêmes auxquels nous nous sommes particulièrement intéressés. Comme par exemple le site de Pôle Sud (90°S ; -49°C ; $6.4 \text{ cm.w.e.yr}^{-1}$) pour lequel nous avons une carotte qui couvre la dernière déglaciation avec des mesures de $\delta^{15}\text{N}$ et qui possède une très basse température mais un taux d'accumulation plus élevé que celui de Dôme C ou de Vostok. Le site de Lock-in ($74^\circ08'\text{S}$ $126^\circ10'\text{E}$; -53.15°C ; $4.5 \text{ cm.w.e.yr}^{-1}$) situé à 130 km de Dôme C serait également un très bon candidat, néanmoins les échantillons actuellement en notre possession ne couvrent pas de déglaciation. Nous pourrions également chercher d'autres endroits en Antarctique avec des couples accumulation/température différents de ceux des sites déjà étudiés.

Pour mieux identifier le rôle des poussières, nous pourrions tout d'abord travailler à l'adaptation de l'implémentation des poussières pour le modèle du LGGE. En effet, les formulations que nous avons utilisé sont adaptées au modèle de [Herron and Langway \[1980\]](#). Nous avons identifié que la formulation de [Freitag et al. \[2013\]](#) ne fonctionne pas pour les sites du Groenland, à contenu riche en poussières. Il y a donc certainement une seule gamme dans laquelle ce formalisme fonctionne et il est nécessaire de le déterminer. Pour finir, l'utilisation du calcium seul comme traceur des variations des concentrations en poussières ne semble pas adéquate car il ne distingue pas les poussières solubles et insolubles, or ces deux types de poussières n'ont pas le même impact sur la densification du névé ([Durand et al. \[2006\]](#)). [Fujita et al. \[2016\]](#) proposent l'utilisation d'autres espèces chimiques comme le chlore ou le sodium comme alternative.

Le second travail que j'ai présenté concernait l'étude atmosphérique d'une zone côtière en Antarctique. Les mesures en isotopes de l'eau et aérosols au cours de l'été austral ont été analysées. Le 1^{er} résultat de cette étude est l'enregistrement des cycles diurnes dans les iso-

topes de l'eau, ce qui est différent des observations existantes sur les sites côtiers où les cycles diurnes n'ont jamais été observés. Les mesures en isotopes de l'eau ont également montré un fort potentiel puisqu'elles n'enregistraient pas simplement les variations d'humidité ou de température : pendant la période neigeuse enregistrée au cours de la campagne les cycles diurnes sont visibles sur les profils d'humidité et de température mais plus clairement sur les profils des isotopes de l'eau. Le 2^{ème} résultat est que nous n'avons pas observé de lien entre les isotopes de l'eau et les aérosols comme nous nous y attendions. En effet, [Sinclair et al. \[2014\]](#) utilisent la bonne corrélation entre d-excess et concentrations en sodium comme indicateur de la glace de mer.

Perspectives : De nombreuses perspectives existent quant à ce travail, tout d'abord au vu des résultats il serait judicieux de continuer les mesures car le site de DDU semble très prometteur (première fois que l'on mesure les cycles diurnes dans les isotopes de l'eau sur un site côtier). Comme la chimie est mesurée chaque année depuis 1991, elle a permis une bonne compréhension des processus qui influencent chaque espèce d'aérosol. Il serait vraiment intéressant d'avoir plusieurs années de mesures pour les isotopes de l'eau, si possible des années avec des débâcles de la banquise pour voir l'effet sur les cycles diurnes. De plus, des campagnes plus longues seraient également intéressantes pour visualiser les changements sur les isotopes de l'eau pendant l'hiver et l'impact sur les cycles diurnes, obtenir des informations sur la stratification de l'atmosphère ou encore l'effet des vents sur les isotopes de l'eau. Le couple isotopes de l'eau/chimie pourrait également être étudié par exemple toute une année pour suivre son évolution. Des analyses plus poussées des données que j'ai acquises pourraient être réalisées, comme l'étude de périodes avec et sans neige, de périodes où l'on distingue un découplage entre isotopes de l'eau et chimie, mais également l'utilisation de la modélisation régionale du climat qui a déjà été développée pour la Terre Adélie (modèle MAR; [Amory et al. \[2015\]](#)). Pour finir, une étude entre DDU et Dôme C semble prometteuse puisque les sources marines de Dôme C proviennent de DDU.

Le troisième et dernier travail que j'ai présenté concernait l'étude des isotopes de l'air à différentes échelles de temps pour des sites antarctiques. Notre question principale était : **qu'est ce qui gouverne les changements en $\delta^{15}N$ lors des déglaciations ?**

Nous avons donc essayé d'identifier tous les paramètres pouvant jouer un rôle sur les changements en $\delta^{15}N$. Premièrement, nous avons pu éliminer le rôle du fractionnement thermique. Bien que le modèle du LGGE simule un fractionnement pendant les déglaciations, les données mesurées n'en indiquent pas. Deuxièmement, la température ne semble pas jouer un rôle prépondérant sur les changements en $\delta^{15}N$ lors des déglaciations dans les sites antarctiques froids, ce qui est en accord avec les résultats du Chapitre 2. Troisièmement, nous avons conclu que l'accumulation jouait un rôle important sur les changements de $\delta^{15}N$ lors des déglaciations. Pour finir, grâce à l'étude de la T3, nous avons pu découpler l'effet des poussières seules de celui du couple température/accumulation. En effet, pendant la T3, le pic de poussières précède le pic de température et d'accumulation de 15ka. Nous avons conclu que les poussières jouent un rôle sur les changements de $\delta^{15}N$ lors des déglaciations qu'il est important de prendre en compte. Nous avons également étudié le découplage observé entre les isotopes de l'eau et les isotopes de l'air entre 251ka et 257ka. Pour cela nous avons effectué une comparaison multiproxies qui nous a permis d'avancer l'hypothèse d'un déplacement des fronts polaires dû à un évènement de Heinrich qui masque l'augmentation de T_{site} enregistrée dans les isotopes de l'eau (δD constant car la T_{site} et la T_{source} augmentent simultanément). Un mécanisme semble aussi à l'œuvre pour d'autres terminaisons comme la T4 où les isotopes de l'air montrent une augmentation précoce comparé aux isotopes de l'eau. Pendant cette période, et comme pour la T3 il y a plusieurs évènements de Heinrich au moment de la déglaciation alors que d'autres déglaciations (comme la T2 par exemple) ne montrent qu'un seul gros évènement de Heinrich. Pour finir nous avons étudié le comportement du $\delta^{15}N$ lors d'évènements plus rapides comme des AIM pour comparer avec les déglaciations. Pour les trois sites présentés le $\delta^{15}N$ montre le même comportement que lors des déglaciations, c'est donc l'accumulation qui domine, également pour les évènements rapides. Pour les AIM, comme les déglaciations, nous avons un bon accord entre modèle et données sur les tendances.

Perspectives : Les données et simulations n'étant pas en accord pour le fractionnement thermique, il serait intéressant d'effectuer des mesures en $\delta^{15}N$ et $\delta^{40}Ar$ avec une bonne précision pour clarifier le rôle de l'effet thermique pendant une déglaciation. Afin d'étudier le mécanisme ayant lieu pendant la T4 il faudrait faire des mesures à haute résolution en isotopes de l'air pour les comparer à celles en isotopes de l'eau.

Le fait que le $\delta^{15}N$ réponde visiblement aux changements climatiques locaux lors des AIM suggère que ce paramètre pourrait être plus utilisé dans le futur pour étudier la dynamique climatique entre Hémisphère nord et Antarctique lors de la variabilité millénaire (D/O et AIM). En effet, à partir de mesures de CH_4 et de $\delta^{15}N$ dans une même carotte de glace Antarctique, nous pourrions avoir des informations directement sur la même échelle de profondeur (sans incertitude sur la chronologie) entre variations climatiques dans l'hémisphère nord (CH_4) et variations locales d'accumulation en Antarctique ($\delta^{15}N$). Il faudrait donc refaire des mesures, CH_4 et $\delta^{15}N$, à Talos Dôme mais cette fois-ci à très haute résolution.

Mon travail de thèse s'est essentiellement concentré sur la comparaison modèle/données ainsi que sur les processus associés. J'ai essayé de comprendre et d'identifier les processus impactant les teneurs en $\delta^{15}N$ et finalement j'ai utilisé ces données pour mieux décrire les mécanismes climatiques lors des déglaciations.

Avant ma thèse, nous avons toujours utilisé les isotopes de l'air comme seul indicateur des épaisseurs de névé passés en Antarctique et au Groenland. Après ma thèse, nous savons que lors des déglaciations, c'est l'accumulation qui domine notamment pour les sites très froids, ce qui veut dire que les changements en $\delta^{15}N$ peuvent nous renseigner sur les changements en accumulation pour les sites étudiés. L'étude couplée des isotopes de l'eau et des isotopes de l'air nous a également appris que les isotopes de l'eau, utilisés comme marqueurs des variations de température et d'accumulation, n'enregistraient pas toujours toutes les variations climatiques, à l'inverse des isotopes de l'air qui ont une sensibilité différente. Nous pouvons donc conclure que les isotopes de l'air nous apportent des informations importantes et complémentaires à celles des isotopes de l'eau sur les variations de la température et de l'accumulation lors des variations climatiques.

Annexes

Rapport mission ASUMA 2016-2017

Dans le monde...

Asuma : un raid scientifique pour documenter la zone côtière de l'Antarctique

Le bilan de masse de surface des grandes calottes, c'est-à-dire le bilan comptable entre apports (précipitation, dépôt de neige par le vent, givre) et pertes (fonte, sublimation, érosion de la neige par le vent) de masse d'eau en surface des calottes, réagit en permanence aux variations du climat. Selon les estimations actuelles, l'augmentation de l'accumulation de neige en surface de l'Antarctique prévue pour la fin du XXI^e siècle (15 % environ) représentera une compensation de l'élévation du niveau des mers d'environ 5 cm (voire 15 cm d'ici à 2200). Cette évolution prend en compte les conséquences de l'augmentation de l'humidité atmosphérique en réponse au réchauffement climatique, mais prend mal en considération les changements potentiels de circulation atmosphérique au-dessus de l'océan Austral et le long des côtes qui bordent l'Antarctique. Pourtant, en raison des variations attendues du gradient de pression entre moyennes et hautes latitudes, des déplacements du rail des dépressions sont prévus dans l'hémisphère Sud au cours du prochain siècle. C'est d'ailleurs déjà le cas, et des effets devraient déjà se faire sentir sur le bilan de masse de surface de l'Antarctique de l'Est. Certes, le bilan de masse de surface de cette partie du continent ne semble pas avoir connu de tendance notable au cours des dernières décennies, mais cette conclusion est facilement remise en doute en raison du manque de données de terrain de long terme, tout particulièrement dans la zone côtière de cette partie du continent.



Figure 1. Ensemble des tracteurs et caravanes constituant le convoi du raid Asuma.

Le 1^{er} décembre 2016, le raid scientifique Asuma (*improving the Accuracy of the Surface Mass balance of Antarctica*) quittait la base de Cap Prud'homme en Antarctique, à quelques kilomètres de la base française de Dumont-d'Urville, en direction du centre du continent (figure 1). À bord de quatre tracteurs à chenilles et d'une dameuse, cinq scientifiques de l'Institut des géosciences de l'environnement (IGE) étaient épaulés par trois mécaniciens de l'Institut polaire Paul-Émile-Victor (Ipev) et un médecin. Pendant un peu plus d'un mois, ils ont parcouru 1 371 km sur la calotte polaire pour contribuer à améliorer la connaissance du continent antarctique

et mieux évaluer les variations spatiotemporelles de son bilan de masse de surface et relier ces variations à d'éventuels changements de circulation dans la région.

Le raid Asuma s'est principalement déroulé dans la zone de transition entre la côte et le plateau antarctique (figure 2). Les variations spatiales du bilan de masse de surface ont été évaluées par des mesures réalisées à l'aide d'un radar de surface (*Ground Penetrating Radar*), effectuées en continu sur les 1 371 km du raid, mais aussi sur 470 km de transects complémentaires. Afin de comprendre les variations observées et de les

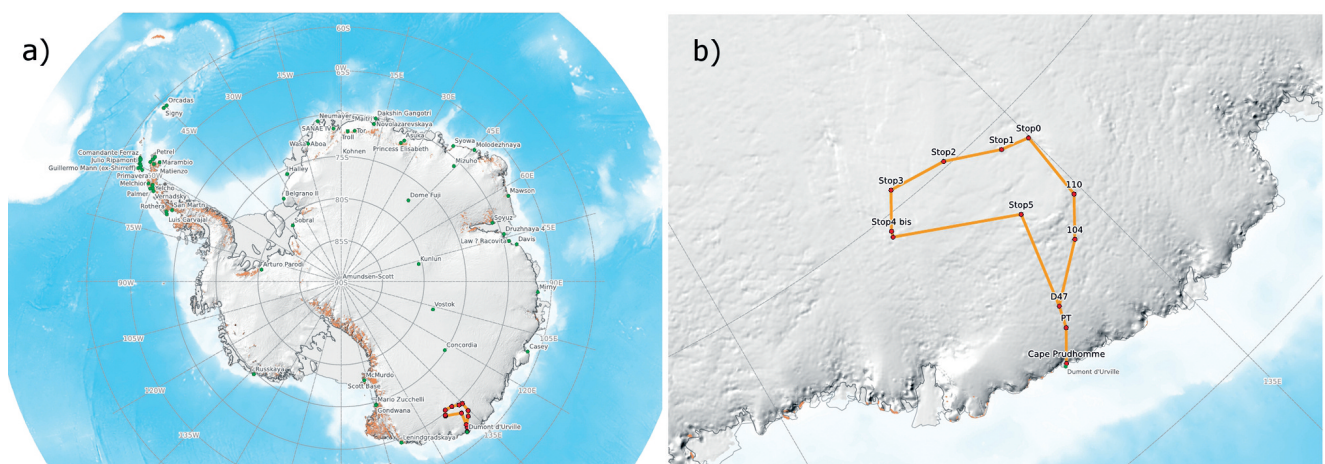


Figure 2. Trajectoire du raid Asuma : a) localisation ; b) trajet sur la partie côtière de la Terre-Adélie.

interpoler à l'aide des mesures satellitaires, des analyses de la rugosité de surface, de l'albédo et des propriétés physiques de la neige (surface spécifique, taille des grains, dureté, densité, etc.) ont été effectuées pratiquement tous les 40 km. Les variations météorologiques locales indispensables à l'interprétation de ces données physiques ont ainsi été analysées grâce à deux stations météorologiques permanentes (figure 3) installées à l'intérieur du continent pour analyser la turbulence (profil de vent et de température, flux de neige transporté par le vent), le bilan d'énergie de surface (rayonnement, albédo multi-bandes) et les caractéristiques thermiques dans le névé (grappes de température). Ce suivi a été complété par l'installation de deux stations météorologiques complémentaires en zone côtière, munies de capteurs de mesures d'albédo multi-bandes, permettant d'analyser le métamorphisme et les changements de taille de grain dans la région côtière, marquée par de la fonte en surface. Mieux évaluer la fonte et ses rétroactions sur l'albédo de la neige est en effet crucial dans le cadre de l'étude du réchauffement climatique.

Le suivi des variations spatiotemporelles de la rugosité de surface constituait un des points forts de ce raid. Ce focus particulier a été porté en raison de son impact sur les mesures altimétriques radar, mais aussi sur le bilan d'énergie de surface (albédo de surface, flux turbulents). La réalisation de mesures de rugosité par scans lasers (lidar monté



Figure 4. Préparation du carottier pour les mesures de surface.

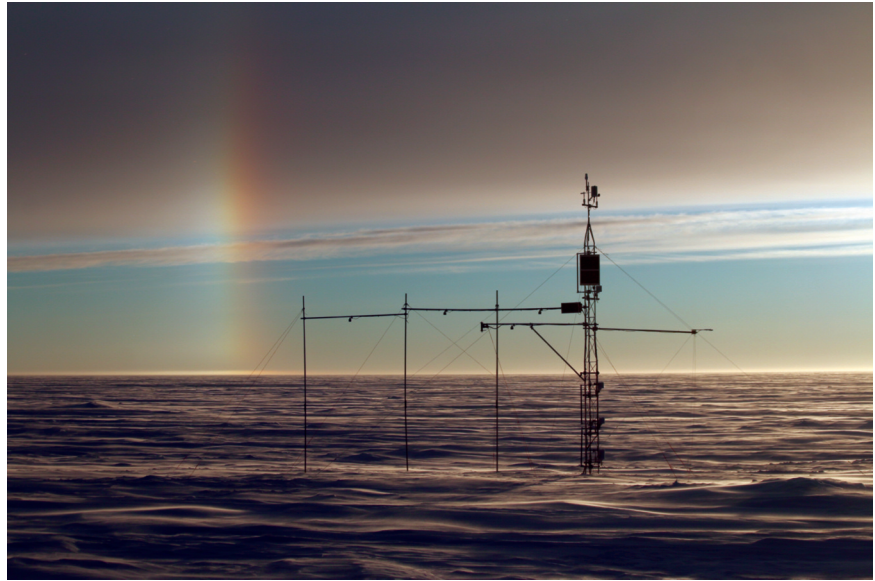


Figure 3. Station météorologique permanente installée 400 km à l'intérieur du continent.

sur une des caravanes du raid) et par une approche de type stéréophotogrammétrie multi-vues (sur un mât) a ainsi permis de caractériser la rugosité en plus de vingt sites différents.

Enfin, pour analyser l'évolution de temporelle du bilan de masse de surface, en conséquence des changements d'origine des masses d'air, vingt-cinq carottes de glace ont été collectées (figure 4) tous les 50 km environ afin d'analyser le contenu de la glace en aérosols et en isotopes de l'eau. Ces carottes seront analysées pour rechercher l'occurrence d'éventuels changements de circulation atmosphérique en Terre-Adélie. Pour ce faire, il sera indispensable de savoir retracer l'origine des masses d'air à partir des signaux enregistrés dans les carottes extraites. Étape préalable à cette compréhension, les signaux enregistrés

dans la glace doivent ainsi être reliés aux compositions isotopique et chimique des masses d'air au-dessus de la zone d'étude. C'est pourquoi, simultanément au raid, un instrument de spectroscopie laser a été déployé pour la première fois sur la base côtière de Dumont-d'Urville en Antarctique. Cet instrument a permis de mesurer en continu la composition isotopique de la vapeur d'eau pendant 40 jours (figure 5) et d'identifier clairement un fort cycle diurne (amplitude en $\delta^{18}\text{O}$ de 5 ‰) qui n'est pas observé dans les enregistrements effectués sur d'autres sites côtiers en région polaire. Les périodes de forte précipitation neigeuse sont aussi clairement enregistrées dans cette série de mesures.

En parallèle aux mesures de composition isotopique à la base de Dumont-d'Urville, des filtres d'aérosols ont été prélevés toutes les

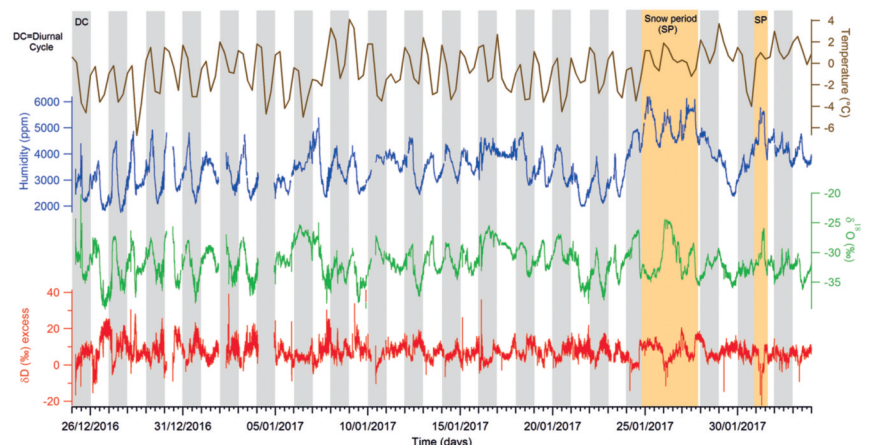


Figure 5. De haut en bas : variations de température ($^{\circ}\text{C}$), d'humidité (ppm), de $\delta^{18}\text{O}$ dans la vapeur et de D-excess (excès en deutérium, dans la vapeur) à la station météorologique de Météo-France de Dumont-d'Urville lors de la saison 2016-2017.

4 heures. Le but est de combiner les valeurs de composition isotopique et de composition chimique avec une analyse des rétrotrajectoires atmosphériques afin de caractériser l'origine des masses d'air au-dessus de Dumont-d'Urville, en particulier de documenter les arrivées d'air marin en lien avec les conditions météorologiques. Le lien avec l'étendue de glace de mer (absence de débâcle lors de l'été austral 2016-2017) sera aussi exploré.

Le raid a aussi revisité des sites célèbres comme le site de Charcot, lieu du premier hivernage français sur le continent effectué par Claude Lorius, Roland Schlich et Jacques Dubois. Les étapes de cette aventure ont été partagées à distance avec des écoles maternelles, collèges et lycées par le biais d'un blog et d'un concours de parrainage des carottes forées sur le terrain (<https://asumablog.wordpress.com>).

Le bilan du raid Asuma est très positif avec la réalisation de plus de 90 % des objectifs initiaux. Néanmoins, effectuer des mesures et des carottages au cœur de

l'Antarctique reste un challenge, comme le rappellent certaines mésaventures lors du raid. La zone étudiée présente une température moyenne de l'ordre de -45°C et le névé devient rapidement difficile à forer en profondeur avec un carottier adapté aux forages sur les glaciers de montagne de températures plus clémentes. Les blocages du carottier, par deux fois, nous ont ainsi contraint à limiter la profondeur de nos forages. L'analyse des données acquises sera maintenant effectuée à l'IGE, mais aussi dans les laboratoires partenaires, au Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) et au Laboratoire d'études en géophysique et océanographie spatiales (Legos), avec en ligne de mire le prochain raid qui sera effectuée entre Dôme C et le pôle Sud en 2018-2019 (projet ANR – EAIIST).

Remerciements

Le raid Asuma est un programme soutenu par l'ANR (Agence nationale de la recherche) et l'Ipev (Institut Paul-Émile-Victor). Les opérations

scientifiques ont bénéficié d'équipements (carottiers, caravanes laboratoires équipées) spécifiquement acquis pour la réalisation de raids scientifiques dans le cadre de l'Equipe Climcor (paleoCLIMatic CORing: high resolution and innovations). La réussite de ce raid est aussi le résultat de l'implication des autres membres du programme : Fifi Adodo, Julien Beaumet, Sentia Goursaud, Gilles Delaygue, Michel Fily, Hubert Gallée, Gerhard Krinner, Olivier Magand, Bénédicte Minster, Anaïs Orsi, Frédéric Prié, Frédérique Rémy et Joël Savarino.

**Vincent Favier¹, Laurent Arnaud¹,
Bruno Jourdain¹,
Emmanuel Le Meur¹,
Ghislain Picard¹, Camille Bréant²,
Amaelle Landais², Michel Legrand¹,
Valérie Masson-Delmotte²,
Susanne Preunkert¹**

1. Institut des géosciences de l'environnement, CNRS / IRD / Université de Grenoble-Alpes (UGA) / Grenoble Institut national polytechnique (INP), Grenoble
2. Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE), CEA / CNRS / UVSQ, Gif-sur-Yvette

En France...

Philippe Ciais, médaillé d'argent du CNRS



Le CNRS a décerné une médaille d'argent à Philippe Ciais, chercheur CEA au Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) depuis 1994. Les travaux de Philippe Ciais portent sur de nombreux aspects du cycle du carbone et du rôle des écosystèmes continentaux dans le système climatique. Le caractère fondateur de ces travaux et leur influence dans la discipline sont largement reconnus en France et à l'étranger.

Au début de sa carrière, Philippe Ciais a montré comment les isotopes ^{13}C et ^{18}O du CO_2 atmosphérique pouvaient être utilisés pour contraindre les flux de carbone continentaux. Il a ainsi mis en évidence l'existence d'un puits important de carbone dans l'hémisphère Nord dû à la végétation. Philippe a ensuite largement contribué à conforter et à développer ces techniques

d'inversion pour contraindre les puits et les sources de CO_2 , qu'ils soient d'origine anthropique ou naturelle. Il a par exemple montré avec ses collègues du LSCE que la variabilité interannuelle du taux de croissance du CO_2 atmosphérique était due à la biosphère continentale des régions tropicales, alors que celle du CH_4 atmosphérique était due aux zones humides. Philippe a pris part aux premières simulations climatiques couplant l'évolution du climat et celle de la biosphère, qui ont permis d'alerter sur la diminution des puits naturels continentaux de carbone dans un climat plus chaud. Il a aussi aidé à inclure une représentation plus réaliste de l'agriculture et des écosystèmes gérés dans les modèles globaux et mis en évidence leur importance dans les bilans de carbone. Ses travaux se poursuivent avec la prise en compte des cycles biogéochimiques de l'azote et du phosphore qui interagissent avec celui du carbone.

Par ailleurs, Philippe a piloté le développement d'un réseau de surveillance des gaz à effet de serre en France, qui est devenu une composante clé du Système intégré d'observation du carbone (*Integrated Carbon Observation System* ou *Icos*¹) dont il a coordonné la phase préparatoire en Europe. Il a été codirecteur du *Global Carbon Project*² à l'origine du *Global Carbon Atlas*³ et auteur principal du 5^e rapport d'évaluation du Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (Giec).

Cette médaille récompense donc une carrière qui, loin d'être finie, est déjà extrêmement riche !

Olivier Boucher
Institut Pierre-Simon Laplace

1. www.icos-ri.eu
2. www.globalcarbonproject.org
3. www.globalcarbonatlas.org

Reutenauer et al., 2015



Quantifying molecular oxygen isotope variations during a Heinrich stadial

C. Reutenauer¹, A. Landais², T. Blunier¹, C. Bréant², M. Kageyama², M.-N. Woillez^{2,a}, C. Risi³, V. Mariotti², and P. Braconnot²

¹Centre for Ice and Climate, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark

²Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), Laboratoire des Sciences de Climat et de l'Environnement (LSCE), UMR8212 (CEA-CNRS-UVSQ), CE Saclay, Orme des Merisiers, Bat. 701, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

³Laboratoire de Météorologie Dynamique UMR8539, IPSL/CNRS/UPMC, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

^anow at: IFPEN, 14 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

Correspondence to: C. Reutenauer (creuten@nbi.ku.dk)

Received: 22 May 2015 – Published in Clim. Past Discuss.: 23 June 2015

Revised: 1 November 2015 – Accepted: 5 November 2015 – Published: 19 November 2015

Abstract. $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) undergoes millennial-scale variations during the last glacial period, and systematically increases during Heinrich stadials (HSs). Changes in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ combine variations in biospheric and water cycle processes. The identification of the main driver of the millennial variability in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is thus not straightforward. Here, we quantify the response of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ to such millennial events using a freshwater hosing simulation performed under glacial boundary conditions. Our global approach takes into account the latest estimates of isotope fractionation factor for respiratory and photosynthetic processes and make use of atmospheric water isotope and vegetation changes. Our modeling approach allows to reproduce the main observed features of a HS in terms of climatic conditions, vegetation distribution and $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation. We use it to decipher the relative importance of the different processes behind the observed changes in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. The results highlight the dominant role of hydrology on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and confirm that $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ can be seen as a global integrator of hydrological changes over vegetated areas.

1 Introduction

Oxygen is one of the most abundant species in atmospheric air. As oxygen is produced by photosynthesis and consumed by respiration, a record of oxygen concentration in the past should help us to constrain these two major biospheric fluxes on Earth and potentially provide information on their link with the carbon cycle.

Changes in the O_2/N_2 ratio can be measured in air trapped in ice cores back to 800 kyr (Bender, 2002; Kawamura et al., 2007; Landais et al., 2012; Lemieux-Dudon et al., 2015). Unfortunately the O_2/N_2 ratio in ice cores does not provide a direct information on the true atmospheric variations because it is affected by permeation through the ice lattice during bubble formation at pore close-off, roughly 100 m below the ice sheet surface, and by gas loss during ice core storage. These effects have less impact on the isotopic composition of oxygen. These isotopic compositions have thus been explored as possible constraints on biospheric productivity (Luz et al., 1999).

When dealing with isotopes, it is standard to use the isotope ratio, R , defined as the fraction of the abundance of the rare isotope over the dominant one in a substance. Since changes in isotope ratios through natural processes are very small, they are expressed in relation to a standard (recent air and Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) being

used for O_2 and H_2O , respectively) using the δ notation,

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}R_{\text{sample}}}{{}^{18}R_{\text{standard}}} - 1. \quad (1)$$

$\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of atmospheric oxygen have been measured for the period of the past 800 kyr with a mean resolution of about 1500 years (e.g., Landais et al., 2010, and references therein; Blunier et al., 2012). As shown by Bender et al. (1994), $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen, noted $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ hereafter, cannot easily be related to biospheric productivity through photosynthesis and respiration fluxes. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations actually reflect for a large part the isotopic composition of the meteoric water. The latter is transmitted to the plant through its roots and stems to the leaves, where photosynthesis produces oxygen with an isotopic composition close to the isotopic composition in leaf water. Respiration modifies the isotopic composition of atmospheric oxygen in a complex way. While the processes consuming oxygen enrich atmospheric oxygen through a preferential consumption of the lightest molecules, individual biological pathways are associated with a wide range of oxygen fractionations (Helman et al., 2005).

Based on fractionation factors available at the time, Bender et al. (1994) established that the relative proportion of oceanic vs. terrestrial biospheric productivities together with the difference in isotope fractionation over land and ocean were driving the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ budget. Several studies have built on this idea and interpret the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations mainly as variations in the oceanic vs. terrestrial biospheric productivities (Hoffmann et al., 2004; Ciais et al., 2012). However, recent measurements have revealed that, overall, fractionation associated with oceanic productivity is very similar to its terrestrial counterpart (Hendricks et al., 2004; Eisenstadt et al., 2010), questioning the interpretation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ as an indicator of the relative proportion of oceanic vs. terrestrial biosphere productivity (Luz and Barkan, 2011b).

Despite the complex interpretation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, several robust features have already been observed that highlight the potential of these measurements. At the orbital scale, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is showing clear variations at a 23 kyr periodicity (Dreyfus et al., 2007). This strong link with precession is probably related to the variations in the hydrological cycle at low latitudes (Bender et al., 1994). Indeed, variations related to the monsoon regime strongly imprint the isotopic composition of meteoric water as observed in speleothem records (e.g., Wang et al., 2008). They are easily transmitted to the isotopic composition of atmospheric oxygen because the major part of the biospheric productivity, and hence photosynthesis, is occurring in the tropics and subtropics.

At the millennial scale, it has recently been shown that $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is responding to the abrupt climate changes of the last glacial period (Landais et al., 2007a; Severinghaus et al., 2009). Millennial-scale climate variability is perhaps best known from the Greenland ice cores, where it is manifested

in the stable water isotopes of ice. During the last glacial period, these cores show 25 Dansgaard–Oeschger (DO) events (NGRIP members, 2004). A DO event typically exhibits a sawtooth pattern: (i) a cold phase (Greenland stadial, noted GS hereafter) lasting from centuries to millennia, followed by a warm phase (Greenland interstadial, GI) starting with (ii) a rapid transition (a few decades) with an amplitude of up to $16 \pm 2.5^\circ\text{C}$ (Landais et al., 2004; Huber et al., 2006; Kindler et al., 2014), and ending with (iii) a gradual cooling before an abrupt decrease towards cold, stadial values.

During the last decade, mechanisms of glacial abrupt events have been investigated using coupled ocean–atmosphere models of varying complexity (e.g., Kageyama et al., 2010, 2013; Stouffer et al., 2006). Recent hypotheses often invoke internal variability (Kleppin et al., 2015; Dokken et al., 2013), involving sea ice–atmosphere interactions (e.g., Li et al., 2005, 2010), through ice–albedo feedback and the impact of sea ice cover on regional temperatures by preventing heat exchange between the ocean and atmosphere. There remains robust evidence from multiple lines of paleoceanographic information and modeling that millennial-scale variability is linked to changes in the Atlantic meridional overturning circulation (AMOC) intensity (e.g., Mc Manus et al., 1998), potentially initiated by large freshwater input in the North Atlantic (e.g., Broecker et al., 1990). The presence of ice rafted debris (IRD; Ruddiman, 1977; Heinrich, 1988) in marine sediments from the North Atlantic region during the largest GS document episodes of massive iceberg discharge in the North Atlantic (Heinrich events) mainly from the Laurentide (H2, H4, H5) and Fennoscandian (H3, H6) ice sheets (Grousset et al., 1993; Guillevic et al., 2014 and references therein). Even though IRD is present in each GS (Elliot et al., 2002), not all GSs contain a Heinrich event. Heinrich stadials (noted HSs hereafter) are GSs associated with a Heinrich event (Barker et al., 2009; Sanchez Goni and Harrison, 2010).

Several aspects of the observed patterns during DO events can be captured through the response of the Earth system to imposed freshwater perturbations in the North Atlantic (Liu et al., 2009; Otto-Bliesner and Brady, 2010; Kageyama et al., 2010; Roche et al., 2010), mimicking Heinrich events. Depending on the background state of the climate (glacial or interglacial, orbital context) and the AMOC, as well as on the magnitude of the freshwater forcing, these models produce a complete shutdown of the AMOC (HS-like state) or a reduction of the strength of the AMOC (GS-like state; e.g., Menviel et al., 2014). The injection of freshwater produces in all models a significant cooling of the North Atlantic region. The amplitude of the associated temperature change is probably affected by the simulated change in sea ice extent and feedbacks between sea ice and temperature that vary in the different models (Kageyama et al., 2013). These hosing experiments also produce an interhemispheric see-saw temperature pattern, associated with a southward shift of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) (e.g., Dahl et al.,

2005; Broccoli et al., 2006; Krebs and Timmermann, 2007; Swingedouw et al., 2009; Cvijanovic and Chiang, 2013). Abrupt climate variation associated with the Greenland signal is found down to low latitudes in numerous terrestrial and marine archives (e.g., Clement and Peterson, 2008). Its climatic impact is recorded in large parts of the North Atlantic region, both in marine cores (e.g., Bond et al., 1993; Broecker, 2000) and in speleothems (Fleitmann et al., 2009). Concomitant methane excursions and variations in the isotopic composition of the calcite of speleothems in eastern Asia (e.g., Wang et al., 2001; Cheng et al., 2012) strongly support the fact that these DO events are associated with major reorganization of the tropical water cycle and hence monsoon intensity through a shift in the ITCZ and its terrestrial equivalent, the tropical rain belt (Chappellaz et al., 2013; Wang et al., 2008; Pausata et al., 2011).

For this period of millennial-scale variability, high-resolution measurements of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ have been obtained in Greenland and Antarctic ice cores (e.g., Guillevic et al., 2014; Landais et al., 2007a, 2010; Severinghaus et al., 2009). In Fig. 1 we present a synthesis of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ evolution from the Siple Dome ice core over HSs displayed on Greenland Ice Core Chronology 2005 (GICC05) timescale, using definitions of Rasmussen et al. (2013) of the onset of GS. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ records show a systematic increase in a few thousand years following the onset of a HS (Fig. 2) by around 0.13 ‰, from +0.08 ‰ (HS1) to +0.18 ‰ (HS5). The difference in the slope inflection at the onset of HS4 and HS5, more pronounced than for HS1, HS2 and HS3, may be due to the long-term trend observed in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. Indeed, from 35 to 15 kyr, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ exhibits a constant increase, consistent with the build-up of polar ice sheet, and hence enrichment of ocean water in ^{18}O , but remains relatively stable over MIS3 (Fig. 1).

Because of its global character, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ should provide added value compared to the different local records of hydrological cycle variations in different continental and marine archives. However, until now, no quantitative, robust interpretation of past variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ has been established, which limits the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ as a quantitative indicator for past biospheric production or variations in the hydrological cycle. The aim of this modeling study is thus to provide a quantitative interpretation for the systematic increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ over HSs. To reach this objective, we propose a global approach incorporating outputs from a general circulation model implemented with water isotopes and focus on the millennial variability in the last glacial period. We follow a modeling approach already developed by Hoffmann et al. (2004). We combine climatic parameters (temperature and humidity), isotopic composition of meteoric water, vegetation distribution and productivity simulated by different models with monthly mean temporal resolution.

In the following section, we describe the general method used to simulate a global $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal. Section 3.1 is dedicated to model validation and Section 3.2 proposes to quan-

tify the different contributions (hydrology, vegetation, climatic conditions) to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal over a HS equivalent.

2 Method

According to Landais et al. (2007a, 2010) and Severinghaus et al. (2009), the millennial variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ during the last glacial period are driven by shifts in the tropical rain belt modifying the relative humidity distribution and the isotopic composition of meteoric water consumed by terrestrial biosphere. The isotopic content of atmospheric oxygen is controlled by numerous processes, so we must consider (i) the worldwide meteoric water isotopic composition, from which ground water is derived; (ii) the worldwide temperature and humidity, from which evaporative enrichment of leaf water $\delta^{18}\text{O}$ is calculated; (iii) the worldwide vegetation cover and gross primary productivity, defining the photosynthetically and respiratory active areas that contribute to $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$; and (iv) respiratory processes.

2.1 Oxygen isotopes mass balance model

Oxygen is exchanged with the terrestrial and marine biospheres as well as with the stratosphere. Assuming a steady state, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ can thus be expressed as follows:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \frac{(F_{\text{terr}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{terr}} + F_{\text{mar}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{mar}})}{(F_{\text{terr}} + F_{\text{mar}})} - {}^{18}\epsilon_{\text{strat}}, \quad (2)$$

where ${}^{18}\epsilon_{\text{strat}}$ represents the stratospheric isotope fractionation caused by photochemical reaction in the stratosphere involving O_2 , O_3 and CO_2 . F_{terr} and F_{mar} denote O_2 fluxes of gross terrestrial and oceanic productivity, respectively. $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ are the isotopic composition arising from the terrestrial and oceanic realms, respectively. ${}^{18}\epsilon_{\text{strat}}$ is a small term, 0.4 ‰ compared to ~ 23.8 ‰ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with reference to V-SMOW (Luz et al., 2014) and is not assumed to change significantly over a HS because CO_2 level remains relatively stable. We assume a constant CO_2 level between the LGM and HS in our study. Ahn and Brook's (2014) study shows that variations over HSs are small (increase of less than 20 ppm). Effect of isotopic exchange between CO_2 and O_2 in the stratosphere on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is expected to be proportional to CO_2 mixing ratio. Following the calculation of Bender et al. (1994), which estimates a $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ depletion of 0.4 ‰ for a CO_2 concentration of 353 ppm, we can estimate that a 20 ppm increase between the LGM and HS can modify $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ by -0.023 ‰. The sign of this change is actually opposite to the sign of the observed $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal. We focus mainly on the millennial-scale variations in the terrestrial contribution to $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal, i.e., $F_{\text{terr}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{terr}} / (F_{\text{terr}} + F_{\text{mar}})$.

We do not consider the marine influence, in this first approach, for the following reasons. First, our aim is to test the hypothesis of Landais et al. (2007b) and Severinghaus et al.

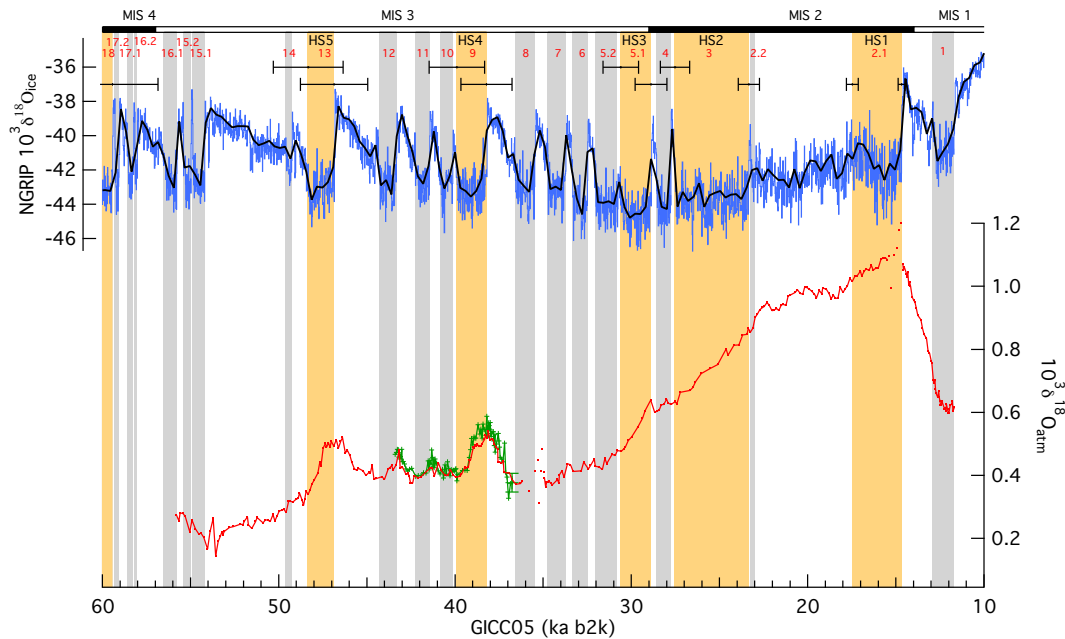


Figure 1. Greenland stadials and Heinrich stadials during the last glacial period. Red numbers indicate GSs and black labels HSs. (a) Black line: NGRIP $\delta^{18}\text{O}$, ‰, on the GICC05 timescale back to 60 ka b2k. (b) Red line: Siple Dome atmospheric $\delta^{18}\text{O}$ (Severinghaus et al., 2009) on GICC05 timescale. Red dots denote intervals in the core where deep air convection or cracked firn layer may have thermally fractionated these samples, as shown by anomalous $\delta^{15}\text{N}$ in Figs. S1 and S8 of Severinghaus et al. (2009). The transfer of Siple Dome atmospheric $\delta^{18}\text{O}$ on the GICC05 chronology is achieved by using the Siple Dome gas age scale compatible with the GICC05 chronology (Guillevic, 2013), based on match points between Siple Dome methane variations (Brook et al., 2005; Ahn et al., 2012; depth point) and NEEM methane variations (Chappellaz et al., 2013; GICC05 gas age point). A linear interpolation is then performed between match points to calculate the Siple Dome gas age. Green line: NEEM atmospheric $\delta^{18}\text{O}$, ‰ (± 0.03 ‰; Guillevic et al., 2014). Colored areas: GSs. Grey: GS with no major Heinrich event. Orange: HS1, HS2, HS3, HS4, HS5 and end of HS6 – GSs with a major Heinrich event. Black error bars indicate HS onset and end uncertainty (2σ), based on the Rasmussen et al. (2013) maximum counting error (MCE). Top (right to left): black and white horizontal bar indicate Marine Isotope Stage 1 to 4.

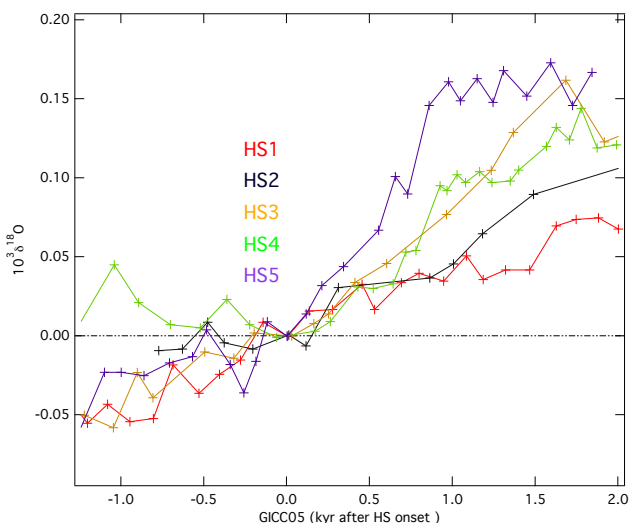


Figure 2. Evolution of Siple Dome atmospheric oxygen $\delta^{18}\text{O}$ (Severinghaus et al., 2009) during Heinrich stadials on the GICC05 timescale.

(2009) that $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ millennial-scale variations are largely driven by changes in the low-latitude hydrological cycle through changes in the $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation. Second, Hendricks et al. (2004) and Luz and Barkan (2011a) have shown that the difference between $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ is not significant. Finally, the spatial and temporal variations in water $\delta^{18}\text{O}$ and respiration pathways in the ocean are expected to be relatively small compared to the variations on land, which renders their integration for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ modeling less crucial, as illustrated in the study of Hoffmann et al. (2004).

2.2 Calculation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$

The major source of atmospheric oxygen from the terrestrial biosphere is the oxygen produced during photosynthesis. The fractionation associated with photosynthesis is small (Guy et al., 1993; Eisenstadt et al., 2010). The oxygen produced by this process thus has almost the same isotopic composition as the leaf water. Consumption of oxygen is also associated with biosphere productivity through different pathways (dark respiration, photorespiration, Mehler reaction). $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ thus results from isotope fractionation associated with photosyn-

thesis and oxygen uptake. Following Bender et al. (1994), Blunier et al. (2002), Hoffmann et al. (2004), and Landais et al. (2007b), we assume a steady state, where photosynthesis equals respiration. $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ calculates as

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}} = \frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}} + 1)}{^{18}\alpha_{\text{resp}}} - 1, \quad (3)$$

where $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ is the global production-weighted average isotopic composition of leaf water and $^{18}\alpha_{\text{resp}}$ is the global apparent respiratory isotope fractionation factor associated with global oxygen uptake, i.e., oxygen consumption weighted average of fractionation factors associated with specific respiratory pathways.

2.3 Photosynthetic oxygen

As classically done, we estimate the value of $\delta^{18}\text{O}$ of leaf water, hereafter $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$, based on the Craig and Gordon (1965) equation (C&G) of evaporation applied to leaf transpiration (Dongmann, 1974; Flanagan et al., 1991b). It is thus calculated in the following way:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}} = h \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}} + ^{18}\epsilon_{\text{eq}}) + (1 - h) \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{gw}} + ^{18}\epsilon_{\text{eq}} + ^{18}\epsilon_{\text{kin}}), \quad (4)$$

where h is the relative humidity at the site of photosynthesis, $^{18}\epsilon_{\text{eq}}$ is the temperature-dependent liquid–vapor equilibrium isotope effect (Majoube, 1971), $^{18}\epsilon_{\text{kin}}$ is the kinetic isotope effect occurring when humidity is below saturation, $\delta^{18}\text{O}_{\text{gw}}$ is the isotopic composition of soil water and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}}$ is the water vapor $\delta^{18}\text{O}$ near the surface. $^{18}\epsilon_{\text{kin}}$ is deduced from the ratio of the diffusion coefficient associated with H_2^{16}O (D) and H_2^{18}O (D^*). Several values for the ratio D/D^* can be found in the literature (Merlivat, 1978; Cappa et al., 2003; Luz et al., 2009), varying from 1.028 to 1.032. For leaf water evaporation, many studies have reported lower enrichment in $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ than that predicted by Eq. (4) with $^{18}\epsilon_{\text{kin}} = D/D^* - 1$ as classically assumed (e.g., Allison et al., 1985; Bariac et al., 1989; Walker et al., 1989; Walker and Brunel, 1990; Yakir et al., 1990; Flanagan et al., 1991b, a, 1993, 1994). Farquhar et al. (1989) suggested that $^{18}\epsilon_{\text{kin}}$ depends on the importance of either stomatal or boundary layer resistances. In moist conditions, stomata resistance is low and boundary layer resistance high, leading $^{18}\epsilon_{\text{kin}}$ to values as low as 19‰ when using the Merlivat (1978) value for D/D^* . In this study, we have imposed a mean value for $^{18}\epsilon_{\text{kin}}$ of 20‰ because higher values led to too high a global value for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$.

The calculation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ using Eq. (4) requires spatial and temporal variations in temperature and relative humidity as well as the variations in the isotopic composition of water vapor and meteoric water, from which $\delta^{18}\text{O}_{\text{gw}}$ will be deduced (Sect. 2.3.2). These variables are obtained from outputs of modeling experiments.

2.3.1 Simulated climatic variations over an abrupt cooling

Temperature and relative humidity variations over a HS are inferred from simulations with the atmosphere–ocean general circulation model (AOGCM) IPSL_CM4 (Marti et al., 2010) with a horizontal resolution for the atmosphere grid of $3.75^\circ \times 2.5^\circ$ (latitude \times longitude) and with a 19 vertical layer atmosphere. To model the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations over a HS, we have used a glacial simulation perturbed by a freshwater hosing experiment. We will compare in the following the outputs of two simulations: one for the Last Glacial Maximum (LGM_ctrl) and one for the Heinrich stadial (HS_exp).

The LGM_ctrl boundary conditions are as follows (see Kageyama et al., 2009, for a detailed presentation of the climate setup): orbital parameters for 21 ky BP, CO_2 , CH_4 and N_2O levels set to 185 ppm, 350 and 200 ppb, respectively (Monnin et al., 2001; Dällenbach et al., 2000; Flückiger et al., 1999), ICE-5G ice sheet reconstruction and land–sea mask (Peltier, 2004).

The first experiment is an equilibrated glacial run (LGM_ctrl) used as a reference run (see LGMb in Kageyama et al., 2009). The second experiment (HS_exp) is a water hosing experiment, where an additional freshwater flux of 0.1 Sv ($1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) is imposed instantaneously in the Atlantic north of 40° N and the Arctic (see LGMc in Kageyama et al., 2009) from year 150 for 400 years. The input of freshwater in HS_exp, mimicking a Heinrich event, leads to an AMOC collapse in 250 years (see Fig. 1 in Kageyama et al., 2009). We selected this HS_exp experiment since the most efficient way to simulate the climate state during an Heinrich event with a model is to add freshwater in the high latitudes of the Atlantic ocean, even though results from recent studies (Marcott et al., 2011; Guillevic et al., 2014; Rhodes et al., 2015; Alvarez-Solas et al., 2013) suggest that this does not satisfactorily explain the observed sequences of events (freshwater discharges from ice sheets might not be the initial trigger of Heinrich events) and especially the decoupling between Greenland and low latitudes. We therefore center our study on the mean state of two contrasted periods rather than investigate the dynamics of the transition from the LGM to HS. It also explains why we only focus on HSs and not DO events.

The climate response to the AMOC collapse in the HS_exp is of global extent and qualitatively agrees with paleoarchive reconstructions for the North Atlantic cooling, southwards Atlantic ITCZ migration and weakening of Indian and African monsoons (Kageyama et al., 2009, 2013). However, the model does not simulate an Antarctic warming or weakened East Asian monsoon (Kageyama et al., 2009). In the following we used the monthly averaged spatial fields of temperature (T_m) and humidity calculated on the first layer of the atmosphere grid. From these data we followed the Lloyd and Farquhar (1994) approach to link leaf temperature during photosynthesis, T_p , to T_m , through

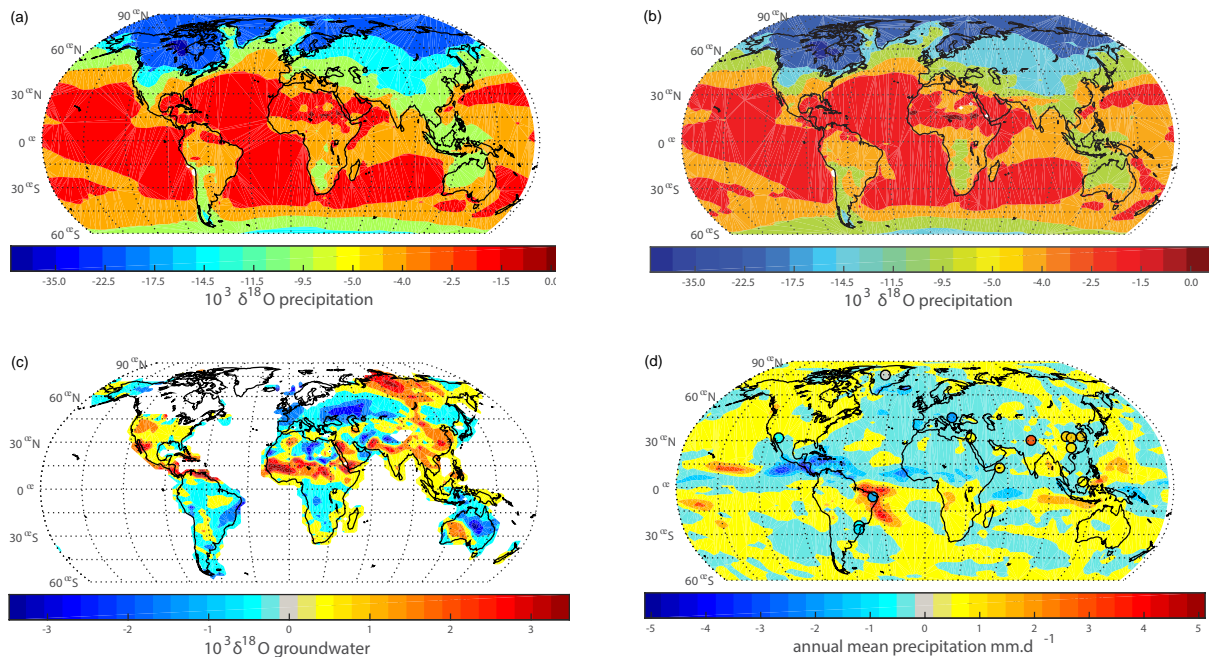


Figure 3. Amount-weighted annual-mean $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation for (a) LGM_ctrl and (b) HS_exp experiments obtained with LMDZ-iso. Note that the anomaly can be seen in Fig. 4a. (c) HS_exp–LGM_ctrl annual-mean anomaly of groundwater $\delta^{18}\text{O}$. Groundwater $\delta^{18}\text{O}$ represents the isotopic value of the substrate water for photosynthesis (see text for details). (d) HS_exp–LGM_ctrl annual-mean anomaly of rainfall amount.

$T_p = 1.05 \cdot (T_m + 2.5)$. An additional 2.5°C is added to T_m to account for the daytime increase in air temperature at the time of photosynthesis. The 5% increase allows for net canopy to air heat fluxes (Farquhar and Lloyd, 1993). The relative humidity from the first layer is not modified (Farquhar et al., 2007).

2.3.2 Modeling of $\delta^{18}\text{O}$ of meteoric water and groundwater

For our estimate, we also need the distribution of the oxygen isotopic composition of meteoric water. We extract it from the isotopic version of the atmospheric general circulation model developed at the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMDZ4; Risi et al., 2010). LMDZ is the atmospheric component of the IPSL-CM4 model used above. The physical package is described in detail by Hourdin et al. (2006). It includes in particular the Emanuel convective parameterization (Emanuel, 1991; Grandpeix et al., 2004) coupled to the Bony and Emanuel (2001) cloud scheme. Each grid cell is divided into four subsurfaces: ocean, land, ice sheet and sea ice (Risi et al., 2010). The monthly sea surface temperature and sea ice fields obtained from the two aforementioned experiments at equilibrium (LGM_ctrl and HS_exp) have been used as surface boundary conditions for the isotopic simulations. Monthly mean outputs of the IPSL-CM4 are imposed to the LMDZ4 model, so there is no coupling between ocean and atmosphere, and nonlinear sub-

monthly scale processes are thus not taken into account here. This choice should not alter our results. Indeed, LeGrande and Schmidt (2008) analyze changes in water isotopes following the 8.2 ka event's meltwater pulse (meltwater $\delta^{18}\text{O}$: -30%) in a fully coupled AOGCM (Goddard Institute for Space Studies ModelE-R) and show that the effect of the freshwater impulse on $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation, noted $\delta^{18}\text{O}_p$ hereafter, can be neglected because the signal is very short-lived, only a few decades, before the climatic component dominates. Furthermore, the main changes are constrained to the northern North Atlantic and its surrounding regions (Fig. 6 of LeGrande and Schmidt, 2008). Those regions only have a limited contribution to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal, as most of the terrestrial photosynthesis occurs in the tropics. Figure 7 of LeGrande and Schmidt (2008) shows that two decades after a meltwater pulse, the ensemble mean (five simulations) anomaly of $\delta^{18}\text{O}_p$ calculates to -0.01% , confirming the small impact of $\delta^{18}\text{O}$ depleted meltwater.

Figure 3 shows the mean annual $\delta^{18}\text{O}_p$, simulated for the LGM_ctrl and the HS_exp experiments. The $\delta^{18}\text{O}_p$ distribution for the LGM_ctrl experiment has already been confronted to observations of water isotopes in vapor and precipitation (Risi et al., 2010) and seasonal patterns are well captured. For validation purposes, $\delta^{18}\text{O}_p$ changes from the LGM to HS are compared with changes in (i) calcite $\delta^{18}\text{O}$ in speleothems, noted $\delta^{18}\text{O}_c$ hereafter, and in (ii) ice $\delta^{18}\text{O}$

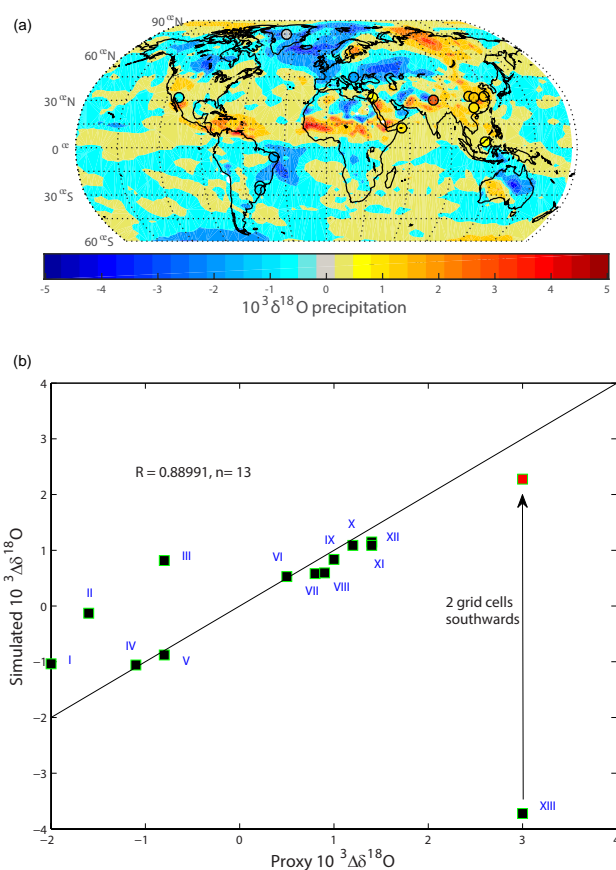


Figure 4. (a) Model–data comparison of $\delta^{18}\text{O}$ precipitation anomaly during HS compared to the LGM. Data represent speleothem’s calcite $\delta^{18}\text{O}$ from various locations (see Table 3 for details). (b) Comparison of reconstructed HS precipitation anomaly $\Delta\delta^{18}\text{O}$ from selected proxies shown in (a) and simulated $\Delta\delta^{18}\text{O}_p$ anomaly ($R = 0.89$, $n = 13$). Note that the correlation is done with point XIII corrected, as we assume a bias in the model. Refer to Table 3 for details on reconstructed precipitation. Points falling on the line depict the same anomaly in the reconstruction and the simulation. Note that Timta and Dongge (Wang et al., 2005) Cave $\delta^{18}\text{O}_c$ values were estimated from the Younger Dryas excursion, sometimes called H0 and characterized by a large freshwater input in the North Atlantic (Pausata et al., 2011).

in Greenland ice cores over Heinrich events (Sect. 3.1.2; see Fig. 4a for $\delta^{18}\text{O}_p$ anomaly).

Finally Eq. (4) also requires an estimate of $\delta^{18}\text{O}_{\text{gw}}$. Groundwater pumped through the plant’s roots represents a mixture of stored water and incoming precipitation water (McGuire et al., 2002). Indeed, during spring/summer, when maximal productivity occurs, the groundwater is composed of significant amounts of fall/winter precipitation. In order to take the mixing into account we use amount-weighted annual-mean $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation. This approach has been shown to be realistic in a field experiment in Kenya (Wang et al., 2012) and has been implemented in a global cou-

Table 1. Plant functional types (PFT) in ORCHIDEE, abbreviation used and mega-biome assignment in this study.

PFT	Abbreviation	Mega-biome
Bare soil	Bare soil	Bare soil
Tropical broadleaf evergreen trees	TrBE	Tropical trees
Tropical broadleaf raingreen trees	TrBR	Tropical trees
Temperate needleleaf evergreen trees	TempNE	Temperate trees
Temperate broadleaf evergreen trees	TempBE	Temperate trees
Temperate broadleaf summergreen trees	TempBS	Temperate trees
Boreal needleleaf evergreen trees	BoNE	Boreal trees
Boreal broadleaf summergreen trees	BoBS	Boreal trees
Boreal needleleaf summergreen trees	BoNS	Boreal trees
C3 grass	C3 grass	C3 grass
C4 grass	C4 grass	C4 grass

pled climate model of intermediate complexity (Caley et al., 2014). When implementing this, we neglect the fractionation effects that can significantly affect the soil water isotopic composition, especially in dry regions (Kanner et al., 2014).

2.4 Oxygen uptake in respiratory processes

2.4.1 Global oxygen production

The geographical distribution of respiratory O_2 fluxes (noted GPP_{O_2} hereafter from the hypothesis of equilibrium between oxygen production and consumption) is computed from the vegetation cover and gross primary productivity (GPP) distribution provided by the ORCHIDEE model, which simulates the vegetation distribution of 10 natural plant functional types (PFTs) and bare soil (Krinner et al., 2005). ORCHIDEE is the land surface component of the IPSL-CM4 model. It is used here with the same spatial resolution as the aforementioned models (latitude \times longitude $3.75^\circ \times 2.5^\circ$) and is run in offline mode, forced by the high-frequency outputs from IPSL-CM4 for the two experiments LGM_ctrl and HS_exp. The prescribed forcing has a 6 h time step temporal resolution, and thus takes into account daily variability and diurnal cycle simulated by the IPSL model (Woillez, 2012). Each grid cell simulates the vegetation cover by splitting the cell into fractions of 10 PFTs (see Table 1 for names) and provides GPP fluxes ($\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) for each PFT. Validation of the vegetation cover can be found in Woillez et al. (2011) for LGM_ctrl and Woillez et al. (2013) for HS_exp over western Europe. Here we extend this work and compare the LGM and HS simulation with worldwide vegetation reconstructions selected from marine (coastal) and terrestrial paleoarchives with high temporal resolution (Sect. 3.1.3).

In this study, following Hoffmann et al. (2004), we calculate the terrestrial biosphere’s O_2 fluxes in three steps. First, the outputs from ORCHIDEE provide the GPP expressed in $\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ for each of the 10 PFTs on each model grid point. Second, simulated carbon molar fluxes for each PFT are converted to oxygen molar fluxes, based on the biochemical model of photosynthesis from Farquhar et al. (1980). The

model accounts for the fraction of photorespiration and the photosynthetic quotient (PQ) – measured by Keeling (1988) and Severinghaus (1995) as ~ 1.1 . Third, GPP_{O_2} for each PFT is expressed in terms of dark respiration (mitochondrial), Mehler respiration and photorespiration, each of these respiratory uptake processes being associated with a specific fractionation (refer to Table 2 for values):

$$\text{GPP}_{\text{O}_2} = \text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{Mehler}}} + \text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{dark}}} + \text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{photo}}} = \frac{\text{GPP} \cdot \text{PQ} \cdot (1 + f_{\text{photo}})}{1 - f_{\text{Mehler}}}, \quad (5a)$$

with

$$\text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{Mehler}}} = f_{\text{Mehler}} \cdot \text{GPP}_{\text{O}_2}, \quad (5b)$$

$$\text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{dark}}} = (1 - f_{\text{Mehler}}) \cdot \text{PQ} \cdot \text{GPP}, \quad (5c)$$

$$\text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{photo}}} = (1 - f_{\text{Mehler}}) \cdot (\text{GPP}_{\text{O}_2} - \text{PQ} \cdot \text{GPP})$$

$$\text{GPP}_{\text{O}_2_{\text{photo}}} = (1 - f_{\text{Mehler}}) \cdot \text{PQ} \cdot \text{GPP} \cdot f_{\text{photo}}, \quad (5d)$$

where f_{Mehler} denotes the fraction of Mehler reaction, and accounts for 10 % of the total respiration (Badger et al., 2000) and f_{photo} represents the fraction of photorespiration.

2.4.2 Photorespiration

All types of C3 plants photorespire, but in different proportions. In contrast, C4 plants do not photorespire, because of a CO_2 concentration mechanism allowing them to operate at high chloroplast CO_2 partial pressures and thereby inhibit the oxygenation reaction during photosynthesis (Von Caemmerer, 2000). The proportion of photorespiration is calculated from the proportion of C4 vs. C3 plants, temperature and CO_2 level (assumed constant in our study) as depicted in the biochemical model of photosynthesis from Farquhar et al. (1980) and already done in the studies of Hoffmann et al. (2004) and Landais et al. (2007a). Increasing photorespiration modifies $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$, as photorespiration is associated with a high discrimination and in turn affects $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$. Details on equations used in our offline model for $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ calculation can be found in Hoffmann et al. (2004).

2.4.3 Soil respiration

We have assigned fractionation factors for each soil using the soil type discrimination proposed by Angert et al. (2003). For this, we relate the Angert soil types to the type of vegetation cover over the considered soil in the ORCHIDEE model. As an example, we have assigned tropical soils (fractionation coefficient of -10.1‰) to soil covered by dominant the PFT tropical broadleaf evergreen trees and the PFT tropical broadleaf raingreen trees. Tropical soils (-10.1‰) discriminate significantly less than temperate (-17.8‰) or boreal soils (-22.4‰) following Angert et al. (2003). The global respiratory isotope fractionation for the control run calculates as -15.895‰ , much weaker than the common value

(-18‰) used for terrestrial ecosystems. As soil respiration only occurs where vegetation exists, a shift of the latter modifies the spatial distribution of soils where dark respiration takes place. In our model, the change in vegetation cover from the LGM to HS leads to a very slight weakening of soil respiration isotope fractionation using fractionation values of Angert et al. (2003). We present in Sect. 3.2.2 a sensitivity test to assess the magnitude of the uncertainty in soil respiration isotope fractionation that is introduced by not taking into account the effect of soil aeration, i.e. the weakening of respired O_2 back-diffusion in waterlogged soils.

2.4.4 Global terrestrial fractionation factor

Uptake of oxygen by respiration discriminates against heavy isotopes, leaving the substrate oxygen, atmospheric O_2 , enriched in ^{18}O . Each of the oxygen uptake processes is affected by a specific, spatially and temporally constant fractionation (Table 2) and the global terrestrial isotope fractionation factor $^{18}\alpha_{\text{resp}}$ is expressed as follows:

$$^{18}\alpha_{\text{resp}} = ^{18}\alpha_{\text{photo}} \cdot f_{\text{photo}} + ^{18}\alpha_{\text{Mehler}} \cdot f_{\text{Mehler}} + ^{18}\alpha_{\text{dark_soil}} \cdot f_{\text{dark_soil}} + ^{18}\alpha_{\text{dark_leaves}} \cdot f_{\text{dark_leaves}}, \quad (6)$$

The latest estimations of $^{18}\alpha_{\text{Mehler}}$, $^{18}\alpha_{\text{photo}}$ and $^{18}\alpha_{\text{dark_leaves}}$ can be found in Table 2. A significant proportion of terrestrial respiration (30 to 40 %) occurs below the surface (Raich and Potter, 1995) with varying fractionation values. Respiration below surface ($^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$) thereby needs to be considered for the different types of soils (boreal, temperate, tropical), as each soil type is associated with a specific fractionation factor because of different diffusion pathways (Angert et al., 2003). The Mehler fraction, f_{Mehler} , represents 10 % of global respiration (Badger et al., 2000) and f_{photo} is calculated from the outputs of the ORCHIDEE and IPSL-CM4 models. The dark respiration fraction is composed of leaf (38 %) and soil (62 %) respiration, following Landais et al. (2007b).

3 Results

3.1 Simulation of regional climate, vegetation and isotopic pattern during a HS

We propose here a model–data comparison on a regional scale to evaluate the model performances, as the climatic and water cycle responses during a HS are not spatially homogeneous. Climatic outputs of the HS experiments are already discussed in Kageyama et al. (2009) and Woillez et al. (2013). In the following we thus mainly discuss the simulated change in relative humidity (Sect. 3.1.1) since the latter has an important influence on the $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ and hence $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$. Then, we further compare the modeled change in $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation over a HS with changes in speleothems calcite $\delta^{18}\text{O}$ (Sect. 3.1.2) and modeled fraction of vegetation with vegetation reconstructions (Sect. 3.1.3).

Table 2. Parameters involved in the calculation of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. Uncertainties are given for most of the parameters except for those derived from the ORCHIDEE model.

Parameter	Unit	Definition	LGM_ctrl	HS_exp
[CO ₂]	ppm	carbon dioxide mixing ratio in the troposphere	190	190
t	°C	temperature at the site of photosynthesis	21.08	21.41
h	%	relative humidity at the site of photosynthesis	66.09	66.12
GPP_C	Pmol C yr ⁻¹	gross photosynthetic molar carbon flux from the terrestrial biosphere	6.758	6.450
GPP_O ₂	Pmol O ₂ yr ⁻¹	gross photosynthetic molar oxygen flux from the terrestrial biosphere	11.768	11.410
f_{C4}	%	C4 fraction (in terms of GPP_C)	36.92	35.59
f_{photo}	%	fraction of photorespiration	28.55	29.52
$f_{\text{soil_dark}}$	%	soil fraction of dark respiration	62 ^a	62 ^a
$f_{\text{dark_soil}}$	%	fraction of soil respiration	38.10	37.50
$f_{\text{dark_leaves}}$	%	fraction of leaf respiration	23.35	22.98
f_{Mehler}	%	fraction of Mehler respiration	10 ^b	10 ^b
$^{18}\epsilon_{\text{dark_soil}}$	‰	global isotopic fractionation associated with dark soil respiration	16.242 ± 0.5 ^c	16.056 ± 0.5 ^c
$^{18}\epsilon_{\text{dark_leaves}}$	‰	mitochondrial (AOX + COX) isotopic fractionation in leaves	19 ± 1 ^c	19 ± 1 ^c
$^{18}\epsilon_{\text{Mehler}}$	‰	global Mehler respiration isotopic fractionation	10.8 ± 0.2 ^d	10.8 ± 0.2 ^d
$^{18}\epsilon_{\text{photo}}$	‰	global photorespiration isotopic fractionation	21.4 ± 1 ^d	21.4 ± 1 ^d
$^{18}\epsilon_{\text{resp}}$	‰	global terrestrial respiration isotopic fractionation	17.83	17.80
$\delta^{18}\text{O}_{\text{p_amount}}$	‰	global precipitation water isotope delta	-6.689	-6.781
$\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$	‰	global photosynthesis precipitation water isotope delta	-5.530	-5.289
$\delta^{18}\text{O}_{\text{vap_amount}}$	‰	global water vapor isotope delta	-12.648	-12.653
$\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}}$	‰	global photosynthesis water vapor isotope delta	-12.483	-12.295
$\delta^{18}\text{O}_{\text{leafwater}}$	‰	global leaf water isotope delta	5.164 ± 1 ^e	5.301 ± 1 ^e
$\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$	‰	global terrestrial tropospheric isotope delta	23.407 ± 1	23.516 ± 1
$\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$	‰	global marine tropospheric isotope delta	25.3 ± 2 ^f	25.3 ± 2 ^f
$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	‰	global tropospheric isotope delta	23.88 ± 2	23.95 ± 2

^a(Schlesinger and Andrews, 2000). Note that this estimation is for present day, and here we assume it was similar during the last glacial period. ^b(Badger et al., 2000). ^c(Landais et al., 2007a). ^d(Helman et al., 2005). ^e(Gillon and Yakir, 2001). ^fNote that the increase of 1 ‰ compared to the Luz et al. (2014) value accounts for the 1 ‰ enrichment of the glacial ocean (Waelbroeck et al., 2002).

3.1.1 Simulated humidity validation

According to climate reconstructions, during HS, wet periods in northeastern Brazil are synchronous with periods of weak East Asian summer monsoons (Wang et al., 2001) and with cold periods in Greenland (Grootes and Stuiver, 1997) and Europe (Genty et al., 2003). Reorganization in tropical rainfall patterns leads to wetter conditions in southwestern North America (Asmerom et al., 2010) and southern South America (Kanner et al., 2012), and to dryer conditions in the Australian–Indonesian monsoon region (Mohtadi et al., 2011), wide parts of Asia (Wang et al., 2008), northern South America (Peterson and Haug, 2006), Mediterranean region (Fleitmann et al., 2009), and equatorial western Africa (e.g., Weldeab, 2012).

During HS, the model simulates similar humidity patterns as reconstructed ones, with dryer conditions over Europe, the Mediterranean region, northern and equatorial Africa, southern and eastern Asia, Middle East, India, southern Australia and parts of Indonesia. In South America, a region of particular interest, where major simulated changes in vegetation and oxygen production occur, the model captures well the observed contrast with increased moisture in northeast-

ern Brazil, and drying in northern South America and Central America.

These rapid comparisons show that there is a good general agreement between modeled changes in humidity over an HS and climatic reconstructions over the different regions.

3.1.2 Simulated amount-weighted $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ validation

Tropics

Comparisons of modeled hosing-driven amount-weighted $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ anomalies with reconstructed $\Delta\delta^{18}\text{O}$ of speleothem's calcite during HSs are presented in Table 3 and Fig. 4. Thirteen Heinrich $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ proxy reconstructions arise from Lewis et al. (2010) ($n = 11$) and Pausata et al. (2011) ($n = 4$). They are located in the eastern Mediterranean, and in the regions of the South American monsoon, East Asian monsoon, Indian summer monsoon, North American monsoon and the Australian–Indonesian monsoon. Those regions represent the most productive ones and therefore carry a substantial part of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ signal. Although reconstructed $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ anomalies from Lewis et al. (2010) and Pausata et al. (2011) studies were estimated differently, they are consistent and common reconstructed $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ estimates (for Hulu and Songjia Cave) are similar in both

studies (Table 3, this study; method section of Pausata et al., 2011).

The dominant hydrological controls on reconstructed $\delta^{18}\text{O}_p$ are site-specific and are described by Lewis et al. (2010). Figure 4 demonstrates the ability of the AOGCM LMDZ-iso to reproduce the observed $\Delta\delta^{18}\text{O}_p$ spatial pattern for most of the sites, particularly in regions strongly affected by ITCZ (and its land extension) variations and hence by changes in the water cycle, regardless of the processes at play. There are two regions where the model does not properly reproduce the observed signal over HS. The first one occurs in the Indian summer monsoon domain (Timta Cave). Model and observation would reconcile two grid cells south of Timta Cave, as it is located just at the transition between a positive and negative simulated $\delta^{18}\text{O}_p$ anomaly. This disagreement can be due to a model bias. The IPSL model indeed does not simulate the monsoonal signal at the right place, with an Indian monsoon located too far south even for modern climate (Marti et al., 2010). In the LGM simulation also, the IPSL model predicts that it mostly takes place over the ocean (-0.5 to -2 mm day $^{-1}$ is only simulated over the ocean; see Fig. 9 (lower panel) of Kageyama et al., 2009), while there is evidence for a monsoonal signal over land. In northern India, i.e., the Timta Cave site, the model does not simulate any significant rainfall change between the two periods. A more intense weakening of the Indian monsoon over land in the HS run, and hence less rainfall, would have helped in reconciling the model and data at Timta Cave, since $\delta^{18}\text{O}_p$ would have been enriched through the amount effect. Pausata et al. (2011) recently suggested that change in rainfall amount associated with Indian monsoon rather than in southeastern Asia explains changes observed in calcite $\delta^{18}\text{O}$ in Chinese stalagmites (in southeastern Asia). As in Pausata et al. (2011), a freshwater impulse was applied to the control simulation with LGM background climate. Rainfall amount drops in eastern Asia and northwestern India, mostly over the ocean, but increases in southeastern India, as shown in Fig. 3d. Values of -0.17 and -0.13 mm day $^{-1}$ are simulated at Hulu and Songjia Cave during HS, respectively. The enrichment in $\delta^{18}\text{O}_p$ observed in Chinese caves is reproduced by the model, but the latter fails to capture the enrichment in Timta Cave. Overall, $\delta^{18}\text{O}_p$ is enriched over the whole of India (with an abrupt change south of Timta Cave) and southern Asia. The possible role of the Indian monsoon in the oxygen isotopic enrichment of Chinese stalagmites is limited in our simulation, probably because the monsoonal signal is located too far south in the IPSL model. The increase in $\delta^{18}\text{O}$ over southeastern Asia is consistent with local amount effect.

Another mismatch occurs in the North American monsoon domain (Cave of the Bells), where the observed $\Delta\delta^{18}\text{O}_p$ (-0.8‰) and the modeled $\Delta\delta^{18}\text{O}_p$ (0.9‰) are of opposite sign. The elevation of the site (1700 m a.s.l.) might explain the disagreement between model and data, in a region where the coarse model resolution does not allow for the role of orography to be properly represented. At Timta Cave and

Cave of the Bells, our model fails to capture the calcite $\delta^{18}\text{O}$ anomaly recorded in speleothems. These two sites are located at high altitude and do not correspond to the regions where most of the oxygen is produced.

As shown in Table 3, the modeled increase in $\delta^{18}\text{O}_p$ quantitatively agrees with data $\delta^{18}\text{O}_c$ increase during HS in most of the compared sites (Fig. 4). In conclusion, the key features of HS precipitation inferred from speleothem's $\delta^{18}\text{O}_c$, i.e., a low-latitude interhemispheric see-saw pattern (Cheng et al., 2012), are generally well captured by the LMDZ model.

High latitudes

In Greenland, HS can hardly be distinguished from the GS or from the mean LGM state. The only clear $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ signal is observed from GI to GS (or HS) with an approximately 4 ‰ decrease in central Greenland sites (GRIP, GISP2, NGRIP). The depletion simulated in Greenland, with a 1.6 ‰ decrease at the GRIP site, by the model for a HS compared to a glacial background state does not compare well with available data. However, it is difficult to compare the $\delta^{18}\text{O}$ change simulated by a freshwater input (the most efficient way to model a Heinrich event, as mentioned in Sect. 2.3.1) and the $\delta^{18}\text{O}$ depletion between a GI and a GS. Indeed, there is more and more evidence that the $\delta^{18}\text{O}_p$ depletion at the end of a GI is not due to the same freshwater discharge than the one associated with a Heinrich event. It can well be due to a threshold in the extent in sea ice or an atmospheric heat transport. Therefore our choice of modeling approach may potentially explain some of the discrepancies observed in the low latitudes, but our approach is the best we can realize today.

3.1.3 Validation of simulated vegetation

In order to compare model and data easily, simulated PFTs are gathered into five mega-biomes (boreal, temperate and tropical trees, C3 and C4 grasses) as well as bare soil. We distinguish between C3 and C4 plants as their partitioning has a strong impact on photorespiration fraction. The simulated dominant vegetation fraction is shown for LGM_ctrl (Fig. 5) and HS_exp (Fig. 6), together with pollen-based reconstructed mega-biomes. Given its domination, we display bare soil fraction only if it covers more than 80 % of a grid cell.

Global oxygen production

Present-day carbon and oxygen productions amount to 10.5 Pmol C yr $^{-1}$ and 17.95 Pmol O $_2$ yr $^{-1}$ (taking into account photorespiration) in the ORCHIDEE model, respectively. This is in line with other estimates, e.g., Angert et al. (2003) or Welp et al. (2011), estimating 8 to 13 Pmol C yr $^{-1}$ and 12.5 to 14.2 Pmol O $_2$ yr $^{-1}$, respectively. For the LGM and HS, land carbon production estimates from the ORCHIDEE model are rather low, 6.8 and 6.5 Pmol C yr $^{-1}$,

Table 3. Comparison of isotopic proxy records (speleothem's calcite $\delta^{18}\text{O}$) with annual average modeled amount-weighted $\delta^{18}\text{O}_p$. Note that anomalies from Pausata et al. (2011) are calculated from HI and YD, while anomalies from Lewis et al. (2010) arise from all identifiable $\delta^{18}\text{O}_c$ excursions.

Core	ID	Region	Latitude	Longitude	Data $\Delta\delta^{18}\text{O}$	Model $\Delta\delta^{18}\text{O}$	Reference
Hulu Cave	XI	China	32.5	119.2	1.4	1.1	Pausata et al. (2011); Lewis et al. (2010)
Songjia Cave	XII	China	32.3	107.2	1.4	1.1	Pausata et al. (2011); Lewis et al. (2010)
Dongge Cave	IX	China	25.3	108.8	1	0.8	Pausata et al. (2011)
Timta Cave	XIII	India	29.8	80.0	3	-3.7	Pausata et al. (2011)
Sanbao Cave	X	China	31.7	110.5	1.2	1.1	Lewis et al. (2010)
Borneo	VII	Indonesia	4.0	114.0	0.8	0.6	Lewis et al. (2010)
Moomi Cave	VIII	Yemen	12.5	54.3	0.9	0.6	Lewis et al. (2010)
Soreq Cave	VI	Israel	31.5	35.0	0.5	0.5	Lewis et al. (2010)
Rio Grande do Norte	II	northeastern Brazil	-5.7	-37.7	-1.6	-0.1	Lewis et al. (2010)
Santana Cave	V	southern Brazil	-24.5	-48.7	-0.8	-0.9	Lewis et al. (2010)
Botuvera Cave	IV	southern Brazil	-27.2	-49.2	-1.1	-1.1	Lewis et al. (2010)
Cave of the Bells	III	North America	31.7	-110.8	-0.8	0.8	Lewis et al. (2010)
Poleva Cave	I	Europe	44.7	21.8	-2	-1.0	Lewis et al. (2010)

which translates into 11.8 and 11.4 $\text{Pmol O}_2 \text{ yr}^{-1}$ for the LGM and HS, respectively. This is up to a factor of 2 lower than model-based LGM estimates from Joos et al. (2004), Hoffmann et al. (2004) or Bender et al. (1994), ranging from 23 to 16.7 $\text{Pmol O}_2 \text{ yr}^{-1}$.

The ORCHIDEE model is known to underestimate LGM productivity at both low latitudes (too low productivity in tropical forests, especially Amazonia) and high latitudes (too low productivity in the absence of permafrost modeling).

Photorespiration fraction (see Sect. 2.4.2) may also be invoked to explain part of the model–data discrepancy for the LGM and HS. Underestimation of photorespiration may arise from uncertainties related to the time of photosynthesis. In the real world, plants must reduce their CO_2 uptake under water stress, as stomata close to preclude water loss. This leads to a higher proportion of photorespiration, not necessarily considered during experiments performed under ideal hydric conditions, whose results are used in the classical Farquhar parameterization (Farquhar et al., 1980).

The classical scaling factor between carbon uptake and oxygen production (Keeling, 1988) of 1.07 used in our study may also have been underestimated. Indeed, plants can produce oxygen without involving carbon uptake during times of stress, which is not considered in experiments run under ideal conditions. The oxygen production calculated here from the ORCHIDEE model seems to be biased toward too low values for the LGM. The same bias is true for HS. Still, it should be noted that the $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ calculations of our study and hence the final results do not depend on the absolute value of oxygen production at the LGM and HS.

LGM_ctrl vegetation

The main features of the glacial vegetation are correctly reproduced by the ORCHIDEE model, as briefly presented by Woillez et al. (2011): reduced fractions of tropical forest, particularly in Amazonia, and high grass fractions in Siberia,

Alaska, and western North America. Main biases are an overestimation of the tree fractions over western Europe, eastern Eurasia and eastern North America, as well as an overestimation in bare soil fractions over India, southern Africa, Siberia and South America (Woillez et al., 2011), leading to an underestimation of the global carbon production, as mentioned in the previous section.

The model simulates temperate trees in southeastern Asia (Vietnam, southern China, Cambodia), tropical trees and grasses over the western pacific warm pool (Malaysia, Thailand, Indonesia) and over southern Africa, in agreement with BIOME6000 reconstructions (Prentice et al., 2000). The model underestimates temperate trees in Asia and overestimates bare soil in South Africa.

A more detailed comparison shows that the important (boreal) tree fraction over southwestern Europe differs from palynological reconstructions depicting an important grass fraction, but this bias mainly comes from the overestimation of Boreal broadleaf summergreen trees, which is a common feature in the version of ORCHIDEE used here, also found in present-day vegetation simulations. The bias might also be the sign that the LGM climate simulated by IPSL-CM4 over western Europe is too warm and wet (Woillez et al., 2011). In a few regions, ORCHIDEE correctly simulates the presence of forest, but the dominant type of tree disagrees with pollen reconstructions: tropical trees over Papua New Guinea and western Indonesia, while reconstructions reveal the presence of temperate trees over these regions. Simulated forests over southern Australia (a thin coastal band in the southeast) are composed of temperate and tropical trees, while reconstructions rather indicate the presence of a few tropical trees. The model simulates mixed vegetation composed of grasses, boreal and temperate trees in eastern North America, consistent with pollen data, but the spatial distribution is incorrect.

It is important to keep in mind that model–data comparison of vegetation can only remain qualitative given the coarse resolution of the vegetation model, related to the model res-

Table 4. Comparison of mega-biomes during Heinrich stadials between pollen reconstructions (references are included in the table) and simulated vegetation (compiled from HS_exp using the ORCHIDEE vegetation model). Note that simulated C3 and C4 grasses are merged into one mega-biome because pollen-based biome reconstructions do not allow us to distinguish between the two PFTs.

Core	ID	Region	Latitude	Longitude	Resolution ^a (yr/sample)	Which HS?	Mega-biome distribution				Agreement	Reference
							flora	pollen data	biome(s) designation	model results dominant, subdominant biome		
Kashiru Bog	1	equatorial Africa	-3.47	29.57	410	HS1	grassland and dry shrubland, savannah and xerophytic scrubland	grasses	tropical forest, grasses	fair	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Lake Tanganyika	2	equatorial Africa	-8.5	30.85	610	HS1	warm temperate mixed forest, savannah and xerophytic scrubland	temperate forest, grasses	grasses, tropical forest	fair	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Lake Masoko	3	equatorial Africa	-9.33	33.75	550	HS1	warm temperate mixed forest, savannah and xerophytic scrubland	temperate forest, grasses	grasses, tropical forest	fair	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Lake Malawi	4	equatorial Africa	-11.29	34.44	200	HS1	savannah and xerophytic scrubland, tropical forest	grasses, tropical forest	grasses	good	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Barombi Mbo	5	equatorial Africa	4.51	9.4	590	HS1	savannah and xerophytic scrubland, tropical forest	grasses, tropical forest	grasses, tropical forest	good	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
KS 84-063	6	equatorial Africa	4.4	-4.18	450	HS1	tropical forest, warm temperate mixed forest	tropical forest, temperate forest	tropical forest, grasses	good	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
ODP 1078-C	7	equatorial Africa	-11.92	13.4	140	HS1	warm temperate mixed forest, temperate montane forest	temperate forest, boreal forest	bare soil, tropical forest	bad ^b (soil > 90%)	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
GEOB 1023 – Cunene River Mouth	8	equatorial Africa	-17.15	11.02	185	HS1	savannah and xerophytic scrubland, grassland and dry shrubland	grasses	none	none	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Lake Caco	9	South America	-2.97	-43.42	80	HS1	warm temperate mixed forest, tropical forest	temperate forest, tropical forest	bare soil, tropical forest	moderate	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Colonia	10	South America	-23.87	-46.71	710	HS1	savannah and xerophytic scrubland, grassland and dry shrubland	grasses	grasses, temperate forest	good	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
La Laguna, Bogota	11	South America	4.92	-74.03	670	HS1	savannah and xerophytic scrubland, grassland and dry shrubland	grasses	bare soil	bad (soil = 100%)	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
Fuquene	12	South America	4.92	-74.03	520	HS1	savannah and xerophytic scrubland, temperate montane forests	grasses, temperate forest	bare soil	bad (soil = 100%)	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
GEOB 3104	13	South America	-3.67	-37.72	670	HS1	temperate montane forest, warm temperate mixed forest	temperate forest	tropical forest, bare soil	bad ^b	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
GEOB 3910-2	14	South America	-4.15	-36.21	125	HS1	savannah and xerophytic scrubland, warm temperate mixed forests	grasses, temperate forest	tropical forest, bare soil	bad ^b	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
MD03-2622	15	South America	10.71	-65.17	420	HS3, HS4, HS5	montane forest, semi-deciduous forest, savannah (except HS4)	temperate forest, grasses	none	none	Hessler et al. (2010); Handiani et al. (2012)	
17 962	16	Australasia	7.18	112.08	370	HS4	tropical forest	tropical forest	tropical forest, grasses	good	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
18 300	17	Australasia	4.35	108.65	526	HS4	tropical forest	tropical forest	tropical forest, grasses	good	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
18 323	18	Australasia	2.78	107.88	420	HS4	tropical forest	tropical forest	tropical forest, grasses	good	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
Lake Wangoom	19	Australasia	-38.35	142.6	362	HS4	herbaceous and shrublands	grasses	temperate forest, tropical forest	bad	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
Tyrendarra Swamp	20	Australasia	-38.2	141.76	337	HS4	herbaceous and shrublands	grasses	temperate forest, tropical forest	bad	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
Lake Surprise	21	Australasia	-38.06	141.92	345	HS4	herbaceous and shrublands	grasses	temperate forest, tropical forest	bad	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
Kohuora	22	Australasia	-36.57	174.52	375	HS4	herbaceous and shrublands	grasses	temperate forest, tropical forest	bad	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
Native Companion Lagoon	23	Australasia	-27.68	153.41	655	HS4	tropical forest and open forest, woodland	tropical forest, temperate forest	bare soil, temperate forest	moderate	Harrison and Sanchez-Goni (2010)	
Ioannina 284	24	Europe	39.75	20.85	325	HS4	grassland and dry shrubland	grasses	boreal forest, grasses	fair	Fletscher et al. (2010)	
Megali Limni	25	Europe	39.1	26.32	150	HS4	grassland and dry shrubland with 40% xerophytic steppe elements	grasses	grasses, boreal forest	good	Fletscher et al. (2010)	
Lago Grande di Monticchio	26	Europe	40.93	15.62	210	HS4	grassland and dry shrubland with 40% xerophytic steppe elements	grasses	boreal forest, grasses	fair	Fletscher et al. (2010)	
MD04-2845	27	Europe	45.35	-5.22	540	HS3	grassland and dry shrubland	grasses	none	none	Fletscher et al. (2010)	
MD99-2331	28	Europe	41.15	-9.68	390	HS4	grassland and dry shrubland	grasses	none	none	Fletscher et al. (2010)	
MD95-2039	29	Europe	40.58	-10.35	300	HS4	grassland and dry shrubland	grasses	none	none	Fletscher et al. (2010)	
MD95-2042	30	Europe	37.8	-10.17	360	HS4	grassland and dry shrubland with 40% xerophytic steppe elements	grasses	none	none	Fletscher et al. (2010)	

Table 4. Continued.

Core	ID	Region	Latitude	Longitude	Resolution ^a (yr/sample)	Which HS?	Mega-biome distribution			Agreement	Reference
							flora	pollen data	model results		
							biome(s) assignation	dominant, subdominant biome			
ODP 976	site 31	Europe	36.2	-4.3	240	HS4	grassland and dry shrubland with 40 % xerophytic steppe elements	grasses	bare soil, boreal forest	bad (soil > 90 %)	Fletscher et al. (2010)
MD95-2043	32	Europe	36.13	-2.62	260	HS4	grassland and dry shrubland with 40 % xerophytic steppe elements	grasses	bare soil, boreal forest	bad (soil > 90 %)	Fletscher et al. (2010)
Khoe	33	Japan	51.34	142.14	750	HS4	cold deciduous and evergreen conifer forest	boreal forest	boreal forest, grasses	good	Takahara et al. (2010)
Kenbuchi	34	Japan	44.05	142.38	250	HS1, HS2	cold deciduous forest	boreal forest	boreal forest, grasses	good	Takahara et al. (2010)
MD01-2421	35	Japan	36.02	141.77	150	HS4	cold evergreen conifer forest	boreal forest	boreal forest, temperate forest	good	Takahara et al. (2010)
Lake Nojiri	36	Japan	36.83	138.22	100	HS4	increase in cold evergreen conifer forest within cool conifer forest	temperate forest, boreal forest	none	none	Takahara et al. (2010)
Lake Biwa	37	Japan	35.22	136	300	HS4	increase in cool conifer forest within temperate conifer forest	temperate forest	boreal forest, temperate forest	fair	Takahara et al. (2010)
Kamiyoshi Basin	38	Japan	35.1	135.59	800	HS4	increase in cool conifer within temperate conifer forest, and deciduous broadleaf forest	temperate forest	boreal forest, temperate forest	fair	Takahara et al. (2010)
Toushe Basin	39	Japan	23.82	120.88	300	HS4	temperate deciduous or warm temperate evergreen forest	temperate forest	boreal forest, temperate forest	good	Takahara et al. (2010)
Fagher Lake	40	North America	45.88	-122.58	270	HS4	boreal forest	boreal forest	none	none	Jimenez-Moreno et al. (2010)
Carp Lake	41	North America	45.91	-120.88	630	HS4	open temperate and pine forest	temperate forest	none	none	Jimenez-Moreno et al. (2010)
Little Lake	42	North America	44.16	-123.58	260	HS4	boreal-temperate forest	boreal forest, temperate forest	none	none	Jimenez-Moreno et al. (2010)
W8709A-13PC	43	North America	42.25	-127.66	430	HS4	boreal forest with decrease in heterophylla	boreal forest	none	none	Jimenez-Moreno et al. (2010)
EW-9504-17PC	44	North America	42.23	-125.81	460	HS1, HS2, HS3	warm temperate	temperate forest, tropical forest	none	none	Jimenez-Moreno et al. (2010)
ODP 893A	45	North America	34.28	-120.03	220	HS4	open temperate forest	temperate forest	temperate forest, bare soil	good	Jimenez-Moreno et al. (2010)
Bear Lake	46	North America	41.95	-111.3	680	HS4	xerophytic shrubland	grasses	grasses	good	Jimenez-Moreno et al. (2010)
Camel Lake	47	North America	30.26	-85.01	300	HS4	temperate forest with increase in southeastern pine forest	temperate forest	boreal forest, temperate forest	fair	Jimenez-Moreno et al. (2010)
Lake Tulane	48	North America	27.58	-81.5	480	HS4	southeastern pine forest, florida scrub	grasses, temperate forest	bare soil, temperate forest	moderate	Jimenez-Moreno et al. (2010)

^a Sampling resolutions of the MIS where vegetation changes occur. Mean sampling resolution is 393 years. ^b Similar to Handiani et al. (2012) model results.

olution of the climatic forcing fields. Furthermore, pollen records represent the surrounding vegetation distribution at different altitudes, while the ORCHIDEE model does not account for elevation changes within a grid cell (Woillez et al., 2013).

HS_exp vegetation

To validate the simulated HS vegetation, we compare the millennial-scale changes in selected high-resolution (< 800 years; mean resolution is 400 years) pollen records of 48 sites described for HS1-GS2 ($n = 16$) in South America and southern Africa (Hessler et al., 2010; Handiani et al., 2012), and for HS4-GS9 ($n = 31$) in Europe (Fletcher et al., 2010), North America (Jimenez-Moreno et al., 2010), Japan (Takahara et al., 2010) and Australasia (Harrison and Goni, 2010). Figure 7 displays the location of paleorecords discussed in this study. Table 4 summarizes the model-data comparison at a grid cell level and provides additional information revealed by palynological reconstructions. The sampling resolution for the analyzed period (MIS2 for HS1, MIS3 for HS4), the other biomes represented for a given site, and the potential

occurrences of similar reconstructed vegetation changes over other HSs are presented.

The model-data comparison has been performed as follows: the two dominant reconstructed biomes are compared with the two dominant simulated biomes over the grid cell covering the site where the proxy originates. Among the 48 sites with pollen reconstructions, 12 were discarded because of absence of vegetation on the considered grid cell. Among the remaining 36 terrestrial and coastal sites, 11 disagree (30 %) and 25 (70 %) display moderate to good agreement (Table 4). Good agreement ($n = 13$) is obtained when reconstructed and simulated dominant biomes are alike, fair agreement ($n = 9$) when a subdominant biome agrees with a dominant one, and moderate agreement ($n = 3$) when subdominant biomes only are similar.

Simulated vegetation in regions associated with high oxygen productivity agrees well with pollen reconstruction. This is the case for South America, where a strong increase in tropical forest at the expense of bare soil is simulated in eastern Brazil, and in the West Pacific Warm Pool region, where tropical forest represents the dominant biome. The slight southward shift of the southern border of desert areas

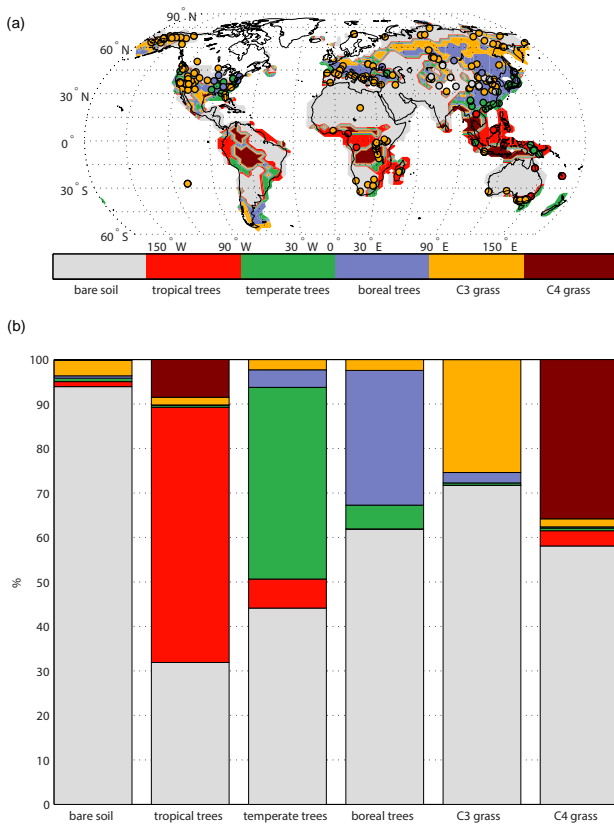


Figure 5. (a) Model–data comparison of mega-biome distribution for LGM_ctrl based on dominant PFT type simulated by ORCHIDEE. For each grid cell, the fraction of bare soil, tropical forests, temperate forests, boreal forests, and C3 and C4 grasses is considered. The type covering the greatest cell fraction is the dominant type. Note that dominant bare soil fraction denotes more than 80 %. Circles denote LGM mega-biomes inferred from pollen and plant macrofossil records compiled by the BIOME6000 project. Refer to Table 4 to see how PFTs simulated by ORCHIDEE have been assigned to the mega-biomes mapped in this figure. (b) Detail of the averaged vegetation composition in grid cells occupied by a dominant mega-biome for LGM_ctrl.

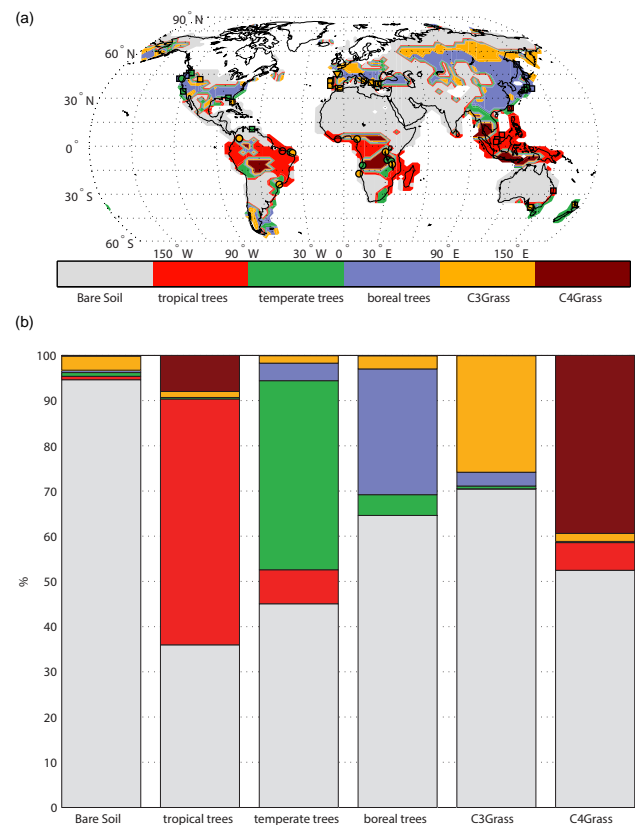


Figure 6. (a) Model–data comparison of mega-biome distribution for HS_exp based on dominant PFT type simulated by ORCHIDEE. For each grid cell, the fraction of bare soil, tropical forests, temperate forests, boreal forests, and C3 and C4 grasses is considered. The type covering the greatest cell fraction is the dominant type. Note that dominant bare soil fraction denotes more than 80 %. Circles denote HS_exp mega-biomes inferred from pollen and plant macrofossil records compilation. Refer to Table 4 to see how PFTs simulated by ORCHIDEE and reconstructed vegetation have been assigned to the mega-biomes mapped in this figure. (b) Detail of the averaged vegetation composition in grid cells occupied by a dominant mega-biome for HS_exp.

in equatorial Africa is also well captured by ORCHIDEE. In the Indian summer monsoon region, the simulated weakened monsoon (Kageyama et al., 2009) leads to the appearance of desert areas south and east of India, consistent with a dryer climate revealed by a core from the Indus region (Deplazes et al., 2014).

From this analysis it appears that sites showing a disagreement between model and data are coastal sites and/or have a very high bare soil fraction. Coastal sites do not necessarily only represent the vegetation in the coastal region, but they offer numerous records and allow high-resolution analysis thanks to their high sedimentation rate, so it is crucial to include them for millennial-scale analysis. Five (50 %) of the sites showing no agreement present a very high simulated bare soil fractions (> 90 %). Woillez et al. (2013) already

pointed out the overestimation of the bare soil fractions by the ORCHIDEE model. We argue that this bias might partly explain the observed discrepancy between model and data. Furthermore, the other sites showing a disagreement, over Europe and Australia, underestimate grass fraction. For Europe, the bias is already present in the LGM simulation and is probably partly due to the systematic overestimation of forest by ORCHIDEE in this region (Woillez et al., 2011). Given the scarcity of data offering a time resolution high enough to catch millennial-scale vegetation variability, further testing of the simulated vegetation remains challenging. In conclusion, HS_exp vegetation agrees reasonably well with available pollen-based vegetation reconstruction.

Finally, based on the reasonable agreement of the simulated changes in vegetation, humidity and precipitation with

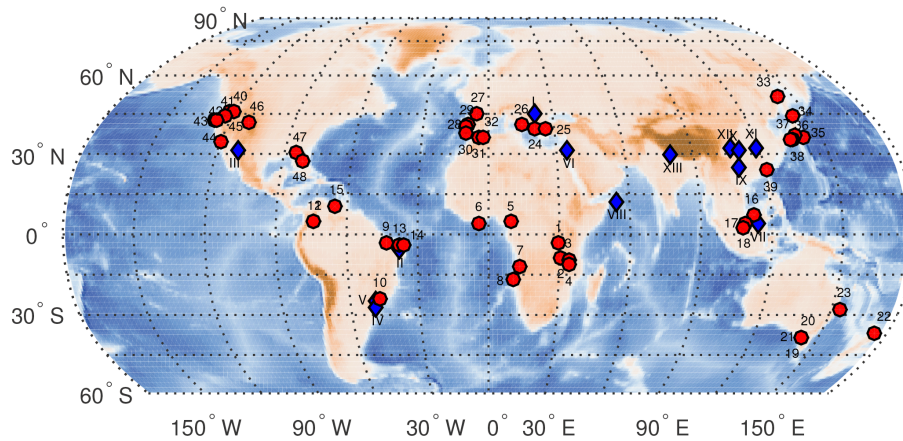


Figure 7. Location of marine and terrestrial paleoarchives sites included in the model–data comparison. Blue diamonds denote speleothem’s calcite $\delta^{18}\text{O}$ and red circles denote pollen records. Arabic numbers and Roman numerals displayed on the map identify the location of the paleoarchives listed in Tables 3 (hydrology) and 4 (vegetation) for site names, references and further details.

observations depicted in this section, we can rely on the validity of the model to simulate $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ over a HS.

3.2 Global increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ during a HS

The model calculates $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ for LGM_ctrl and HS_exp as 23.41 and 23.52 ‰, respectively (Table 2). This average $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ value is coherent with the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ value of 23.8 ‰ with respect to V-SMOW and the finding that terrestrial and marine contribution to $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ are similar (Luz et al., 2014). Moreover, the global increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ of 0.11 ‰ (Fig. 8) can quantitatively explain most of the 0.1 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ increase over HS (Severinghaus et al., 2009; Guillevic et al., 2014; Fig. 1). In the following, we use the different model outputs to decipher the main influences on $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ and hence on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$.

By construction (Eq. 3), $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ is linearly dependent on both $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ and $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$; we discuss these two effects below. Figure 8 (upper panel) details the different contributions to $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ change over a HS and demonstrates the dominant role of $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ (Sect. 3.2.1) compared to $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ (Sect. 3.2.2). Indeed, the 0.11 ‰ increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ exclusively stems from $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ increase (+0.14 ‰ over HS_exp), while respiratory fractionation leads to a negative anomaly (−0.03 ‰) over HS_exp. We explore in more details below the origin of the relative changes in $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ as calculated by our modeling approach. In particular, we look at the different regional contributions to the global $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ signals since low-latitude regions are associated with the largest GPP_ O_2 (Fig. 9a for the whole latitudinal range and Fig. 10a for a closeup of the tropics) and hence have the strongest influence on the global $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ signal (Fig. 9c).

3.2.1 Leaf water

We find global $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ values of 5.16 and 5.30 ‰ for LGM_ctrl and HS_exp, respectively. The 0.14 ‰ difference is similar to the $\delta^{18}\text{O}$ increase observed in ice cores during HS (Fig. 2). The increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ is clearly visible in the low-latitude regions. It corresponds to an increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ and a decrease in GPP_ O_2 weighted relative humidity, both effects leading to a global $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ increase (Fig. 9b).

Still, when looking at the whole latitudinal range, the GPP_ O_2 weighted relative humidity is not significantly different in HS and in LGM state. This is due to the decrease in relative humidity during HS in the extratropical regions (Fig. 9b). The net effect of relative humidity on $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ is thus zero. As a consequence, the main driver of $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ (and hence $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$) increase is the increase in GPP_ O_2 -weighted $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ (Fig. 9b) by 0.18 ‰ (Fig. 8). This increase is linked to the southward shift of the tropical belt occurring during HS, as suggested from the speleothem data compilation (see Sect. 3.1.2).

Figure 10 clearly shows how rainfall amount and $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ are anticorrelated as expected on most of the intertropical band. During a HS, $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ is enriched in the Northern Hemisphere down to 14 °S. A particular pattern occurs between the Equator and 14 °S, where oxygen production is most enhanced at HS, as precipitation is more abundant but also heavier in $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$.

3.2.2 Respiration

Respiratory processes lead to a 0.03 ‰ decrease in $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ in HS_exp compared to $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ in LGM_ctrl (Fig. 8a). This variation is too small to challenge $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ enrichment caused by hydrological processes, but the sign of its anomaly raises questions. Here we explain the stability of $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ on millennial timescales by a compensatory effect taking place be-

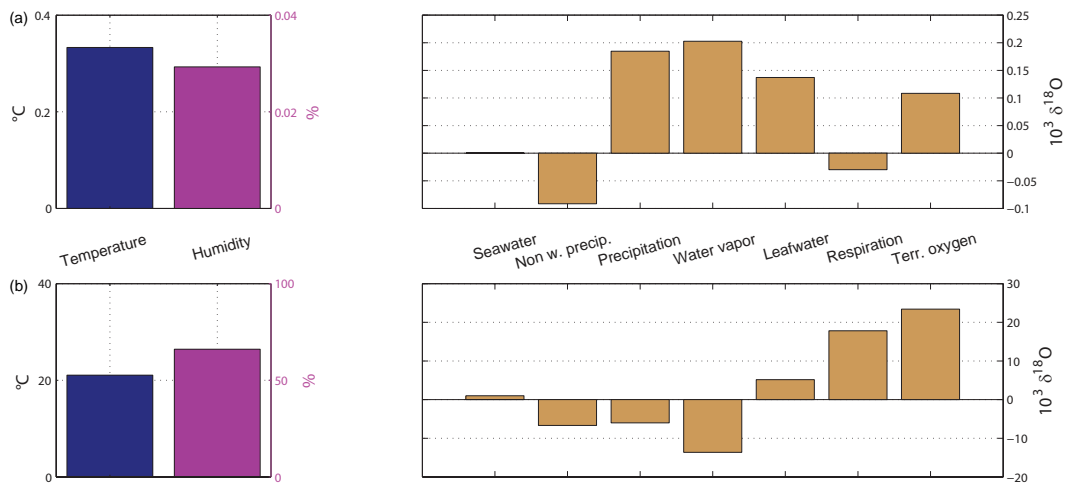


Figure 8. Evolution of the main simulated factors controlling atmospheric $\delta^{18}\text{O}$. Note that all variables are oxygen-production-weighted, i.e., integrated over vegetated areas, if not stated with “non w.”. (a) Left panel: HS_exp – LGM_ctrl anomalies of temperature and relative humidity. Right panel: (left to right) HS_exp – LGM_ctrl anomalies of seawater $\delta^{18}\text{O}$, amount-weighted precipitation $\delta^{18}\text{O}$, precipitation $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_p$), water vapor $\delta^{18}\text{O}$, leaf water $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{lw}$), respiratory isotope fractionation ($-\epsilon_{\text{resp}}^{18}$) and terrestrial contribution to atmospheric $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$). (b) LGM_ctrl values of same relevant factors as in (a) in $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ budget. Note that plotted respiratory isotope fractionation anomaly is inverted as respiration is an oxygen uptake process. Note also that the $-\epsilon_{\text{resp}}^{18}$ anomaly totals 0.02 ‰ when soil aeration influence on soil respiratory isotope fractionation is considered. $\delta^{18}\text{O}_{lw}$ is controlled by $\delta^{18}\text{O}_p$, temperature and relative humidity as described by Eq. (4). Combined with $\epsilon_{\text{resp}}^{18}$ as described in Eq. (3), one obtains $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$.

tween the main respiratory pathways. We then carry out a simple sensitivity experiment to get a better understanding of the causes of $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ negative anomaly during HS.

$^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ is classically separated into four contributions as given in Eq. (6): soil respiration, leaf respiration, photorespiration and Mehler reaction.

Soil respiration with associated fractionation factor $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ represents 63 % of dark respiration (Schlesinger and Andrews, 2000). It represents 39 % of global terrestrial respiration in our simulation, in agreement with estimates from Raich and Potter (1995) of 30 to 40 %. $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ is temperature-dependent (Angert et al., 2003), with higher fractionation associated with colder soils, causing a high zonal contrast. This temperature effect leads to a change in $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ by 0.19 ‰ at HS, increasing $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ by 0.12 ‰ and in turn depleting $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$.

The photorespiration fraction, strongly discriminative against ^{18}O ($^{18}\alpha_{\text{photo}} = -21.4$ ‰), represents 28.56 % of the global terrestrial oxygen uptake in LGM_ctrl. The proportion of photorespiration is mainly linked to the change in the C3 vs. C4 plant proportions and in temperature during photosynthesis (Von Caemmerer, 2000; Hoffmann et al., 2004). During HS_exp, photorespiration fraction increases by 1 % (29.52 %), driven by a slight decrease in C4 grass (1.3 %) and a slight photosynthesis temperature increase (0.3 °C). As a result, change in photorespiration fraction and soil respiration lead $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ to decrease by 0.03 ‰ in HS_exp, thus causing $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ enrichment.

In summary, in our model, a weaker $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ during HS cancels out the effect of increased photorespiration on $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$. Note that this compensation between the two main respiratory processes explains not only the temporal stability of $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ but also its zonal stability. Indeed, in high latitudes, cold temperatures lead to a weak photorespiration but strong soil isotope fractionation. In low latitudes, despite a weak soil isotope fractionation, high temperatures and variable C4 fraction lead to a highly variable photorespiration.

The 0.19 ‰ increase in $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ during HS needs to be considered carefully. Indeed, following the southward migration of the tropical rain belt during HS, tropical soils generally dry out during HSs, as inferred from the lower atmospheric nitrous oxide concentration and its isotopic composition during HS1 (Schilt et al., 2014). Well-aerated soils are associated with a strong discrimination (Angert et al., 2003). Well-aerated tropical soils of the Northern Hemisphere should thus lead to a stronger $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$, owing to the greater area of the northern vs. southern tropics. We perform a sensitivity study to assess the effect of soil moisture content on $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ by allowing the latter to vary in the intertropical band according to the amount of precipitation simulated by the IPSL model, used as a proxy for soil aeration. Concretely, $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ is allowed to vary from its initial value (e.g., -10.2 ‰ for tropical waterlogged soils) up to a factor of 2 (-20.2 ‰ for well-aerated tropical soils). Note that not only tropical but also temperate soils are simulated in the 30° S–30° N latitudinal band, as the type of soil is related to the vegetation cover in our model (Sect. 2.4.3).

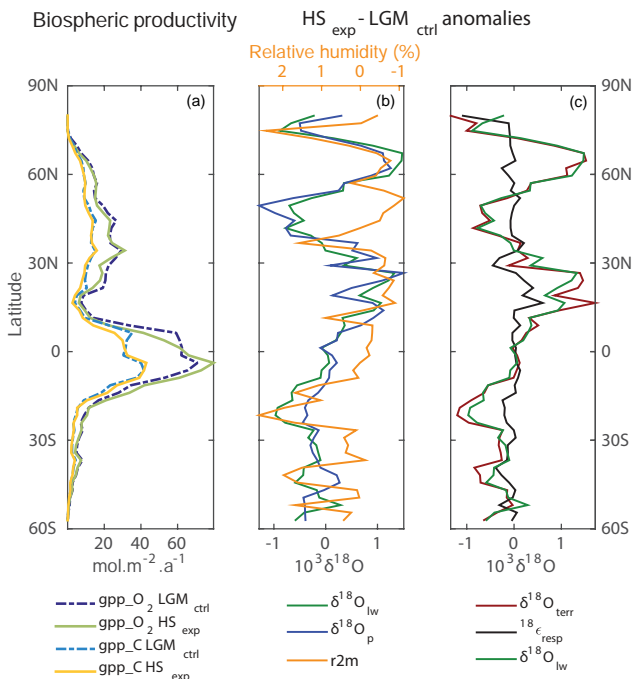


Figure 9. (a) Zonal annual mean of gross primary productivity expressed in terms of carbon (GPP_C) and oxygen (GPP_O₂) annual molar fluxes for LGM_ctrl and HS_exp, respectively. (b) Zonal annual-mean anomalies of $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ and relative humidity (note its inverted x axis). (c) Zonal annual-mean anomalies for $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$. Note that all variables of panels (b) and (c) are oxygen-production- (GPP_O₂) weighted.

$^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ totals -22.36‰ in the modified run, 6.12‰ stronger than in the LGM control run (-16.24‰). $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$, increases subsequently by 2.91‰ . The picture is similar for HS_exp run, where $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ strengthens by 6.17‰ from -16.06 to -22.23‰ , leading $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ to increase by 2.96‰ at HS.

While the absolute values of $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$, $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ are significantly modified by accounting for tropical soil aeration, this does not modify the sign of $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ anomaly between the LGM and HS. However, its magnitude is slightly reduced by 0.05‰ , which causes the $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ anomaly to vary from -0.03 to $+0.02\text{‰}$. As a result, $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ is enriched by 0.16‰ during HS. This 0.05‰ increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ anomaly may give an estimate of the magnitude of the uncertainty associated with $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ when considering soil wetness. This sensitivity test does not fundamentally affect the conclusion of the present study, as the $^{18}\epsilon_{\text{resp}}$ anomaly, although becoming positive, remains very small ($+0.02\text{‰}$) but underlines the limitations of our approach. Why does a $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ negative anomaly persist when soil aeration is considered? First, in our sensitivity test, we use the amount of precipitation as an index for soil aeration. This approach may be too simple and could be improved by quantitatively relating the soil aera-

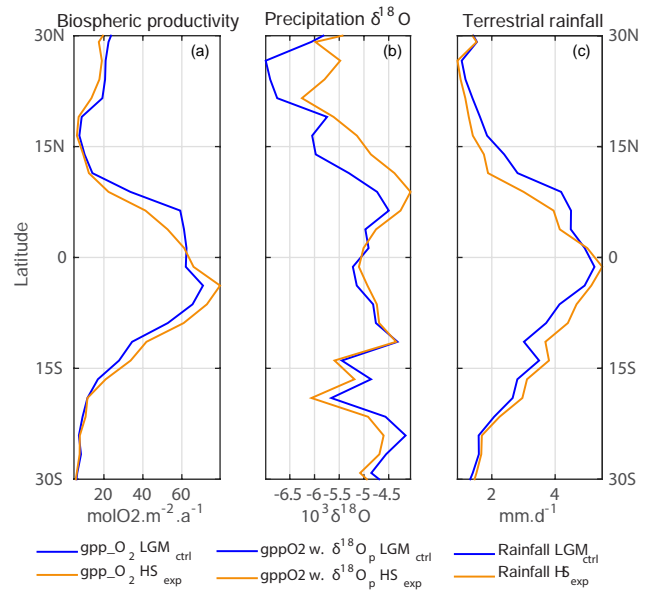


Figure 10. Intertropical profiles of (a) zonal annual mean of gross primary productivity expressed in terms of oxygen (GPP_O₂) annual molar fluxes for LGM_ctrl and HS_exp. (b) Zonal annual mean of oxygen-production-weighted $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ for LGM_ctrl and HS_exp. (c) Zonal annual mean of rainfall amount for LGM_ctrl and HS_exp.

tion to the model's rainfall amount and land surface slope by using existing parameterizations employed in models that predict nitrous oxide production (e.g., LPX-Bern, which is a state-of-the-art bottom-up dynamic global vegetation and land surface process model; Stocker et al., 2013). Second, soil respiration is closely linked to the vegetation cover in our model, as types of soil (boreal, temperate, tropical) and their associated fractionation factor are related to PFTs rather than land area (Sect. 2.4.3). Third, aboveground oxygen productivity controls the rate of soil respiration. As Southern Hemisphere tropics dominate over Northern Hemisphere tropics in terms of GPP_O₂ for both LGM and HS runs, $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ anomaly remains negative even when considering soil aeration. The distribution of vegetation simulated by ORCHIDEE, favoring Southern Hemisphere tropics, combined with the GPP_O₂ weighting of soil respiration, explains why the drying-out of the Northern Hemisphere soils, albeit covering a greater land area, does not lead to a stronger $^{18}\alpha_{\text{dark_soil}}$ during HS in our model.

4 Discussion

Our results suggest a strong control of tropical hydrology on $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ through changes in $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$. It suggests that $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is related to tropical hydrology and may be a good tracer for global monsoon signal. The aim of the following discussion is to evaluate these results by (i) providing some insights on $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ estimate and (ii) testing the robustness of our con-

clusion on the driver of $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ changes through three sensitivity experiments separating the different parameters (hydrology, climate and vegetation).

4.1 Estimate of $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ over a Heinrich stadial

$\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ has been recently estimated as $24.3 \pm 2.0\%$ for present day (Luz et al., 2014). In order to estimate $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ for the LGM and HS, we assumed that fractionation during oxygen uptake by marine biosphere remained constant between the LGM/HS and present day and used a mean ocean $\delta^{18}\text{O}$ enriched by 1‰ at the LGM (Waelbroeck et al., 2002). This results in a value of $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ of $25.3 \pm 2.0\%$ for the LGM and HS. It is important to note that a rise in sea level during a HS would lead to a depleted mean ocean $\delta^{18}\text{O}$, as polar ice sheets accumulate ^{16}O , and can therefore not explain the increased $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ observed during stadials.

Because of the spatial limitation of paleorecords to provide a global picture of marine primary productivity, we have estimated the marine productivity for the LGM and HS using the Pelagic Interaction Scheme for Carbon and Ecosystem Studies (PISCES) model. The PISCES model is a biogeochemical model of the global ocean including a simple representation of marine ecosystem and forced offline by the AOGCM IPSL-CM4 (Aumont and Bopp, 2006; Mariotti et al., 2012). The model PISCES has already been compared under glacial conditions with observations (Mariotti et al., 2012; Tagliabue et al., 2009; Bopp et al., 2003) and reproduces roughly the paleoproductivity reconstruction of Kohfeld et al. (2005). Using the same forcings as for our simulations, Mariotti et al. (2012) simulate a global decrease in oceanic primary productivity of 16% during a Heinrich event, in agreement with independent modeling studies (Schmittner, 2005; Menviel et al., 2008; Schmittner and Galbraith, 2008) and more important than the one in terrestrial GPP (3.5%). Because $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ is larger than $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$, this decrease in marine productivity would lead to a decrease in global $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ during the HS, opposite to the observation. We simulated a change in the marine production to assess its impact on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal. With a change of 10% in marine export, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ varies by 0.05‰. However this result needs to be treated with caution for two main reasons. (i) The fraction of land versus ocean production is strongly affecting $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ if the isotope fractionation factors associated with the terrestrial and marine production are not similar. Pioneer studies on the Dole effect often invoked the marine-to-terrestrial production ratio to explain the observed variations. Though it is not the case in our model, recent studies suggest their magnitude to be very close, with $\delta^{18}\text{O}_{\text{mar}}$ 1.8‰ higher than $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$. The change in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is thus likely to be smaller in the real world. (ii) Recent studies (eg. Mariotti et al., 2012) rather suggest a decrease in marine export after a Heinrich event. This would lead to a decrease in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal that is in opposition to the observations as mentioned in Section 4.1. We conclude

that marine productivity is not the driver for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ increase during HS.

4.2 Disentangling the influences of climate, hydrology and vegetation on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$: sensitivity experiments.

In order to assess the robustness of our conclusion stating that the low-latitude hydrological cycle is the driver of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ changes, we have run three different experiments:

- In HSclim we test the impact of the climatic conditions. This simulation is similar to LGM-ctrl, except that the temperature and relative humidity from HS_exp are prescribed as boundary conditions.
- In HShydro we test the impact of the hydrological cycle. This simulation is similar to LGM-ctrl, except that $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}}$ from HS_exp are prescribed as boundary conditions.
- In HSveget we test the impact of the vegetation. This simulation is similar to LGM-ctrl, except that the vegetation production and distribution from HS_exp are prescribed as boundary conditions.

Figure 11 summarizes the results of the sensitivity analysis in terms of temperature, humidity, and oxygen isotopic composition of $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$. The sensitivity tests show that the implementation of one parameter from HS_exp (HSclim, HShydro and HSveget) leads to a simulated $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ anomaly similar to or higher than in the full HS_exp.

In HSclim, $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ enrichment is mostly caused by the 0.3% decrease in relative humidity over the LGM vegetated areas after the AMOC collapse, since $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ are not modified by definition. This global decrease in GPP_{O₂}-weighted relative humidity is not visible in the global HS_exp (Fig. 8) and hence does not explain the $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ increase in HS_exp. In HSveget, the southward shift of HS_exp vegetation leads to a global GPP_{O₂} weighted relative humidity decrease by 0.5%. As in HSclim, this leads to a high $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ positive anomaly. The effect of relative humidity on $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ is minimized in HS_exp, as the southward shift in vegetation counterbalances the change in climatic conditions. This compensation explains why the final GPP_{O₂} weighted relative humidity does not vary.

In HShydro, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ increase explains the whole $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ increase. This increase in GPP_{O₂}-weighted $\delta^{18}\text{O}_{\text{p}}$ is similar in HShydro and HS_exp, which confirms that the $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ simulated by the model in the full experiment HS_exp is arising from a change intrinsic to the hydrological cycle, only slightly affected by vegetation distribution.

In addition, note that a weakening of $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ only occurs with HS vegetation (HS_exp, HSveget), regardless of the climatic conditions. Moreover, HSclim depicts a stronger $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$, caused by a higher temperature increase over HS,

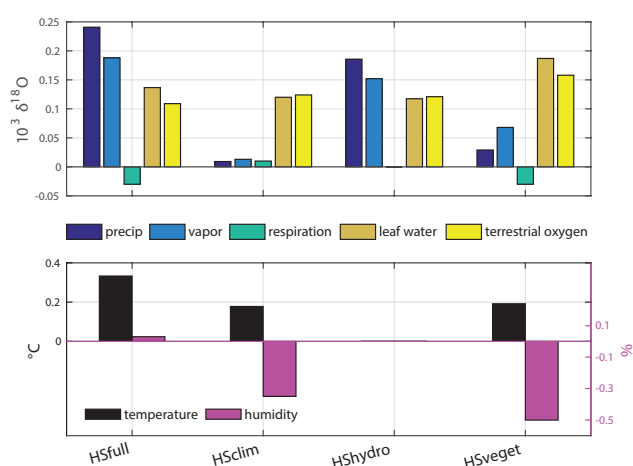


Figure 11. Summary of sensitivity study experiments. HSfull uses the same settings as HS_exp, while HSclim, HShydro and HSveget experiments are identical to LGM_ctrl, except for meteoric water isotopic composition, climatic conditions, or vegetation production and distribution, respectively, originating from HS_exp. For each of the experiments, an annual-mean anomaly (experiment – LGM_ctrl) of oxygen-production-weighted temperature, relative humidity, $\delta^{18}\text{O}_p$, water vapor $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}_{lw}$, $^{18}\epsilon_{resp}$ and $\delta^{18}\text{O}_{terr}$ is presented.

leading to an enhanced photorespiration fraction among C3 plants. However, the temperature effect on $\delta^{18}\text{O}_{lw}$ remains minor.

The global impact of $^{18}\epsilon_{resp}$ is negligible in all experiments, with variations 1 order of magnitude lower than $\delta^{18}\text{O}_p$.

Finally, these tests confirm the strong control of hydrological processes on $\delta^{18}\text{O}_{terr}$, and highlight the role of the vegetation distribution in defining $\delta^{18}\text{O}_p$ and climatic conditions recorded by $\delta^{18}\text{O}_{terr}$.

5 Conclusions and perspective

Our study first aimed at quantitatively testing the driving of $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ by tropical hydrology as suggested by the strong correlation between local records of $\delta^{18}\text{O}_c$ and global record of $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ on the millennial scale. For this we used a HS-type simulation under LGM background conditions with an oxygen isotope mass balance model using spatial and temporal fields of (i) temperature and relative humidity from the AOGCM IPSL-CM4, (ii) PFT distribution and GPP provided by the dynamic global vegetation model ORCHIDEE, (iii) oxygen isotope composition of water vapor and precipitation from the AOGCM LMDZ-iso, and (iv) the latest isotope fractionation factor measurements involved in respiratory and photosynthetic processes.

Validation of AOGCM outputs feeding the oxygen isotope mass balance model was performed through a model–data comparison of the main drivers of $\delta^{18}\text{O}_{terr}$: (i) simulated

$\delta^{18}\text{O}_p$ was compared to speleothem’s calcite $\delta^{18}\text{O}$ anomalies, and in most sites showed excellent agreement despite the complexity of the $\delta^{18}\text{O}_c$ signal; (ii) simulated HS humidity was compared to the reconstructed ones, broadly agreeing with paleodata; and (iii) simulated vegetation was compared with palynological reconstructions for LGM and HS, and was qualitatively consistent.

The model simulates a terrestrial enrichment of $\delta^{18}\text{O}_{terr}$ of 0.11 ‰, which mostly arises from the $\delta^{18}\text{O}_p$ signal. On a global scale, respiration fractionation only plays a minor role in the anomaly observed during HS, and slightly decreases $\delta^{18}\text{O}_{terr}$ in our simulation, driven by a weaker isotope fractionation of soil respiration during HS that masks the effect of increased photorespiration. Accounting for the effect of soil aeration on $^{18}\alpha_{dark_soil}$ modifies the $^{18}\epsilon_{resp}$ anomaly by 0.05 ‰, a change too small to challenge $\delta^{18}\text{O}_p$ main control on $\delta^{18}\text{O}_{terr}$. However, the simplicity of our approach to model soil moisture content and the GPP_0₂ weighting of $^{18}\alpha_{dark_soil}$ favoring Southern Hemisphere tropics are likely to explain this result. In order to precisely evaluate the uncertainty associated with $^{18}\epsilon_{resp}$, an improved parameterization of soil aeration will be needed. This limitation of the model must thus be kept in mind when considering the conclusion of this study.

The strong control of the low-latitude hydrological cycle on simulated $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ on millennial timescales suggests that $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ records, at first order, changes in monsoonal activity on millennial timescales, in agreement with CH₄ mixing ratio variations. Indeed, rapid CH₄ variations during the last glacial period are generally attributed to changes in the low-latitude water cycle (Baumgartner et al., 2014; Brook et al., 2000; Chappellaz et al., 1993) driven by latitudinal shifts of the ITCZ and the monsoon systems (e.g., Chiang, 2009). Such a signal can also be used for exploring the low-latitude hydrological cycle characteristic of Heinrich events. Indeed, the recent study of Rhodes et al. (2015) suggests that observed CH₄ spikes in WAIS Divide ice core during the cold phases of HSs represent the hydrological signature of Heinrich events, through activation of Southern Hemisphere wetlands. The Guillevic et al. (2014) multi-ice-core proxies approach over GS9–HS4 also suggests a decoupling between changes in Greenland temperatures and low-latitude hydrology identified in both CH₄ and $\delta^{18}\text{O}_{atm}$, and demonstrates the need for high-resolution data with common precise chronology to explore submillennial variations.

$\delta^{18}\text{O}_{atm}$ is a valuable tool to assess the validity of Earth system model simulations, as it integrates a combination of hydrological, climatic and biological processes. Furthermore, $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ is a global signal, which mostly arises from the tropics and integrates all vegetated areas. Therefore, the ability of a model to catch $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ millennial-scale variations implies a correct spatial representation of an ensemble of processes. The comparison of Earth system model outputs with global proxies such as $\delta^{18}\text{O}_{atm}$, involving the main components of the climatic system, is crucial for gaining

confidence in their ability to represent the real world. Our approach is mainly restricted to terrestrial contribution, but future modeling exercises should also include the oceanic $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal.

Acknowledgements. Thanks go to the Marie Curie Initial Training Network INTRAMIF (FP7), which has funded C. Reutenauer's PhD at CIC; to the CIC, for their full support; and to the ANR EL PASO (no. 2010 BLANC 608 01). The climate model simulations were run on CEA supercomputers, and we thank GENCI and TECC for computer time and storage. We are also very grateful for the detailed and constructive comments of Jeff Severinghaus and an anonymous reviewer, which greatly helped in improving the manuscript.

Edited by: E. Wolff

References

- Ahn, J. and Brook, E. J.: Siple Dome ice reveals two modes of millennial CO_2 change during the last ice age, *Nat. Commun.*, 5, 3723, doi:10.1038/ncomms4723, 2014.
- Ahn, J., Brook, E. J., Schmittner, A., and Kreuz, K.: Abrupt change in atmospheric CO_2 during the last ice age, *Geophys. Res. Lett.*, 39, 18, L18711, doi:10.1029/2012GL053018, 2012.
- Allison, G., Gat, J., and Leaney, F.: The relationship between deuterium and oxygen-18 delta values in leaf water, *Chem. Geol.*, 58, 145–156, doi:10.1016/0168-9622(85)90035-1, 1985.
- Alvarez-Solas, J., Robinson, A., Montoya, M., and Ritz, C.: Ice-berg discharges of the last glacial period driven by oceanic circulation changes, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 16350–16354, doi:10.1073/pnas.1306622110, 2013.
- Angert, A., Barkan, E., Barnett, B., Brugnoli, E., Davidson, E. A., Fessenden, J., Manepong, S., Panapitukkul, N., Rander-son, J. T., Savage, K., Yakir, D., and Luz, B.: Contribution of soil respiration in tropical, temperate, and boreal forests to the ^{18}O enrichment of atmospheric O_2 , *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 1089, doi:10.1029/2003GB002056, 2003.
- Asmerom, Y., Polyak, V. J., and Burns, S. J.: Variable winter moisture in the southwestern United States linked to rapid glacial climate shifts, *Nat. Geosci.*, 3, 114–117, doi:10.1038/NGEO754, 2010.
- Aumont, O. and Bopp, L.: Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Global Biogeochem. Cy.*, 20, GB2017, doi:10.1029/2005GB002591, 2006.
- Badger, M. R., von Caemmerer, S., Ruuska, S., and Nakano, H.: Electron flow to oxygen in higher plants and algae: rates and control of direct photoreduction (Mehler reaction) and rubisco oxygenase, *Philos. T. Roy. Soc. B*, 355, 1433–1446, doi:10.1098/rstb.2000.0704, 2000.
- Bariac, T., Rambal, S., Jusserand, C., and Berger, A.: Evaluating water fluxes of field-grown alfalfa from diurnal observations of natural isotope concentrations, energy budget and eco-physiological parameters, *Agr. Forest Meteorol.*, 48, 263–283, doi:10.1016/0168-1923(89)90073-7, 1989.
- Baumgartner, M., Kindler, P., Eicher, O., Floch, G., Schilt, A., Schwander, J., Spahni, R., Capron, E., Chappellaz, J., Leuen-berger, M., Fischer, H., and Stocker, T. F.: NGRIP CH_4 concentration from 120 to 10 kyr before present and its relation to a $\delta^{15}\text{N}$ temperature reconstruction from the same ice core, *Clim. Past*, 10, 903–920, doi:10.5194/cp-10-903-2014, 2014.
- Barker, S., Diz, P., Vautravers, M. J., Pike, J., Knorr, G., Hall, I. R., and Broecker, W. S.: Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation, *Nature*, 457, 1097–1102, doi:10.1038/nature07770, 2009.
- Bender, M. L.: Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 204, 275–289, doi:10.1016/S0012-821X(02)00980-9, 2002.
- Bender, M. L., Sowers, T., and Labeyrie, L.: The Dole Effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok Ice Core, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 363–376, doi:10.1029/94GB00724, 1994.
- Blunier, T., Barnett, B., Bender, M. L., and Hendricks, M. B.: Bi-ological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements, *Global Biogeochem. Cy.*, 16, 3-1–3-13, doi:10.1029/2001GB001460, 2002.
- Blunier, T., Bender, M. L., Barnett, B., and von Fischer, J. C.: Plan-etary fertility during the past 400 ka based on the triple isotope composition of O_2 in trapped gases from the Vostok ice core, *Clim. Past*, 8, 1509–1526, doi:10.5194/cp-8-1509-2012, 2012.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., and Bonani, G.: Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature*, 365, 143–147, 1993.
- Bony, S. and Emanuel, K. A.: A Parameterization of the Cloudiness Associated with Cumulus Convection; Evaluation Using TOGA COARE Data, *J. Atm. Sci.*, 58, 3158–3183, doi:10.1175/1520-0469(2001)058<3158:APOTCA>2.0.CO;2, 2001.
- Bopp, L., Kohfeld, K. E., Le Quere, C., and Aumont, O.: Dust im-pact on marine biota and atmospheric CO_2 during glacial pe-riods, *Paleoceanography*, 18, 1046, doi:10.1029/2002PA000810, 2003.
- Broccoli, A. J., Dahl, K. A., and Stouffer, R. J.: Response of the ITCZ to Northern Hemisphere cooling, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L01702, doi:10.1029/2005GL024546, 2006.
- Broecker, W. S.: Abrupt climate change: causal constraints provided by the paleoclimate record, *Earth-Sci. Rev.*, 51, 137–154, 2000.
- Broecker, W. S., Bond, G., Klas, M., Bonani, G., and Wolff, W.: A salt oscillator in the glacial Atlantic? 1. The concept, *Paleo-ceanography*, 5, 469–477, doi:10.1029/PA005i004p00469, 1990.
- Brook, E. J., Harder, S., Severinghaus, J., Steig, E. J., and Sucher, C. M.: On the origin and timing of rapid changes in at-mospheric methane during the Last Glacial Period, *Global Bio-geochem. Cy.*, 14, 559–572, doi:10.1029/1999GB001182, 2000.
- Brook, E. J., White, J. W., Schilla, A. S., Bender, M. L., Barnett, B., Severinghaus, J. P., Taylor, K. C., Alley, R. B., and Steig, E. J.: Timing of millennial-scale climate change at Siple Dome, West Antarctica, during the last glacial period, *Quaternary Sci. Rev.*, 24, 1333–1343, doi:10.1016/j.quascirev.2005.02.002, 2005.
- Caley, T., Roche, D. M., Waelbroeck, C., and Michel, E.: Oxy-gen stable isotopes during the Last Glacial Maximum climate: perspectives from data–model (iLOVECLIM) comparison, *Clim. Past*, 10, 1939–1955, doi:10.5194/cp-10-1939-2014, 2014.

- Cappa, C. D., Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., and Cohen, R. C.: Isotopic fractionation of water during evaporation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, D16, doi:10.1029/2003JD003597, 2003.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J., Schwander, J., and Stauffer, B.: Synchronous changes in atmospheric CH_4 and Greenland Climate between 40-kyr and 8-kyr BP, *Nature*, 366, 443–445, doi:10.1038/366443a0, 1993.
- Chappellaz, J., Stowasser, C., Blunier, T., Baslev-Clausen, D., Brook, E. J., Dallmayr, R., Faïn, X., Lee, J. E., Mitchell, L. E., Pascual, O., Romanini, D., Rosen, J., and Schüpbach, S.: High-resolution glacial and deglacial record of atmospheric methane by continuous-flow and laser spectrometer analysis along the NEEM ice core, *Clim. Past*, 9, 2579–2593, doi:10.5194/cp-9-2579-2013, 2013.
- Cheng, H., Sinha, A., Wang, X., Cruz, F., and Edwards, R.: The global paleomonsoon as seen through speleothem records from Asia and the Americas, *Clim. Dynam.*, 39, 1045–1062, doi:10.1007/s00382-012-1363-7, 2012.
- Chiang, J. C.: The tropics in paleoclimate, *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, 37, 263–297, doi:10.1146/annurev.earth.031208.100217, 2009.
- Ciais, P., Tagliabue, A., Cuntz, M., Bopp, L., Scholze, M., Hoffmann, G., Lourdantou, A., Harrison, S., Prentice, I., Kelley, D., Koven, C. and Piao, S. L.: Large inert carbon pool in the terrestrial biosphere during the Last Glacial Maximum, *Nat. Geosci.*, 5, 74–79, doi:10.1038/ngeo1324, 2012.
- Clement, A. C. and Peterson, L. C.: Mechanisms of abrupt climate change of the last glacial period, *Rev. Geophys.*, 46, RG4002, doi:10.1029/2006RG000204, 2008.
- Craig, H. and Gordon, L.: Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere, in: *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, edited by: Tongiorgi, E., 26–30 July 1965. Spoleto, Italy, 9–130, 1965.
- Cvijanovic, I. and Chiang, J.: Global energy budget changes to high latitude North Atlantic cooling and the tropical ITCZ response, *Clim. Dynam.*, 40, 1435–1452, doi:10.1007/s00382-012-1482-1, 2013.
- Dahl, K., Broccoli, A., and Stouffer, R.: Assessing the role of North Atlantic freshwater forcing in millennial scale climate variability: a tropical Atlantic perspective, *Clim. Dynam.*, 24, 325–346, doi:10.1007/s00382-004-0499-5, 2005.
- Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., and Raynaud, D.: Changes in the atmospheric CH_4 gradient between Greenland and Antarctica during the last glacial and the transition to the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1005–1008, doi:10.1029/1999GL010873, 2000.
- Deplazes, G., Lückge, A., Stuut, J.-B. W., Pätzold, J., Kuhlmann, H., Husson, D., Fant, M., and Haug, G. H.: Weakening and strengthening of the Indian monsoon during Heinrich events and Dansgaard-Oeschger oscillations, *Paleoceanography*, 29, 99–114, doi:10.1002/2013PA002509, 2014.
- Dokken, T. M., Nisancioglu, K. H., Li, C., Battisti, D. S., and Kissel, C.: Dansgaard-Oeschger cycles: interactions between ocean and sea ice intrinsic to the Nordic seas, *Paleoceanography*, 28, 491–502, doi:10.1002/palo.20042, 2013.
- Dongmann, G.: The contribution of land photosynthesis to the stationary enrichment of ^{18}O in the atmosphere, *Radiat. Environ. Bioph.*, 11, 219–225, doi:10.1007/BF01323191, 1974.
- Dreyfus, G. B., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U., and Leuenberger, M.: Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen measurements, *Clim. Past*, 3, 341–353, doi:10.5194/cp-3-341-2007, 2007.
- Eisenstadt, D., Barkan, E., Luz, B., and Kaplan, A.: Enrichment of oxygen heavy isotopes during photosynthesis in phytoplankton, *Photosynth. Res.*, 103, 97–103, doi:10.1007/s11120-009-9518-z, 2010.
- Elliot, M., Labeyrie, L., and Duplessy, J.-C.: Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard-Oeschger temperature oscillations (60–10 ka), *Quaternary Sci. Rev.*, 21, 1153–1165, doi:10.1016/S0277-3791(01)00137-8, 2002.
- Emanuel, K. A.: A scheme for representing cumulus convection in large-scale models, *J. Atm. Sci.*, 48, 2313–2329, doi:10.1175/1520-0469(1991)048<2313:ASFRCC>2.0.CO;2, 1991.
- Farquhar, G. D. and Lloyd, J.: 5 – Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere, in: *Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations*, edited by: Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R., Hall, A. E., Academic Press, San Diego, 47–70, doi:10.1016/B978-0-08-091801-3.50011-8, 1993.
- Farquhar, G. D., von Caemmerer, S., and Berry, J.: A biochemical model of photosynthetic CO_2 assimilation in leaves of C3 species, *Planta*, 149, 78–90, 1980.
- Farquhar, G. D., Hubick, K., Condon, A., and Richards, R.: Carbon isotope fractionation and plant water-use efficiency, in: *Stable Isotopes in Ecological Research*, Springer, 21–40, 1989.
- Farquhar, G. D., Cernusak, L. A., and Barnes, B.: Heavy water fractionation during transpiration, *Plant Physiol.*, 143, 11–18, 2007.
- Flanagan, L. B., Bain, J. F., and Ehleringer, J. R.: Stable oxygen and hydrogen isotope composition of leaf water in C3 and C4 plant species under field conditions, *Oecologia*, 88, 394–400, 1991a.
- Flanagan, L. B., Comstock, J. P., and Ehleringer, J. R.: Comparison of modeled and observed environmental influences on the stable oxygen and hydrogen isotope composition of leaf water in *Phaseolus vulgaris* L., *Plant Physiol.*, 96, 588–596, 1991b.
- Flanagan, L. B., Marshall, J. D., and Ehleringer, J. R.: Photosynthetic gas exchange and the stable isotope composition of leaf water: comparison of a xylem-tapping mistletoe and its host, *Plant Cell Environ.*, 16, 623–631, doi:10.1111/j.1365-3040.1993.tb00480.x, 1993.
- Flanagan, L. B., Phillips, S. L., Ehleringer, J. R., Lloyd, J., and Farquhar, G. D.: Effect of changes in leaf water oxygen isotopic composition on discrimination against $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ during photosynthetic gas exchange, *Funct. Plant Biol.*, 21, 221–234, 1994.
- Fleitmann, D., Cheng, H., Badertscher, S., Edwards, R. L., Mudelsee, M., Gktürk, O. M., Fankhauser, A., Pickering, R., Raible, C. C., Matter, A., Kramers, J., and Tüysüz, O.: Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L19707, doi:10.1029/2009GL040050, 2009.
- Fletcher, W. J., Goni, M. F. S., Allen, J. R., Cheddadi, R., Combourieu-Nebout, N., Huntley, B., Lawson, I., Londeix, L., Magri, D., Margari, V., Müller, U. C., Naughton, F., Novenko, E., Roucoux, K., and Tzedakis, P.: Millennial-scale variability dur-

- ing the last glacial in vegetation records from Europe, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2839–2864, doi:10.1016/j.quascirev.2009.11.015, 2010.
- Flückiger, J., Dällenbach, A., Blunier, T., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Variations in atmospheric N_2O concentration during abrupt climatic changes, *Science*, 285, 227–230, doi:10.1126/science.285.5425.227, 1999.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., and Van-Exter, S.: Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature*, 421, 833–837, 2003.
- Gillon, J. and Yakir, D.: Influence of carbonic anhydrase activity in terrestrial vegetation on the ^{18}O content of atmospheric CO_2 , *Science*, 291, 2584–2587, doi:10.1126/science.1056374, 2001.
- Grandpeix, J.-Y., Phillips, V., and Tailleux, R.: Improved mixing representation in Emanuel's convection scheme, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 130, 3207–3222, doi:10.1256/qj.03.144, 2004.
- Grootes, P. M. and Stuiver, M.: Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with 10^3 to 10^5 year time resolution, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 102, 26455–26470, doi:10.1029/97JC00880, 1997.
- Grousset, F., Labeyrie, L., Sinko, J., Cremer, M., Bond, G., Duprat, J., Cortijo, E., and Huon, S.: Patterns of ice-rafted detritus in the glacial North Atlantic (40–55 N), *Paleoceanography*, 8, 175–192, 1993.
- Guillevic, M.: Characterisation of rapid climate changes through isotope analyses of ice and entrapped air in the NEEM ice core, PhD thesis, Versailles-St Quentin en Yvelines, 180 pp., 2013.
- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Stowasser, C., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Eynaud, F., Falourd, S., Michel, E., Minster, B., Popp, T., Prié, F., and Vinther, B. M.: Evidence for a three-phase sequence during Heinrich Stadial 4 using a multiproxy approach based on Greenland ice core records, *Clim. Past*, 10, 2115–2133, doi:10.5194/cp-10-2115-2014, 2014.
- Guy, R. D., Fogel, M. L., and Berry, J. A.: Photosynthetic Fractionation of the Stable Isotopes of Oxygen and Carbon, *Plant Physiol.*, 101, 37–47, doi:10.1104/pp.101.1.37, 1993.
- Handiani, D., Paul, A., and Dupont, L.: Tropical climate and vegetation changes during Heinrich Event 1: a model–data comparison, *Clim. Past*, 8, 37–57, doi:10.5194/cp-8-37-2012, 2012.
- Harrison, S. and Goni, M. S.: Global patterns of vegetation response to millennial-scale variability and rapid climate change during the last glacial period, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2957–2980, doi:10.1016/j.quascirev.2010.07.016, 2010.
- Heinrich, H.: Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years, *Quaternary Res.*, 29, 142–152, 1988.
- Helman, Y., Barkan, E., Eisenstadt, D., Luz, B., and Kaplan, A.: Fractionation of the three stable oxygen isotopes by oxygen-producing and oxygen-consuming reactions in photosynthetic organisms, *Plant Physiol.*, 138, 2292–2298, doi:10.1104/pp.105.063768, 2005.
- Hendricks, M. B., Bender, M. L., and Barnett, B. A.: Net and gross O_2 production in the southern ocean from measurements of biological O_2 saturation and its triple isotope composition, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 51, 1541–1561, doi:10.1016/j.dsr.2004.06.006, 2004.
- Hessler, I., Dupont, L., Bonnefille, R., Behling, H., Gonzalez, C., Helmens, K. F., Hooghiemstra, H., Lebamba, J., Ledru, M.-P., Lezine, A.-M., Maley, J., Marret, F., and Vincens, A.: Millennial-scale changes in vegetation records from tropical Africa and South America during the last glacial, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2882–2899, doi:10.1016/j.quascirev.2009.11.029, 2010.
- Hoffmann, G., Cuntz, M., Weber, C., Ciais, P., Friedlingstein, P., Heimann, M., Jouzel, J., Kaduk, J., Maier-Reimer, E., Seibt, U., and Six, K.: A model of the Earth's Dole effect, *Global Biogeochem. Cy.*, 18, GB1008, doi:10.1029/2003GB002059, 2004.
- Hourdin, F., Musat, I., Bony, S., Braconnot, P., Codron, F., Dufresne, J.-L., Fairhead, L., Filiberti, M.-A., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., Krinner, G., LeVan, P., Li, Z.-X., and Lott, F.: The LMDZ4 general circulation model: climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection, *Clim. Dynam.*, 27, 787–813, doi:10.1007/s00382-006-0158-0, 2006.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T., Johnsen, S., Landais, A., and Jouzel, J.: Isotope calibrated Greenland temperature record over marine isotope stage 3 and its relation to CH_4 , *Earth Planet. Sc. Lett.*, 243, 504–519, 2006.
- Jimenez-Moreno, G., Anderson, R. S., Desprat, S., Grigg, L. D., Grimm, E. C., Heusser, L. E., Jacobs, B. F., Lopez-Martinez, C., Whitlock, C. L., and Willard, D. A.: Millennial-scale variability during the last glacial in vegetation records from North America, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2865–2881, doi:10.1016/j.quascirev.2009.12.013, 2010.
- Joos, F., Gerber, S., Prentice, I. C., Otto-Bliesner, B. L., and Valdes, P. J.: Transient simulations of Holocene atmospheric carbon dioxide and terrestrial carbon since the Last Glacial Maximum, *Global Biogeochem. Cy.*, 18, GB2002, doi:10.1029/2003GB002156, 2004.
- Kageyama, M., Mignot, J., Swingedouw, D., Marzin, C., Alkama, R., and Marti, O.: Glacial climate sensitivity to different states of the Atlantic meridional overturning circulation: results from the IPSL model, *Clim. Past*, 5, 551–570, doi:10.5194/cp-5-551-2009, 2009.
- Kageyama, M., Paul, A., Roche, D. M., and Meerbeeck, C. J. V.: Modelling glacial climatic millennial-scale variability related to changes in the Atlantic meridional overturning circulation: a review, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2931–2956, doi:10.1016/j.quascirev.2010.05.029, 2010.
- Kageyama, M., Merkel, U., Otto-Bliesner, B., Prange, M., Abe-Ouchi, A., Lohmann, G., Ohgaito, R., Roche, D. M., Singarayer, J., Swingedouw, D., and X Zhang: Climatic impacts of fresh water hosing under Last Glacial Maximum conditions: a multi-model study, *Clim. Past*, 9, 935–953, doi:10.5194/cp-9-935-2013, 2013.
- Kanner, L. C., Burns, S. J., Cheng, H., and Edwards, R. L.: High-latitude forcing of the South American summer monsoon during the last glacial, *Science*, 335, 570–573, doi:10.1126/science.1213397, 2012.
- Kanner, L. C., Buening, N. H., Stott, L. D., Timmermann, A., and Noone, D.: The role of soil processes in ^{18}O terrestrial climate proxies, *Global Biogeochem. Cy.*, 28, 239–252, doi:10.1002/2013GB004742, 2014.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J. P., Hutterli, M. A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M. E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y., and Watan-

- abe, O.: Northern hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years, *Nature*, 448, 912–U4, doi:10.1038/nature06015, 2007.
- Keeling, R. F.: Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O_2 mole fraction, PhD thesis, Harvard University, 190 pp., 1988.
- Kindler, P., Guillevic, M., Baumgartner, M., Schwander, J., Landais, A., and Leuenberger, M.: Temperature reconstruction from 10 to 120 kyr b2k from the NGRIP ice core, *Clim. Past*, 10, 887–902, doi:10.5194/cp-10-887-2014, 2014.
- Kleppin, H., Jochum, M., Otto-Bliesner, B., Shields, C. A., and Yeager, S.: Stochastic atmospheric forcing as trigger for sudden Greenland warmings, *J. Climate*, 28, 19, doi:10.1175/JCLI-D-14-00728.1, 2015.
- Kohfeld, K. E., Quere, C. L., Harrison, S. P., and Anderson, R. F.: Role of marine biology in glacial-interglacial CO_2 cycles, *Science*, 308, 74–78, doi:10.1126/science.1105375, 2005.
- Krebs, U. and Timmermann, A.: Tropical air-sea interactions accelerate the recovery of the Atlantic meridional overturning circulation after a major shutdown, *J. Climate*, 20, 4940–4956, 2007.
- Krinner, G., Viovy, N., de Noblet-Ducoudre, N., Ogee, J., Polcher, J., Friedlingstein, P., Ciais, P., Sitch, S., and Prentice, I. C.: A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system, *Global Biogeochem. Cy.*, 19, 1, doi:10.1029/2003GB002199, 2005.
- Landais, A., Barnola, J. M., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Chappellaz, J., Caillon, N., Huber, C., Leuenberger, M., and Johnsen, S. J.: A continuous record of temperature evolution over a sequence of Dansgaard-Oeschger events during Marine Isotopic Stage 4 (76 to 62 kyr BP), *Geophys. Res. Lett.*, 31, L22211, doi:10.1029/2004GL021193, 2004.
- Landais, A., Lathiere, J., Barkan, E., and Luz, B.: Reconsidering the change in global biosphere productivity between the Last Glacial Maximum and present day from the triple oxygen isotopic composition of air trapped in ice cores, *Global Biogeochem. Cy.*, 21, GB1025, doi:10.1029/2006GB002739, 2007a.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Nebout, N. C., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., and Johnsen, S.: Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over marine isotopic stage 4, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 258, 101–113, doi:10.1016/j.epsl.2007.03.027, 2007b.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Masson-Delmotte, V., Sanchez-Goni, M. F., Desprat, S., Hoffmann, G., Jouzel, J., Leuenberger, M., and Johnsen, S.: What drives the millennial and orbital variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$?, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 235–246, doi:10.1016/j.quascirev.2009.07.005, 2010.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Pol, K., Loutre, M. F., Raynaud, D., Lipenkov, V. Y., Arnaud, L., Masson-Delmotte, V., Paillard, D., Jouzel, J., and Leuenberger, M.: Towards orbital dating of the EPICA Dome C ice core using $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$, *Clim. Past*, 8, 191–203, doi:10.5194/cp-8-191-2012, 2012.
- LeGrande, A. N. and Schmidt, G. A.: Ensemble, water isotope-enabled, coupled general circulation modeling insights into the 8.2 ka event, *Paleoceanography*, 23, PA3207, doi:10.1029/2008PA001610, 2008.
- Lemieux-Dudon, B., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Guillevic, M., Kindler, P., Parrenin, F., and Martinerie, P.: Implementation of counted layers for coherent ice core chronology, *Clim. Past*, 11, 959–978, doi:10.5194/cp-11-959-2015, 2015.
- Lewis, S. C., LeGrande, A. N., Kelley, M., and Schmidt, G. A.: Water vapour source impacts on oxygen isotope variability in tropical precipitation during Heinrich events, *Clim. Past*, 6, 325–343, doi:10.5194/cp-6-325-2010, 2010.
- Li, C., Battisti, D. S., Schrag, D. P., and Tziperman, E.: Abrupt climate shifts in Greenland due to displacements of the sea ice edge, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L19702, doi:10.1029/2005GL023492, 2005.
- Li, C., Battisti, D. S., and Bitz, C. M.: Can North Atlantic sea ice anomalies account for Dansgaard-Oeschger climate signals?, *J. Climate*, 23, 5457–5475, doi:10.1175/2010JCLI3409.1, 2010.
- Liu, Z., Otto-Bliesner, B. L., He, F., Brady, E. C., Tomas, R., Clark, P. U., Carlson, A. E., Lynch-Stieglitz, J., Curry, W., Brook, E., Erickson, D., Jacob, R., Kutzbach, J., and Cheng, J.: Transient Simulation of Last Deglaciation with a New Mechanism for Bølling-Allerød Warming, *Science*, 325, 310–314, doi:10.1126/science.1171041, 2009.
- Lloyd, J. and Farquhar, G.: ^{13}C discrimination during CO_2 assimilation by the terrestrial biosphere, *Oecologia*, 99, 201–215, doi:10.1007/BF00627732, 1994.
- Luz, B. and Barkan, E.: Proper estimation of marine gross O_2 production with $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of dissolved O_2 , *Geophys. Res. Lett.*, 38, L19606, doi:10.1029/2011GL049138, 2011a.
- Luz, B. and Barkan, E.: The isotopic composition of atmospheric oxygen, *Global Biogeochem. Cy.*, 25, GB3001, doi:10.1029/2010GB003883, 2011b.
- Luz, B., Barkan, E., Bender, M., Thieme, M., and Boering, K.: Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity, *Nature*, 400, 547–550, doi:10.1038/22987, 1999.
- Luz, B., Barkan, E., Yam, R., and Shemesh, A.: Fractionation of oxygen and hydrogen isotopes in evaporating water, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 73, 6697–6703, doi:10.1016/j.gca.2009.08.008, 2009.
- Luz, B., Barkan, E., and Severinghaus, J.: 5.14 – The stable isotopic composition of atmospheric O_2 , in: *Treatise on Geochemistry*, edited by: Holland, H. D. and Turekian, K. K., Elsevier, Oxford, 2nd edn., 363–383, doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00419-8, 2014.
- Marcott, S. A., Clark, P. U., Padman, L., Klinkhammer, G. P., Springer, S. R., Liu, Z., Otto-Bliesner, B. L., Carlson, A. E., Ungerer, A., Padman, J., He, F., Cheng, J., and Schmittner, A.: Ice-shelf collapse from subsurface warming as a trigger for Heinrich events, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 108, 13415–13419, doi:10.1073/pnas.1107111108, 2011.
- Majoube, M.: Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur, *J. Chim. Phys.*, 68, 1423–1436, 1971.
- Mariotti, V., Bopp, L., Tagliabue, A., Kageyama, M., and Swingedouw, D.: Marine productivity response to Heinrich events: a model–data comparison, *Clim. Past*, 8, 1581–1598, doi:10.5194/cp-8-1581-2012, 2012.
- Marti, O., Braconnot, P., Dufresne, J.-L., Bellier, J., Benshila, R., Bony, S., Brockmann, P., Cadule, P., Caubel, A., Codron, F., de Noblet, N., Denvil, S., Fairhead, L., Fichet, T., Foujols, M.-A., Friedlingstein, P., Goosse, H., Grandpeix, J.-Y., Guilyardi, E., Hourdin, F., Idelkadi, A., Kageyama, M., Krinner, G., Lžvy, C., Madec, G., Mignot, J., Musat, I., Swingedouw, D., and Talandier, C.: Key features of the IPSL ocean atmosphere model

- and its sensitivity to atmospheric resolution, *Clim. Dynam.*, 34, 1–26, 2010.
- McGuire, K., DeWalle, D., and Gburek, W.: Evaluation of mean residence time in subsurface waters using oxygen-18 fluctuations during drought conditions in the mid-Appalachians, *J. Hydrol.*, 261, 132–149, doi:10.1016/S0022-1694(02)00006-9, 2002.
- Menviel, L., Timmermann, A., Mouchet, A., and Timm, O.: Meridional reorganizations of marine and terrestrial productivity during Heinrich events, *Paleoceanography*, 23, PA1203, doi:10.1029/2007PA001445, 2008.
- Menviel, L., Timmermann, A., Friedrich, T., and England, M. H.: Hindcasting the continuum of Dansgaard–Oeschger variability: mechanisms, patterns and timing, *Clim. Past*, 10, 63–77, doi:10.5194/cp-10-63-2014, 2014.
- Merlivat, L.: Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HD^{16}O , and H_2^{18}O in gases, *J. Chem. Phys.*, 69, 2864–2871, doi:10.1063/1.436884, 1978.
- Mohtadi, M., Oppo, D. W., Steinke, S., Stuut, J.-B. W., De Pol-Holz, R., Hebbeln, D., and Lückge, A.: Glacial to Holocene swings of the Australian-Indonesian monsoon, *Nat. Geosci.*, 4, 540–544, 2011.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Atmospheric CO_2 Concentrations over the Last Glacial Termination, *Science*, 291, 112–114, doi:10.1126/science.291.5501.112, 2001.
- NGRIP members, Andersen, K., Azuma, N., Barnola, J., Bigler, M., Biscaye, P., Caillon, N., Chappellaz, J., Clausen, H., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Flückiger, J., Fritzsche, D., Fujii, Y., Goto-Azuma, K., Gronvold, K., Gundestrup, N., Hansson, M., Huber, C., Hvidberg, C., Johnsen, S., Jonsell, U., Jouzel, J., Kipfstuhl, S., Landais, A., Leuenberger, M., Lorrain, R., Masson-Delmotte, V., Miller, H., Motoyama, H., Narita, H., Popp, T., Rasmussen, S., Raynaud, D., Rothlisberger, R., Ruth, U., Samyn, D., Schwander, J., Shoji, H., Siggard-Andersen, M., Steffensen, J., Stocker, T., Sveinbjornsdottir, A., Svensson, A., Takata, M., Tison, J., Thorsteinsson, T., Watanabe, O., Wilhelms, F., and White, J. W. C.: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 431, 147–151, doi:10.1038/nature02805, 2004.
- Otto-Bliesner, B. L. and Brady, E. C.: The sensitivity of the climate response to the magnitude and location of freshwater forcing: last glacial maximum experiments, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 56–73, doi:10.1016/j.quascirev.2009.07.004, 2010.
- Pausata, F. S., Battisti, D. S., Nisancioglu, K. H., and Bitz, C. M.: Chinese stalagmite $[\delta^{18}\text{O}]$ controlled by changes in the Indian monsoon during a simulated Heinrich event, *Nat. Geosci.*, 4, 474–480, 2011.
- Peltier, W.: Global glacial isostasy and the surface of the ice-age Earth: the ICE-5G (VM2) model and GRACE, *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, 32, 111–149, 2004.
- Peterson, L. C. and Haug, G. H.: Variability in the mean latitude of the Atlantic intertropical convergence zone as recorded by riverine input of sediments to the Cariaco Basin (Venezuela), *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.*, 234, 97–113, doi:10.1016/j.palaeo.2005.10.021, 2006.
- Prentice, I. C., Jolly, D., and Afanaseva, N. B., Ager, T. A., Anderson, K., Anderson, P. M., Andrieu, V., Andreev, A. A., Balouche, A., Bartlein, P. J., de Beaulieu, J. L., Bengo, M., Bezusko, L. G., Bezusko, T. V., Bigelow, N. H., Blyakharchuk, T. A., Bolikhovskaya, N. S., Bonnefille, R., Bottema, S., Bržnac, P., Brubaker, L. B., Buchet, G., Burney, D., Bykova, G. V., Cheddadi, R., Chen, X., Chernavskaya, M. M., Chernova, G. M., Cwynar, L. C., Dorofeyuk, N. I., Dirksen, V. G., Ederh, T., Edwards, M. E., Eisner, W. R., Elenga, H., Elina, G. A., Elmoutaki, S., Filimonova, L. V., Glebov, F. Z., Guiot, J., Gunova, V. S., Hamilton, A. C., Han, H., Harrison, S. P., Hu, F.-S., Huang, C., Huntley, B., Jolly, D., Jonson, H., Ke, M., Khomutova, V. I., Kong, Z., Kvavadze, E. V., Laarif, F., Lamb, H. E., Lžzine, A.-M., Li, S., Li, W., Liew, P., Liu, G., Liu, J., Liu, Q., Liu, K.-B., Lozhkin, A. V., Maley, J., Marchant, R., Mbenza, M., MacDonald, G. M., Miyoshi, N., Mock, C. J., Morita, Y., Newby, P., Ni, J., Osipova, I. R., Panova, N. K., Perez-Obiol, R., Peyron, O., Prentice, I. C., Qiu, W., Reille, M., Ren, G., Reynaud-Farrera, I., Richard, P. J. H., Riollet, G., Ritchie, J. C., Roche, E., Saarse, L., Scott, L., Sevastyanov, D. V., Sher, A. V., Song, C., Spear, R. W., Ssemmanda, I., Straka, H., Sugita, S., Sun, X., Takahara, H., Tang, L., Tarasov, P. E., Taylor, D., Thompson, R. S., Uchiyama, T., Van Campo, E., Vilimumbalo, S., Vincens, A., Volkova, V. S., Waller, M., Webb, T., Williams, J. W., Xia, Y., Xu, Q., Yan, S., Yang, X., Yu, G., Zernitskaya, V. P., Zhao, J., and Zheng, Z.: Mid-Holocene and glacial-maximum vegetation geography of the northern continents and Africa, *J. Biogeogr.*, 27, 507–519, 2000.
- Raich, J. W. and Potter, C. S.: Global patterns of carbon dioxide emissions from soils, *Global Biogeochem. Cy.*, 9, 23–36, doi:10.1029/94GB02723, 1995.
- Rasmussen, S. O., Abbott, P. M., Blunier, T., Bourne, A. J., Brook, E., Buchardt, S. L., Buizert, C., Chappellaz, J., Clausen, H. B., Cook, E., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Guillevic, M., Kipfstuhl, S., Laepple, T., Seierstad, I. K., Severinghaus, J. P., Steffensen, J. P., Stowasser, C., Svensson, A., Val- lalonga, P., Vinther, B. M., Wilhelms, F., and Winstrup, M.: A first chronology for the North Greenland Eemian Ice Drilling (NEEM) ice core, *Clim. Past*, 9, 2713–2730, doi:10.5194/cp-9-2713-2013, 2013.
- Rhodes, R. H., Brook, E. J., Chiang, J. C. H., Blunier, T., Maselli, O. J., McConnell, J. R., Romanini, D., and Severinghaus, J. P.: Enhanced tropical methane production in response to iceberg discharge in the North Atlantic, *Science*, 348, 1016–1019, doi:10.1126/science.1262005, 2015.
- Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., and Jouzel, J.: Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model: model evaluation for present-day and past climates and applications to climatic interpretations of tropical isotopic records, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115, D12, doi:10.1029/2009JD013255, 2010.
- Roche, D., Wiersma, A., and Renssen, H.: A systematic study of the impact of freshwater pulses with respect to different geographical locations, *Clim. Dynam.*, 34, 997–1013, doi:10.1007/s00382-009-0578-8, 2010.
- Ruddiman, W. F.: Late Quaternary deposition of ice-rafted sand in the subpolar North Atlantic (lat 40 to 65 N), *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88, 1813–1827, 1977.
- Sanchez Goni, M. F. and Harrison, S. P.: Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the last glacial: concepts and terminology, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2823–2827, doi:10.1016/j.quascirev.2009.11.014, 2010.

- Schilt, A., Brook, E. J., Bauska, T. K., Baggenstos, D., Fischer, H., Joos, F., Petrenko, V. V., Schaefer, H., Schmitt, J., Severinghaus, J. P., Spahni, R., Stocker, T. F.: Isotopic constraints on marine and terrestrial N_2O emissions during the last deglaciation, *Nature*, 516, 234–237, doi:10.1038/nature13971, 2014.
- Schlesinger, W. and Andrews, J.: Soil respiration and the global carbon cycle, *Biogeochemistry*, 48, 7–20, doi:10.1023/A:1006247623877, 2000.
- Schmittner, A.: Decline of the marine ecosystem caused by a reduction in the Atlantic overturning circulation, *Nature*, 434, 628–633, doi:10.1038/nature03476, 2005.
- Schmittner, A. and Galbraith, E. D.: Glacial greenhouse-gas fluctuations controlled by ocean circulation changes, *Nature*, 456, 373–376, 2008.
- Severinghaus, J. P.: Studies of the terrestrial O_2 and carbon cycles in sand dune gases and in biosphere 2, Tech. rep., Oak Ridge Associated Universities, Inc., TN, 159 pp., 1995.
- Severinghaus, J. P., Beaudette, R., Headly, M. A., Taylor, K., and Brook, E. J.: Oxygen-18 of O_2 records the impact of abrupt climate change on the terrestrial biosphere, *Science*, 324, 1431–1434, doi:10.1126/science.1169473, 2009.
- Stocker, B. D., Roth, R., Joos, F., Spahni, R., Steinacher, M., Zaehle, S., Bouwman, L., Zu, R. and Prentice, I. C.: Multiple greenhouse-gas feedbacks from the land biosphere under future climate change scenarios, *Nature*, 3, 666–672, doi:10.1038/nclimate1864, 2013.
- Stouffer, R. J., Yin, J., Gregory, J., Dixon, K., Spelman, M., Hurlin, W., Weaver, A., Eby, M., Flato, G., Hasumi, H., Hu, A., Jungclaus, J. H., Kamenkovich, I. V., Levermann, A., Montoya, M., Murakami, S., Nawrath, S., Oka, A., Peltier, W. R., Robitaille, D. Y., Sokolov, A., Vettoretti, G., and Weber, S. L.: Investigating the causes of the response of the thermohaline circulation to past and future climate changes, *J. Climate*, 19, 1365–1387, 10.1175/JCLI3689.1, 2006.
- Swingedouw, D., Mignot, J., Braconnot, P., Mosquet, E., Kageyama, M., and Alkama, R.: Impact of freshwater release in the North Atlantic under different climate conditions in an OAGCM, *J. Climate*, 22, 6377–6403, 2009.
- Tagliabue, A., Bopp, L., and Aumont, O.: Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 36, 13, doi:10.1029/2009GL038914, 2009.
- Takahara, H., Igarashi, Y., Hayashi, R., Kumon, F., Liew, P.-M., Yamamoto, M., Kawai, S., Oba, T., and Irino, T.: Millennial-scale variability in vegetation records from the East Asian islands: Taiwan, Japan and Sakhalin, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 2900–2917, doi:10.1016/j.quascirev.2009.11.026, 2010.
- Von Caemmerer, S.: *Biochemical Models of Leaf Photosynthesis*, 2, Csiro publishing, 528–528, 2000.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J., McManus, J., Lambeck, K., Balbon, E., and Labracherie, M.: Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Sci. Rev.*, 21, 295–305, doi:10.1016/S0277-3791(01)00101-9, 2002.
- Walker, C. D. and Brunel, J.-P.: Examining evapotranspiration in a semi-arid region using stable isotopes of hydrogen and oxygen, *J. Hydrol.*, 118, 55–75, doi:10.1016/0022-1694(90)90250-2, 1990.
- Walker, C. D., Leaney, F. W., Dighton, J. C., and Allison, G. B.: The influence of transpiration on the equilibration of leaf water with atmospheric water vapour, *Plant Cell Environ.*, 12, 221–234, doi:10.1111/j.1365-3040.1989.tb01937.x, 1989.
- Wang, L., Good, S. P., Caylor, K. K., and Cernusak, L. A.: Direct quantification of leaf transpiration isotopic composition, *Agr. Forest Meteorol.*, 154–155, 127–135, doi:10.1016/j.agrformet.2011.10.018, 2012.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C.-C., and Dorale, J. A.: A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China, *Science*, 294, 2345–2348, doi:10.1126/science.1064618, 2001.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., He, Y., Kong, X., An, Z., Wu, J., Kelly, M. J., Dykoski, C. A., and Li, X.: The holocene asian monsoon: links to solar changes and North Atlantic climate, *Science*, 308, 854–857, doi:10.1126/science.1106296, 2005.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., and An, Z.: Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years, *Nature*, 451, 1090–1093, doi:10.1038/nature06692, 2008.
- Weldeab, S.: Bipolar modulation of millennial-scale West African monsoon variability during the last glacial (75,000–25,000 years ago), *Quaternary Sci. Rev.*, 40, 21–29, doi:10.1016/j.quascirev.2012.02.014, 2012.
- Welp, L. R., Keeling, R. F., Meijer, H., Bollenbacher, A., F., Piper, S. C., Yoshimura, K., Francey, R. J., Allison, C. E., and Wahlen, M.: Interannual variability in the oxygen isotopes of atmospheric CO_2 driven by El Niño, *Nature*, 477, 579–582, doi:10.1038/nature10421, 2011.
- Willez, M.-N.: Modélisation des variations rapides du système atmosphère-océan-végétation-cryosphère en climats glaciaires, PhD thesis, Paris Versailles St-Quentin, 256 pp., 2012.
- Willez, M.-N., Kageyama, M., Krinner, G., de Noblet-Ducoudré, N., Viovy, N., and Mancip, M.: Impact of CO_2 and climate on the Last Glacial Maximum vegetation: results from the ORCHIDEE/IPSL models, *Clim. Past*, 7, 557–577, doi:10.5194/cp-7-557-2011, 2011.
- Willez, M.-N., Kageyama, M., Combourieu-Nebout, N., and Krinner, G.: Simulating the vegetation response in western Europe to abrupt climate changes under glacial background conditions, *Biogeosciences*, 10, 1561–1582, doi:10.5194/bg-10-1561-2013, 2013.
- Yakir, D., DeNiro, M. J., and Gat, J. R.: Natural deuterium and oxygen-18 enrichment in leaf water of cotton plants grown under wet and dry conditions: evidence for water compartmentation and its dynamics, *Plant Cell Environ.*, 13, 49–56, doi:10.1111/j.1365-3040.1990.tb01298.x, 1990.

Extier et al., in prep

On the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ for ice core dating

Thomas Extier^{a,*}, Amaëlle Landais^a, Camille Bréant^a, Frédéric Prié^a, Lucie Bazin^a, Gabrielle Dreyfus^b, Didier M. Roche^{a,c}, Markus Leuenberger^d

^a Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

^b Institute for Governance and Sustainable Development, Washington, DC 20007, United States.

^c Earth and Climate Cluster, Faculty of Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam, Amsterdam, the Netherlands.

^d Climate and Environmental Physics, Physics Institute and Oeschger Center for Climate Research, University of Bern, Sidlerstrasse, 5, 3012 Bern, Switzerland.

* Corresponding author.

E-mail address: thomas.extier@lsce.ipsl.fr (T. Extier).

High-lights

Complete EPICA Dome C $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record between 100-800 ka.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ link to insolation is perturbed by occurrence of millennial events.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ can be used to improve ice core chronology.

Abstract

Deep ice core chronologies have been improved over the past years through the addition of new age constraints. However, dating methods are still associated with large uncertainties for ice cores from the East Antarctic plateau where layer counting is not possible. Indeed, an uncertainty up to 6 ka is associated with AICC2012 chronology of EPICA Dome C (EDC) ice core, which mostly arises from uncertainty on the delay between changes recorded in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and in June 21st insolation variations at 65°N used for ice core orbital dating. Consequently, we need to enhance the knowledge of this delay to improve ice core chronologies. Here we present new high-resolution EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record (153-374 ka) as well as new $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ measurements (163-332 ka) performed on well-stored ice to provide continuous records of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ between 100 and 800 ka.

The comparison of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with the composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ from East Asian speleothems shows that both signals present similar orbital and millennial variabilities, which may represent shifts in the InterTropical Convergence Zone position, themselves associated with Heinrich events. We thus propose to use the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ as target for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ orbital dating. Such a tuning method improves the ice core chronology of the last glacial inception compared to AICC2012 by reconciling the NGRIP and mid-latitude climatic records. It is especially marked during Dansgaard-Oeschger 25 where the proposed chronology is 2 ka older than AICC2012, suggesting that the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ used to align the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ for ice core dating is an improvement compared to the previous methods.

Keywords: oxygen isotopes, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, glacial terminations, water cycle, ice core, chronology.

1. Introduction

The EPICA Dome C (EDC) ice core provides a continuous 800 ka (thousands of years before 1950) record of past atmospheric greenhouse gases concentrations (Spahni et al., 2005; Loulergue et al., 2008; Lüthi et al., 2008) and Antarctic surface temperature (Jouzel et al., 2007), contributing to paleoclimatic and paleoenvironmental information. However the uncertainties arising from ice core dating methodologies limit the interpretation of records in terms of past climate dynamics, especially on long time scales. Establishing a causal relationship between orbital forcing (precession or obliquity) and polar temperature over deglaciations, or making the link between polar ice cores and low latitudes climate archives is particularly critical in this context. The EDC3 chronology (Parrenin et al., 2007) has been developed using ice flow modeling, peaks in ^{10}Be record and orbital dating constraints based on air content and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ($\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric O_2), especially in the deeper part of the ice core (300-800 ka, Dreyfus et al., 2007). The more recent AICC2012 chronology (Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013) was built using revised and additional age constraints compared to EDC3, especially through the addition of numerous gas and ice stratigraphic links, combined with an inverse dating method (Datice, Lemieux-Dudon et al., 2010) to provide a coherent chronology for four Antarctic ice cores

(EDC, Vostok, EPICA Dronning Maud Land - EDML, TALos Dome ICE core - TALDICE) and one Greenland ice core (NorthGRIP - NGRIP). An uncertainty of up to 6 ka is associated with the AICC2012 EDC chronology for the oldest part (Bazin et al., 2013).

Despite the numerous dating constraints implemented in the EDC3 and AICC2012 chronologies, there are evidences that these chronologies should be revised. First, the comparison of Dome F (DFO2006) and AICC2012 age scales over the Marine Isotope Stage (MIS) 5 features an age difference with maximum values of 4.5 and 3.1 ka at MIS 5d and MIS 5b respectively (Fujita et al., 2015). Second, the comparison of the NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ record on the AICC2012 chronology with lower latitudes records such as the Northern rim of the Alps speleothems - NALPS (Boch et al., 2011) highlights inconsistencies of several millennia between chronologies over the last glacial inception (Veres et al., 2013).

Total air content has largely been used for the establishment of EDC chronologies (Parrenin et al., 2007) based on its link with the integrated local summer insolation (Raynaud et al., 2007). Another ice core parameter, the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$, was proposed as an orbital tuning tool (Bender, 2002). Indeed, the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ outlines variations at orbital scale that are in phase with the local summer insolation (Bender, 2002; Kawamura et al., 2007; Suwa & Bender, 2008; Landais et al., 2012; Bazin et al., 2016). The relationship between $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and the local summer insolation is likely established through the near-surface snow metamorphism (Hutterli et al., 2010) that influences snow density down to the pore close-off depth during firnification (Fujita et al., 2009). Then, at close-off, trapping process favors the loss of O_2 compared to N_2 molecules (Battle et al., 1996; Huber et al., 2006; Severinghaus & Battle, 2006). The same relationship between $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and the local summer insolation has been observed in the Greenland GISP2 ice core record by Suwa & Bender (2008). This link can be used to build ice core chronologies when associated with an appropriate error bar.

The $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ measured in ice cores is a complex signal that can still be related to the low latitude water cycle (Landais et al., 2010; Seltzer et al., 2017). This marker combines variations in biospheric and low latitude water cycle processes, thus integrating changes in global sea level, water cycle and biosphere productivity through photosynthesis and respiration fluxes (Bender et

al., 1994). Although the drivers of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations over the last 800 ka remain poorly known, several studies have highlighted the resemblance between those variations and the precession signal or mid-June 65°N insolation (Jouzel et al., 1996; Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007; Landais et al., 2010). These two records present a strong correlation in the precession band. A 5-6 ka lag is classically applied between precession and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ minima, as primarily observed over Termination I (Bender et al., 1994; Jouzel et al., 1996; Petit et al., 1999; Jouzel et al., 2002; Dreyfus et al., 2007). The existence of this lag and the difficulty to explain it due to the complexity of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal are the main reasons why EDC ice core chronologies are associated with a 6 ka uncertainty. A reduction of this error bar would allow the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ as a better dating tool.

Advances in the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ for chronology construction goes through a better understanding of processes affecting the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. It has been suggested that precessional variations in solar input can play a key role in influencing the low latitude water cycle and hence $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ through changes of the ITCZ (InterTropical Convergence Zone) position (Bender et al., 1994; Landais et al., 2010). The role of precession or northern summer insolation on ITCZ shifts is expected from interhemispheric atmospheric energy balance (Cheng et al., 2016). It is visible in East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ record with the additional imprint of millennial scale variability. The resemblance between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ has already been highlighted (Wang et al., 2008; Landais et al., 2010). A recent speleothem composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ record from Chinese caves supports the idea that the last seven glacial terminations recorded in $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ were driven by Northern Hemisphere summer insolation changes (Cheng et al., 2016). Since speleothem records are precisely dated, this composite record is a good candidate to progress in our use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ as a dating constraint.

In this paper we first present new high-resolution $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ reference records from EDC ice core over the last 400 ka and hence complement the study of Bazin et al. (2016) focused on the 300-800 ka period. We use these composite records to decipher the orbital and millennial components of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal and explore mechanisms driving the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations in

comparison with East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$. We thus propose a novel method using the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ data to improve the ice core dating and find support for it through an application focusing on the last glacial inception.

2. Methods

2.1. Analytical method

All analyzed samples come from the EPICA Dome C deep ice core from Antarctica. 75 samples were stored at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and could be used for both $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ measurements. Additional 265 samples, stored at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, completed the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ series. Except for the 56 samples measured at Princeton University in 2008 for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, following the analytical method given in Dreyfus et al. (2010), most of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and all $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ analyses have been performed at LSCE using a semi-automatic extraction line (Capron et al., 2010). Before measurement, 3 to 5 mm of ice are removed from each sample face in order to prevent contamination from exchanges with ambient air. Each day, three ice samples with duplicates are placed in cold flasks and the air in the flask is evacuated. The samples are then melted and left at room temperature for at least 1h30 in order to extract the air trapped in samples. The air samples are transferred through water vapor and CO_2 traps one by one and are cryogenically trapped into a manifold immersed in liquid helium (Capron et al., 2010; Bazin et al., 2016). Two exterior air samples are also analyzed for each daily batch of measurements. These exterior air samples serve as standard for $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and atmospheric $\delta^{15}\text{N}$ measurements, and are used to check the evolution of our internal laboratory standard and the proper functioning of our analytical set-up.

The measurements of the isotopic composition of air extracted from the ice are then performed using a dual inlet Delta V plus (Thermo Electron Corporation) mass spectrometer. A run is composed of 16 measurements for each sample and allows measurements of the composition of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and CO_2 (mass 44) simultaneously.

2.2. Corrections

The raw data are corrected for several processes such as pressure imbalance and mass interferences following procedures described in Landais et al. (2003a) and Severinghaus et al. (2003). They also need to be calibrated against the mean exterior air values in order to express the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ with respect to the composition of atmospheric air, i.e. the standard of reference for these isotopic and elemental ratios. As we did not observe any evolution in the isotopic measurements of atmospheric air through the period of measurements, the correction with respect to atmospheric air was done using a constant value for each period of measurements. In addition to these standard corrections, we also account for firn fractionation and gas loss effects.

2.2.1. Firn fractionation correction due to diffusive processes

The $\delta^{18}\text{O}$ of O_2 and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ records must be corrected for processes in the firn diffusive column that directly affect the distribution of isotopes. The associated fractionations are driven either by the Earth's gravity field or by the temperature gradient within the firn column (Severinghaus et al., 1998). In our case, the thermal fractionation correction in East Antarctica is neglected because temperature changes are too slow to create large transient temperature gradients, which lead to the migration of the heavier species toward the colder regions of the firn column (Goujon et al., 2003; Bréant et al., 2017).

The fractionation induced by the Earth's gravity field is proportional to the mass difference between the considered isotopes: 2 g/mol for $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio, 1 g/mol for the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio and 4 g/mol for the O_2/N_2 ratio (Craig et al., 1988; Schwander, 1989; Severinghaus et al., 1998). Hence, the $\delta^{18}\text{O}$ will be affected twice as much as the $\delta^{15}\text{N}$ by the gravitational signal. To correct the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ from gravitational fractionation effects, we use the measurements of $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 performed on the same samples (Eq. 1), assuming that $\delta^{15}\text{N}$ enrichment in air bubbles is only of gravitational origin. The $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ is also corrected using $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 but with a factor 4 (Eq. 2).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm corrected}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - 2 \times \delta^{15}\text{N} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\delta\text{O}_2/\text{N}_2_{\text{corrected}} = \delta\text{O}_2/\text{N}_2 - 4 \times \delta^{15}\text{N} \quad (\text{Eq. 2})$$

2.2.2. Gas loss correction

Several authors have shown that gas loss fractionation affects the $\delta^{18}\text{O}$ of O_2 when ice is stored for a long time above $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (Landais et al., 2003b; Dreyfus et al., 2007; Kawamura et al., 2007; Suwa & Bender, 2008; Severinghaus et al., 2009). This loss of O_2 affects the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ following a linear relationship (Landais et al., 2003b, Appendix A) and has to be taken into account:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm corrected}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} + (\delta\text{O}_2/\text{N}_2 + 10) \times 0.01 \quad (\text{Eq. 3})$$

The resulting pooled standard deviation is 0.03 ‰ for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ measurements and 0.37 ‰ for the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ measurements after taking all corrections into account.

2.3. New records

We present here new $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ measurements on 340 samples regrouping different data sets from LSCE and Princeton University (Table 1). We also present 75 new $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ measurements performed on EDC ice samples that have been stored at $-50\text{ }^\circ\text{C}$ until their analysis (Table 1). The common AICC2012 chronology (Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013) has been used to convert the sample depths into corresponding gas and ice ages.

Year	Measurements	Laboratory	Number of samples	Depth (m)	Age (ka)
2014 to 2017	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	LSCE	284	1872.23 - 2664.72	153.03 - 374.22
2008	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	Princeton University (Dreyfus, PhD thesis)	56	2261.63 - 2351.88	235.01 - 256.35
2014 to 2016	$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	LSCE	75	1904.07 - 2561.87	163.56 - 332.03

Table 1. Summary of the presented new EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ data.

3. Results

3.1. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ over the last 800 ka

Our dataset complements previously available EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ series between 0-40 ka, 98-152 ka and 300-800 ka (Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016) with an overlap between 300 and 374 ka. To display a continuous $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record over the last 800 ka, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record presented on Fig. 1 between 40 and 98 ka has been obtained from the Vostok ice core (Petit et al., 1999). The common EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ section between 300 and 374 ka shows a good agreement between the previous and new data with comparable trends and amplitude variations. Thanks to this new record, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ over the last four terminations is recorded at high temporal resolution (~ 300 years for Terminations I and II, ~ 160 years for Termination III and ~ 700 years for Termination IV, Fig. 1), the highest corresponding to Termination III.

Fig. 1 displays the good correlation between the EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal and June 21st insolation variations at 65°N as already observed in previous studies (Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007). The amplitudes of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations and June 21st insolation at 65°N are comparable, except for two distinct periods: 190-230 ka and around 430 ka. The high-resolution EDC record allows to look in details at the behavior of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ during terminations. Terminations I, II, IV and V display a large amplitude $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ decrease in parallel with relatively large variations in June 21st insolation at 65°N and important increases in sea-level and δD of EDC ice core (Fig. 1). On the opposite, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record over Termination III is associated with a lower amplitude for the decrease and displays a superimposed millennial-scale variability (inset of Fig. 1) as previously identified for the last glacial period by Landais et al. (2007) and Severinghaus et al. (2009). The reason why Termination III exhibits a different signal compared to Terminations I, II, IV and V, may be linked to the fact that these four terminations are associated with strong Heinrich events while Termination III is associated with a series of Heinrich events of smaller IRD imprint but also with a smaller sea level change (Fig. 1).

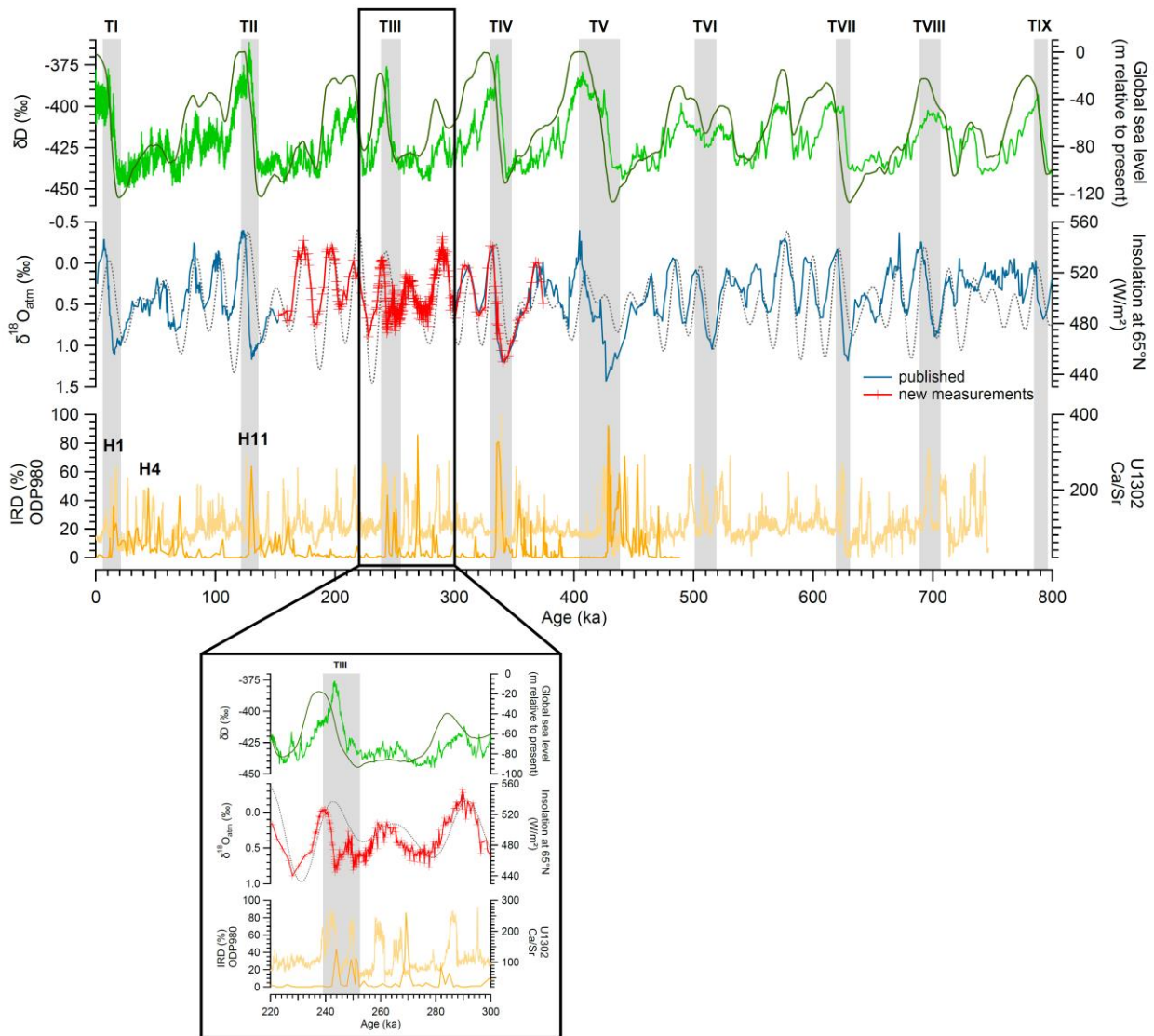


Fig. 1. Top: Record over the last 800 ka of ice δD from EDC (light green: Jouzel et al., 2007) and global sea level estimate (green: Bintanja et al., 2005). Middle: Composite EDC-Vostok $\delta^{18}O_{atm}$ variations (blue: Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016, red: this study) on the AICC2012 chronology (Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013) and the June 21st insolation signal at 65°N (grey: Laskar et al., 2004). Bottom: The percentage of IRD at site ODP980 (orange: McManus et al., 1999) transferred on AICC2012 timescale (Vazquez Riveiros, Comm. Pers.) and the Ca/Sr ratio at site U1302, a proxy of Laurentide sourced IRD (yellow: Channell et al., 2012). The grey bars highlight the glacial terminations. The inset shows a focus on the high-resolution data over Termination III.

The long EDC $\delta^{18}O_{atm}$ record can readily be compared to the Vostok and Dome F data over the last 400 ka (Petit et al, 1999; Kawamura et al., 2007; Fig. 2). While Vostok and Dome C are both drawn on the AICC2012 chronology, the Dome F chronology DFO2006 has been transferred to

AICC2012 by Bazin et al. (2016) using the volcanic synchronization of EDC and Dome F only over the last 216 ka (Fujita et al., 2015). The resolution of Vostok and Dome F data are lower than the EDC record (~ 1.27 ka and ~ 1.15 ka compared to ~ 0.61 ka resolution respectively for the last 400 ka). This difference in resolution is especially large during terminations. The orbital trend is similar for the three $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signals, with a clear resemblance to the 65°N mid-June insolation. The amplitudes of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signals are also identical except when the higher resolution of the EDC record allows a better description of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ peaks (e.g. between 240 and 280 ka).

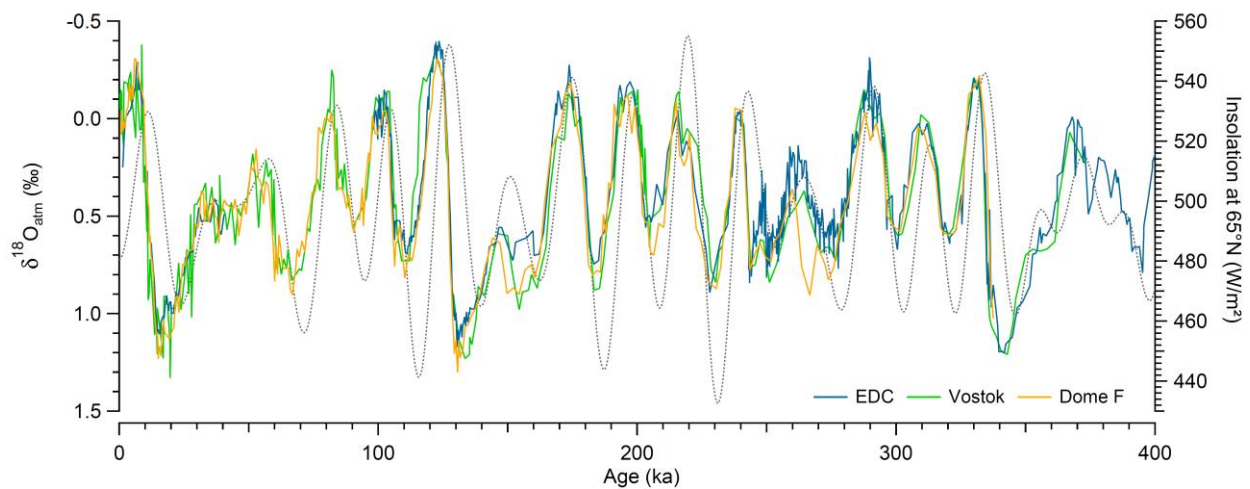


Fig. 2. Comparison of EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ data (blue: Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016; this study), Vostok record (green: Petit et al., 1999; Bazin et al., 2013) and Dome F record (orange: Kawamura et al., 2007). Dome C and Vostok are drawn on the AICC2012 chronology. Dome F is presented on AICC2012 between 0-216 ka using volcanic synchronization (Fujita et al., 2015). The June 21st insolation at 65°N is also represented (grey: Laskar et al., 2004).

3.2. $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ record

$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ data measured on EDC ice stored at -50°C have already been published between 338 and 800 ka and also between 100 and 161 ka (Landais et al., 2012; Bazin et al., 2016). We present here new measurements for the time period covering 163-332 ka (Fig. 3). These new data allow a continuous record from 100 to 800 ka on EDC well-conserved ice. The most recent 100 ka do not show clear insolation imprinted variability due to large $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ depletions at the air bubbles/clathrates transition (Bender, 2002).

On Fig. 3, we can see clear similarities between the local December 21st insolation (75°S for EDC) and $\delta O_2/N_2$ variations as evidenced in previous studies (Bender, 2002; Kawamura et al., 2007). Even if there is a clear correspondence between $\delta O_2/N_2$ and local summer insolation variations, the relative amplitudes of the two signals do not match, as already observed for the period 350-800 ka (Bazin et al., 2016).

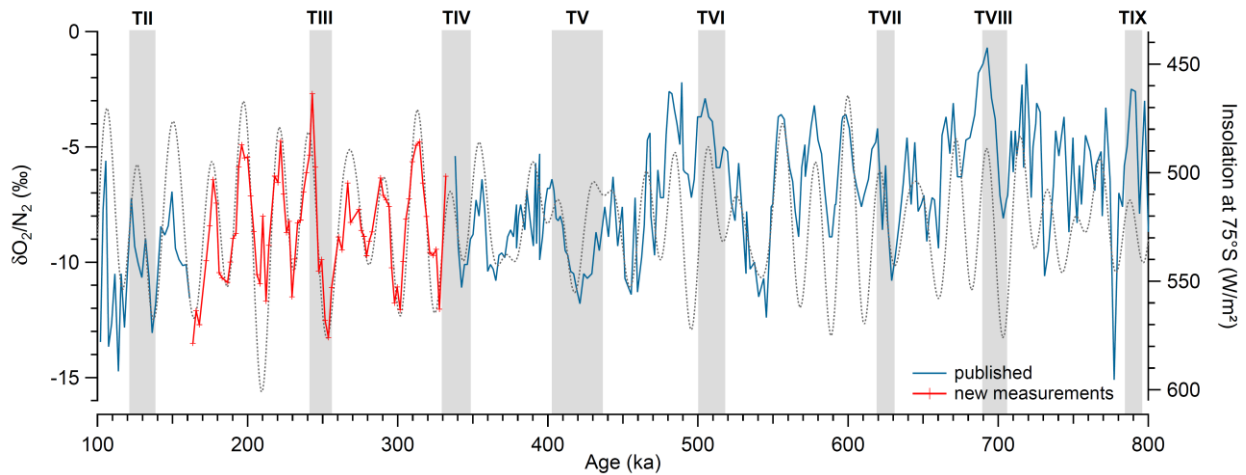


Fig. 3. EDC records of $\delta O_2/N_2$ (blue: Landais et al., 2012; Bazin et al., 2016, red: this study) on the AICC2012 chronology superimposed to the 75°S summer solstice (December 21st) insolation (grey: Laskar et al., 2004). The grey bars highlight the glacial terminations.

Landais et al. (2012) and Bazin et al. (2016) identified a general decreasing $\delta O_2/N_2$ trend over the last 800 ka by 7.9 ‰ (1σ) per million years (Ma). Stolper et al. (2016) have interpreted the mean decrease of 8.4 ‰ per million years (± 0.2 ‰ per million years, 1σ) for all $\delta O_2/N_2$ record (EDC, Vostok and Dome F) as a result of the changes in organic carbon fluxes over the last 800 ka. Still, many of the $\delta O_2/N_2$ data presented in the cited work were affected by gas loss, hence questioning the robustness of this long $\delta O_2/N_2$ trend. Our new measurements, free from gas loss correction, show that this long-term trend is significant and we obtain a new value of 7.0 ± 0.6 ‰ per million years (1σ) decrease of $\delta O_2/N_2$ for the whole EDC curve (Fig. 4).

The EDC $\delta O_2/N_2$ record can also be compared with Vostok (Suwa & Bender, 2008) and Dome F (Kawamura et al., 2007) measurements covering the last 400 ka (Fig. 4). Note that the EDC record is the only one that is not much affected by gas loss. Dome F and Vostok $\delta O_2/N_2$ data

displayed on Fig. 4 were obtained on samples stored at -20 °C and corrected for gas loss. However, similar decreasing trends are observed for all three sites with a higher value for EDC than for Dome F and Vostok (Fig. 4). The variations at orbital scale are also observed on these three records between 100-150 ka, as previously noted by Bazin et al. 2016. Furthermore, the Vostok curve shows lower values and higher amplitude than the other two sites, most probably due to the gas loss influence.

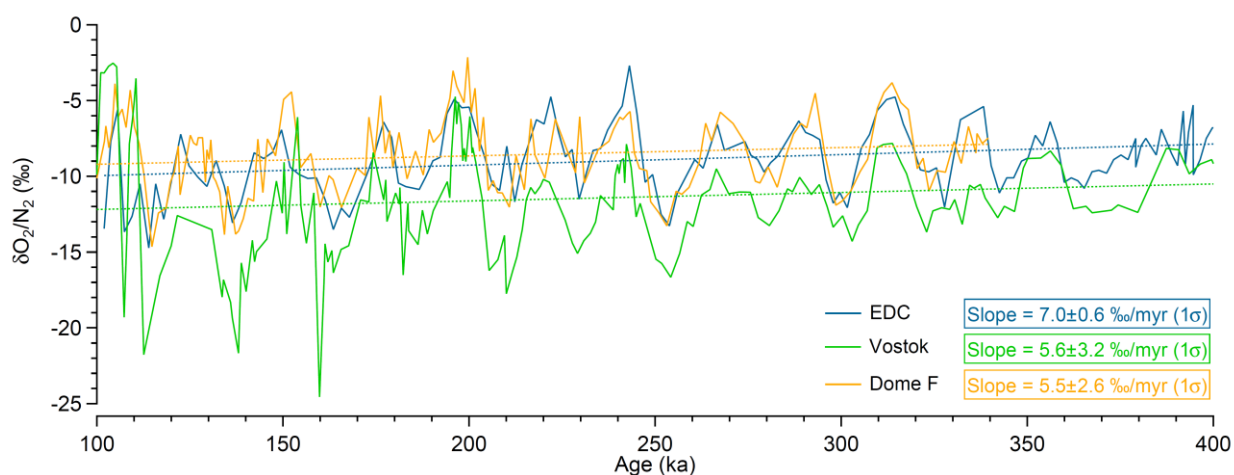


Fig. 4. Inter-comparison of $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ records from EDC (blue: Landais et al., 2012; Bazin et al., 2016; this study), Vostok (green: Suwa & Bender, 2008) and Dome F (orange: Kawamura et al., 2007) presented on the AICC2012 chronology. The Dome F data are transferred on the AICC2012 chronology using the volcanic matching of Fujita et al. (2015) over the period 0-216 ka.

4. Discussion

4.1. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ orbital variations

Orbital tuning is largely used for dating paleoclimate archives. Still, one of the main difficulties is to properly determine the orbital target. This is particularly important for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ because of the multiplicity of mechanisms involved in driving its variations. Some studies used the June 21st insolation at 65°N as target for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (Jouzel et al., 1996; Shackleton, 2000; Dreyfus et al., 2007), similarly to the target used for marine core orbital tuning with mean ocean $\delta^{18}\text{O}$ of benthic foraminifera (Lisiecki & Raymo, 2005). One reason is that $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ also depends on the $\delta^{18}\text{O}$ of the global ocean through photosynthesis. When correcting for the influence of the global ocean

$\delta^{18}\text{O}$ through the Dole effect (natural enrichment of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with respect to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$, with a present value of 23.5 ‰, Bender et al., 1994), another target can be proposed. Bender et al. (1994) and Malaizé et al. (1999) hence suggested to use the 20°N summer insolation as target for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and Dole effect because of the significant influence of the biosphere and water cycle of low latitudes into the oxygen cycle.

In parallel, $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ from East Asian speleothems, also largely linked to water cycle dynamic on a large regional scale (Caley et al., 2014) aligns well with the boreal summer insolation, July 21st at 65°N (or integrated summer insolation over June-July-August, Wang et al., 2001, 2008). This is based on the good resemblance between the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ record and its insolation target (Wang et al., 2001) as well as modeling experiments showing the importance of average JJA (June, July, August) insolation, centered around the July 21st, as a direct or indirect control on East Asian Summer monsoon intensity (Kutzbach et al., 2008; Wang et al., 2016). Alternative targets have been proposed such as the ETP, obtained after normalizing and stacking Eccentricity, Tilt (Obliquity) and negative Precession (Clemens et al., 2010; Caley et al., 2014). This last target avoids any assumptions on the climate mechanisms at play.

Some phase delays have been observed between orbital variations of proxy records and their chosen target. On average, there is a ~3 ka lead of precession (2 ka lead of July 21st insolation) over East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variations through the last climatic cycles (Wang et al., 2008; Clemens et al., 2010). This is 2 ka larger than the mean delay obtained over the last climatic cycle between modeled $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variations of East Asian speleothems and precession using an intermediate complexity fully coupled climate model forced only by orbital parameters, ice sheet size and greenhouse gases concentration (i.e. no freshwater forcing representing the influence of Heinrich events, Caley et al., 2014). The 2 ka additional lag between $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variations of East Asian speleothems and summer insolation may thus be attributed to the influence of Heinrich events on low latitude water cycle through shifts of the ITCZ. Ice core $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations also exhibit a lag with respect to its orbital target: a lag of 5-6 ka has been observed between the June 21st

insolation and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations over the last two deglaciations (Dreyfus et al., 2010; Bazin et al., 2016). The influence of Heinrich events on this lag can also be questioned.

Based on the similarity between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and speleothems, already noted by Wang et al. (2008), Severinghaus et al. (2009) and Landais et al. (2010), we choose the July 21st insolation at 65°N as target for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ in the following. The shape of this curve is very similar to the June 21st insolation with a ~ 1 ka delay (Fig. 5) so that the choice of July or June 65°N insolation has no influence in the following discussion. This target is preferred to a purely orbital target, such as precession or ETP signal, based on its close resemblance with $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations (Fig. 5). Some discrepancies are indeed observed between relative variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and ETP (or pure precession) such as over the 30-60 ka period (two distinct peaks on the precession signal and only one peak on the ETP signal while the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal displays a large peak including two precession cycles) or the 240-270 ka period (missing clear peak in the ETP signal).

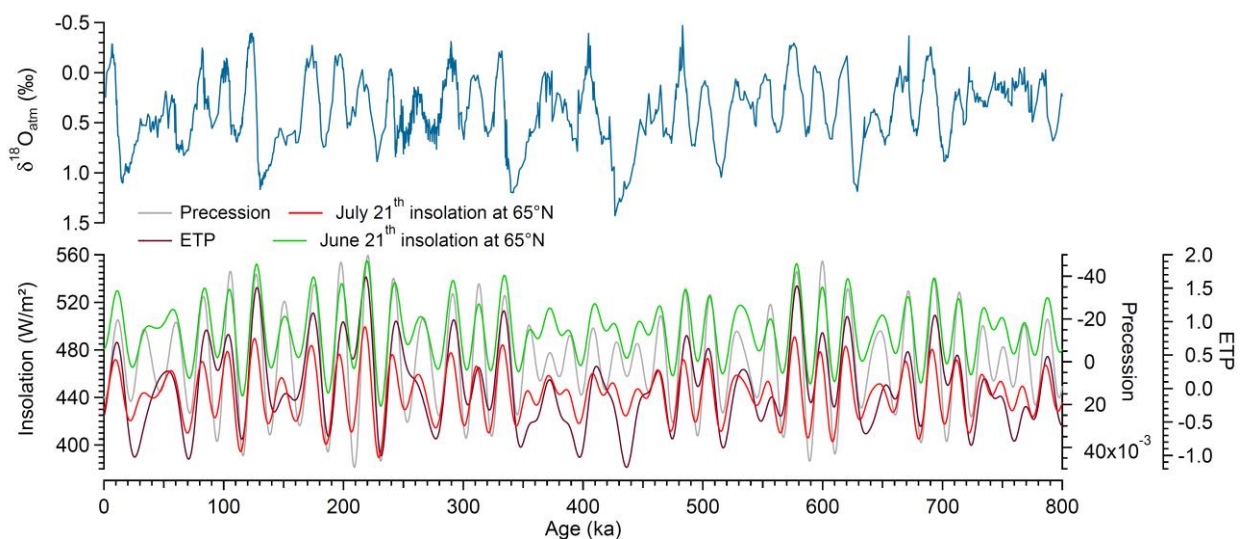


Fig. 5. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations over the last 800 ka (blue: Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016; this study) on AICC2012 chronology and different orbital targets (in grey the precession signal, in black the ETP signal, in red the July 21st insolation at 65°N and in green the June 21st insolation at 65°N, Laskar et al., 2004). ETP is constructed by normalizing and stacking eccentricity, obliquity and negative precession.

The simplest way to look at the delay between the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and the July 21st insolation is to draw the temporal evolution of the shift between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and its orbital target over time. This is however circular since the ice core chronology, before annual layer counting (60 ka), is partly deduced

from $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ tuning with the June 21st insolation accounting for a 6 ka delay (Dreyfus et al., 2007; Parrenin et al., 2007; Bazin et al., 2013). To keep a critical eye on this assumption, we look in parallel at the delay between the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ variations and its orbital target, the local summer solstice insolation, as already proposed by Bazin et al. (2016). The idea behind this comparison is the following: if a large delay is observed synchronously between $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ vs local summer solstice insolation and between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ vs June 21th insolation at 65°N, this delay is due to an issue with the chronology. If the delay is observed only for one of the two comparisons, it questions the phasing between the proxy variation and its orbital target.

The delay is estimated through the use of Match protocol (Lisiecki & Lisiecki, 2002). This method uses dynamic programming with penalty functions to constrain accumulation rates in order to find a realistic and optimal fit between two records. Several examples show that the results obtained with this technique agree well with manually-tuned series and accurately fit signals with low signal-to-noise ratios, gaps, spectral power at a variety of frequencies, and large changes in sedimentation rate (Lisiecki & Lisiecki, 2002). Before matching $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ to their respective orbital targets (July 21st insolation at 65°N and December 21st insolation at 75°S), the data have been normalized by subtracting the mean from each series and then dividing by the series' standard deviation. The results obtained after matching the signal to its orbital target give the new age of the isotopic signal and the values of the tie points used to tune the signal. It is then possible to calculate the age differences between the original series and the tuned series to explore the delay between each proxy series and their orbital targets (Fig. 6).

The difference between (1) the delay $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ vs. July 21st insolation at 65°N and (2) the delay $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ vs. December 21st insolation at 75°S provides a mean of discerning between lags resulting from chronological tuning and climate mechanisms (Fig. 6). Still, because of scatter in the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ data, this curve may be associated with some uncertainties such as between 100 and 110 ka. Furthermore, the low correlation between $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and its orbital target after 650 ka limits the interpretation of the delay over this period. Making the assumption that $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ is tied to its orbital target without delay (Kawamura et al., 2007), we propose that the most prominent peaks

in the black curve reflect the largest delays between the July 21st insolation at 65°N and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations. We highlight periods where insolation is in advance by more than 5 ka compared to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal at 135, 250, 340, 405 and 430 ka (Fig. 6). In addition, periods where $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is in advance with respect to insolation are highlighted at 376 and 445 ka. Most of the identified peaks (at 135, 250, 340 and 430 ka) correspond to the occurrence of large or repeated Heinrich events (Fig. 6) including those associated with Terminations II, III, IV and V (no $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ are available for Termination I because of poor ice core quality). The two remaining peaks (at 376 and 445 ka) are associated with poor resemblance between the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ or $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and their orbital targets and should thus be considered with caution. For the remaining periods, the delay between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and the July 21st insolation at 65°N corrected from the delay between $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and its insolation target is always lower than 5 ka, hence suggesting that the systematic shift of 5 ka (or 6 ka) between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and July 21st insolation at 65°N (or the June 21st insolation at 65°N) is not optimal for ice core chronology construction.

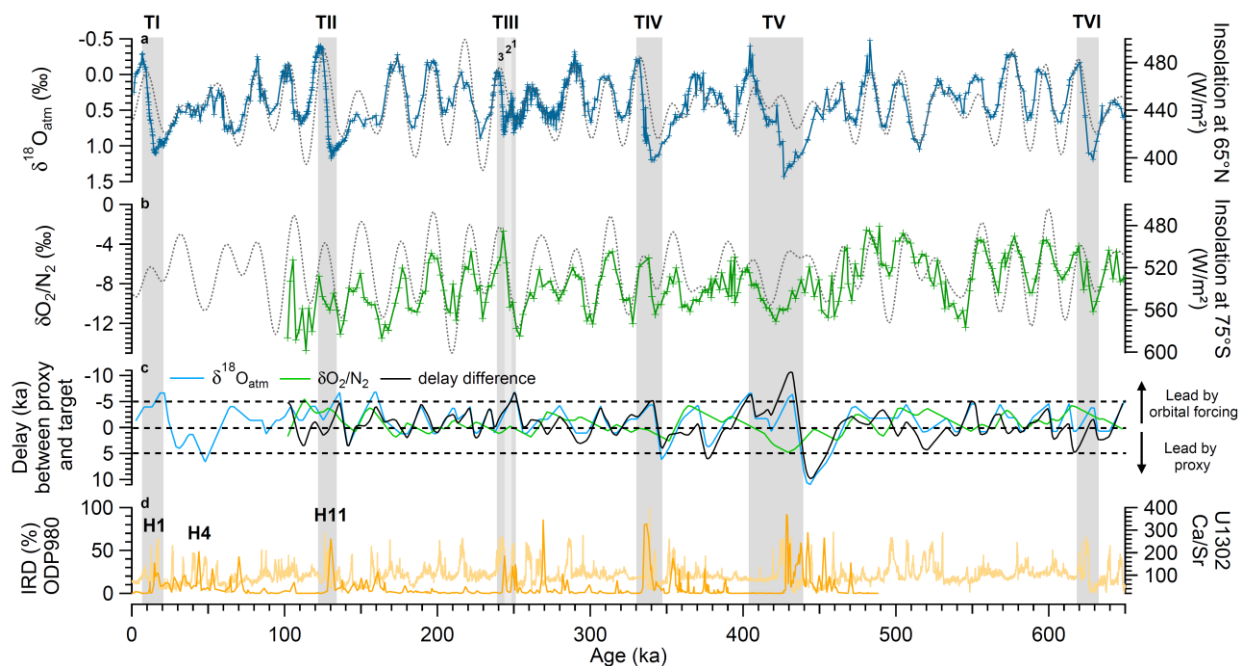


Fig. 6. Evolution of the time delay over the last 650 ka. a: $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record (blue: Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016; this study) and its orbital forcing (grey: July 21st insolation at 65°N, Laskar et al., 2004). b: $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ record (green: Landais et al., 2012; Bazin et al., 2016; this study) associated with its orbital forcing (grey: December 21st insolation at 75°S, Laskar et al., 2004). The delay between the original data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$) and the results after optimal alignment with their respective orbital targets using Match Protocol

are shown next. c: The light blue curve represents the age difference between the original $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record and the tuned $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal on the July 21st insolation at 65°N and the light green curve represents the age difference between the original $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ record and the tuned $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ signal on the December 21st insolation at 75°S. The black curve is the difference between the light blue curve and the light green curve, hence the delay of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ vs its insolation target assuming that $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ should always be in phase with local summer solstice insolation (Bender, 2002; Kawamura et al., 2007). The EDC data are presented on the AICC2012 chronology. d: The percentage of IRD at site ODP980 (orange: McManus et al., 1999) transferred on AICC2012 timescale (Vazquez Riveiros, Comm. Pers.) as well as the Ca/Sr ratio at site U1302, a proxy of Laurentide sourced IRD are also displayed (yellow: Channell et al., 2012).

4.2. Drivers of the millennial variations

Heinrich events and the millennial climate variability of the last glacial period have already been shown to leave an imprint on the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal through the influence of the low latitude hydrological cycle (Landais et al., 2007; Severinghaus et al., 2009; Landais et al., 2010; Reutenauer et al., 2015; Seltzer et al., 2017). Indeed, southward ITCZ shifts during Heinrich events significantly modify the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$) of meteoric water consumed by terrestrial vegetation and transmitted to the atmospheric oxygen through photosynthesis. In addition, high latitude vegetation cover and associated biospheric productivity are reduced during Heinrich events or Greenland Stadial phases. This leads to an increase of the relative proportion of low latitude biospheric productivity transmitting high $\delta^{18}\text{O}$ to the atmospheric oxygen (Reutenauer et al., 2015). $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is thus increasing during Heinrich events related to southward shifts of the ITCZ.

Due to the long residence time of oxygen in the atmosphere (1 to 2 ka), the signature of millennial events on the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record is smoothed. Severinghaus et al. (2009) proposed to look at the drivers of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ changes, themselves being expected to bear a millennial-scale signature. They thus introduce the empirical parameter, $\Delta\varepsilon_{\text{LAND}}$ (Eq. 4), representing the changes in water cycle $\delta^{18}\text{O}$ and fractionation during oxygen uptake driving the relative changes of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with respect to global $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ (hence Dole effect).

$$\Delta\varepsilon_{\text{LAND}} = \left[\tau \times \frac{d\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}}{dt} + \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}} \right] \times \frac{1}{f_L} \quad (\text{Eq. 4})$$

τ is the residence time of oxygen in the atmosphere (1 ka), $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ is the global isotopic composition of sea water, whose evolution over the last climatic cycles can be obtained from Lisiecki & Raymo (2005), and f_L is the fraction of oxygen photosynthesis occurring on land (considered constant through time and equal to 0.65 based on the discussion in Blunier et al., 2002). $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ has been calculated based on new high resolution $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record (Appendix B) and is displayed on Fig. 7. As observed for the Siple and WAIS ice cores (Seltzer et al., 2017), the $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ deduced from the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ data from Dome C (and Vostok between 41 and 98 ka) displays strong increases corresponding to Heinrich events 1 and 4. Deeper in time, $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ also strongly increased during Terminations II, III, IV, V, VI, VIII and IX (Fig. 7). Such increases are largely driven by the Dole effect term $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ in Eq. (4) and are due to delays of several millennia between the decreases in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ during terminations.

In addition to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ component, $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ as driver of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ on land is expected to be linked to the low latitude water cycle on land, and, hence to be associated with southward shift of the ITCZ, expressed as Weak Monsoon Intervals (WMI) in East Asia. This influence is also responsible for part of the positive $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ excursions during terminations associated with Heinrich events. A link between $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$, East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ and CH_4 is expected over the last 800 ka through common influences of southward shift of the ITCZ, as already observed over the last glacial period (Severinghaus et al., 2009; Seltzer et al., 2017). The comparison between $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ records is however not obvious when looking at long time periods (i.e. several glacial-interglacial cycles, Fig. 7). Overall, the global correspondence is much better when comparing $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ to $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ with maximum correlation over the last 224 ka ($R^2 = 0.81$, Landais et al., 2010) and a maximum R^2 of 0.70 over the last 650 ka (this study). Similarly, the resemblance between CH_4 and $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ is not straightforward despite the fact that CH_4 is mainly driven by low latitude terrestrial emissions at least during glacial period (Loulergue, 2007). Over the last 350 ka, (i.e. period with higher resolution in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal, enabling millennial variations to be resolved), the correlation is rather poor between CH_4 and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ($R^2 = 0.19$) and between CH_4 and $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ ($R^2 = 0.11$). This is probably because CH_4 is not only sensitive to shifts

of the ITCZ position, but also largely driven by high latitudes emissions especially during warm periods. As a conclusion, while $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ is appropriate to detect the drivers of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ changes during Heinrich events, it is not of much help on orbital timescale because of the strong influence of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ whose relative chronology with respect to ice core chronologies is also uncertain.

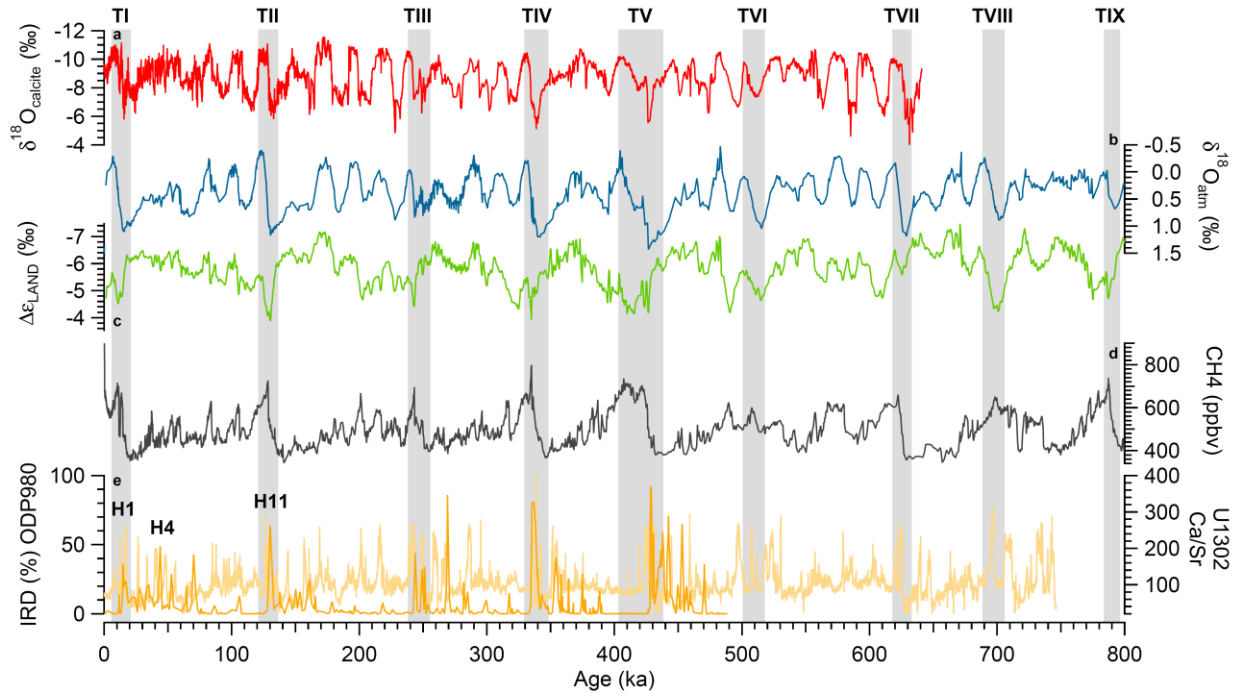


Fig. 7. a: $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ composite record from Chinese caves (Cheng et al., 2016). b: $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record (Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016; this study). c: The inferred change in terrestrial $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$ (based on Severinghaus et al., 2009). d: CH_4 concentration measured on EDC ice core (Loulergue et al., 2008). e: The percentage of IRD at site ODP980 (orange: McManus et al., 1999) transferred on AICC2012 timescale (Vazquez Riveiros, Comm. Pers.) and the Ca/Sr ratio at site U1302 used for Heinrich events identification (yellow: Channell et al., 2012). The $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, $\Delta\epsilon_{\text{LAND}}$, CH_4 and the percentage of IRD are presented on the AICC2012 chronology.

4.3. Suggestions for the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ in ice core dating and application on the last glacial inception

Over the last 350 ka, where we have the highest resolution, there is clear evidence of millennial $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ changes superimposed on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations resembling 65°N insolation. This is particularly visible over Termination III where the negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ excursion, probably driven by insolation at 250 ka (Fig. 6 TIII-1), is interrupted by a positive excursion at 245 ka (Fig. 6 TIII-2)

just before the strong characteristic decrease in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ of Termination III (Fig. 6 TIII-3). This feature can be generalized to each termination where Heinrich events are responsible for a significant increase in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, at the origin of a larger delay between summer insolation forcing and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations. The conclusion suggested by Fig. 6 is thus that the 5 ka delay between summer insolation forcing and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ variations used for ice core dating is mainly due to the occurrence of Heinrich events and hence especially valid for terminations. Consequently we propose that this 5 ka shift should not be systematically imposed for dating purposes using $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and July 21st insolation at 65°N and search for alternative tuning solutions.

Similarly to $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, the East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ records are also influenced by millennial and orbital dynamics, high summer integrated insolation leading to lower $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ and southward shifts of the ITCZ concomitant with Heinrich events, leading to increases of $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$. The common variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ are not unexpected. Using a modeling experiment, Reutenauer et al. (2015) clearly showed that the southward shift of the ITCZ, due to a North Atlantic freshwater flux designed to mimic a Heinrich event, leads to an increase of both $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. It is thus tempting to use $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$, integrating both millennial and orbital variations, as a target for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal. Based on the above discussion, we argue that the choice of this target may be more correct than the July 21st insolation with a constant delay of 5 ka (or the June 21st insolation with a constant delay of 6 ka). Previous studies choose to align CH_4 with East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ speleothem (Shackleton et al., 2004; Buizert et al., 2015). While we recognize that this method may be appropriate for millennial events of the last glacial period, we argue for caution during deglaciations. Indeed, during the weak monsoon interval occurring within the first phase of a deglaciation marked by a Heinrich event, CH_4 shows a strong increase, probably induced by high latitude emissions. This CH_4 pattern during deglaciations disagrees with the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variations. Similarly, the orbital variations of the East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ are not seen in the CH_4 record probably due to high latitude emissions of CH_4 in the Northern hemisphere (e.g. Yu et al., 2013).

In Fig. 8, we display the phase delay (calculated with Match protocol) between the EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ stack for East Asian speleothems. In contrast to the difference between the orbitally tuned $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ (Fig. 6) and despite chronological uncertainties, the delay between ice core $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ does not exhibit systematic large values associated with terminations. Over the most recent period presenting a high-resolution in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record (last 350 ka), strong variations of the delay between ice core $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ occur over MIS 5. We note that MIS 3, between 50 and 40 ka, is also associated with a high delay (~ 5 ka, Fig. 8). However, we refrain from discussing further this period because of the low correlation between the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ records (maximum $R^2 = 0.3$ against 0.7 for the whole 650 ka period), due to the multitude of rapid events recorded within the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ record that cannot be captured accurately by $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ due to the long residence time of oxygen.

In the following, we propose that aligning ice core $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ can be a solution for improving ice core chronologies on long timescales and should replace the classical alignment methods. This can only be proposed when there is a good resemblance between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$. As a test for this new tuning method for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, we propose an application on the ice core MIS 5 chronology.

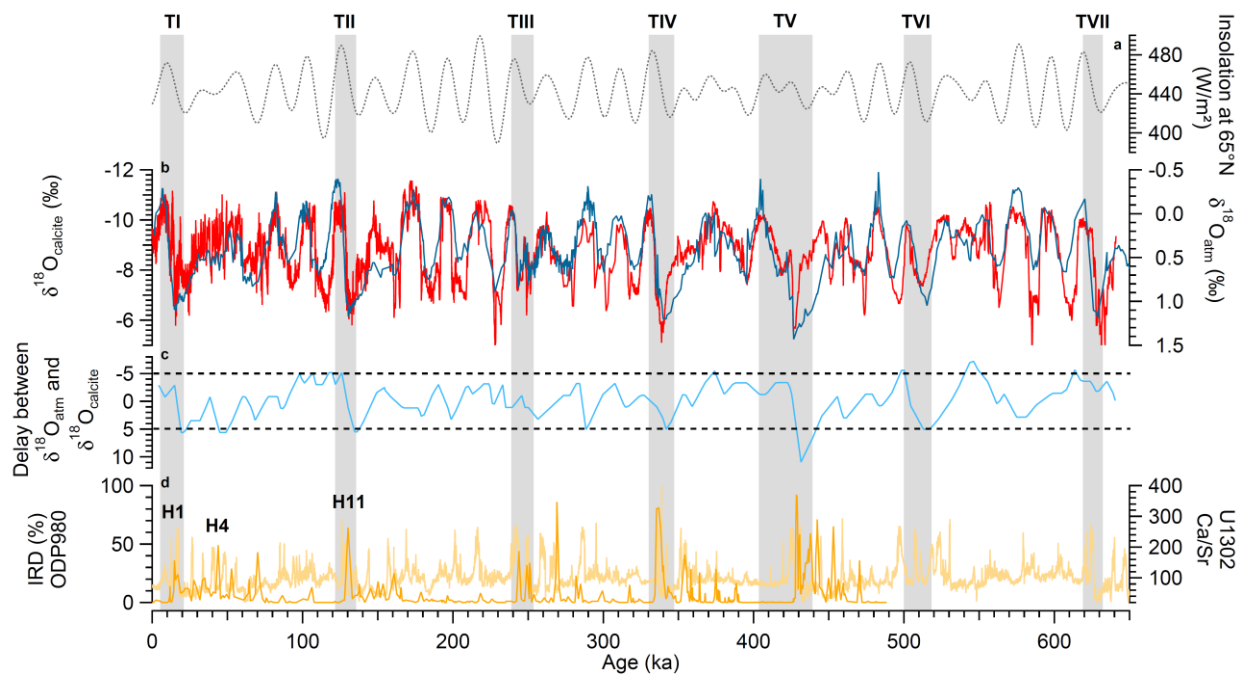


Fig. 8. a: July 21st insolation at 65°N (Laskar et al., 2004). b: The respective $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (blue: Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016; this study) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (red: Cheng et al., 2016) records. c: Delay between ice core $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ from Chinese caves. d: IRD percentage at site ODP980 (orange: McManus et al., 1999; Vazquez Riveiros, Comm. Pers.) and the Ca/Sr ratio at site U1302 (yellow: Channell et al., 2012). The line at 5 ka is the mean delay between the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and the July 21st insolation at 65°N obtained during Terminations I and II.

For this test, it should be stated that aligning $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ is not always obvious because of the long residence time of oxygen in the atmosphere and the fact that $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ is showing abrupt variations, even during deglaciations or glacial inception. To take into account the integrative character of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ proxy while keeping in mind the reason for the good correspondence between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$, we propose to align together the records over sharp/abrupt variations. In other words, we align the extrema in the temporal derivatives of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (Fig. 9). This exercise was done for the period 100-140 ka in order to propose an alternative timescale for the EDC and NGRIP ice cores, NGRIP and EDC chronologies being linked through stratigraphic dating constraints gathered in the AICC2012 chronology (Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013). Another alignment method between these records is presented in the section 4.4 dedicated to uncertainties.

Fig. 9 compares EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with the East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ stack (as low latitude water cycle proxy) on one hand and NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ with $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ from NALPS (reflecting high latitudes northern hemisphere climate, Boch et al., 2011) on the other hand. As already noted in the introduction and in Veres et al. (2013), there is a clear mismatch between NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ and NALPS $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ over the last glacial inception when drawing NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ on the AICC2012 timescale. A similar mismatch is observed between EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ records. Even if shifts are expected between abrupt changes in surface temperature in Greenland and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ in the Alps during the succession of Dansgaard-Oeschger (DO) events, a delay of 2.7 ka over the onset of DO 25 seems quite unrealistic (Fig. 9), given uncertainty of the NALPS chronology of 0.2 to 0.5 ka over the 60-120 ka period (Boch et al., 2011). Following our proposed alignment method between EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$, we revise the EDC and NGRIP

AICC2012 chronologies over this period using the Datice tool (Lemieux-Dudon et al., 2010; Bazin et al., 2013) using the new control points defined in Fig. 9 with a 1.22 ka uncertainty (chosen in agreement with uncertainties determined in section 4.4). All other stratigraphic and absolute control points used to constrain the coherent chronology between EDC, Vostok, EPICA Dronning Maud Land, TALDICE and NGRIP ice cores are the same as during the AICC2012 construction, except for the four Vostok $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ age markers over MIS 5 that have been removed. We find an improved agreement between NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ on the revised chronology and NALPS $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$, especially over the onset of DO 25, with a resulting chronology 2 ka older than AICC2012 (Fig. 10). The timing of DO 24 in NGRIP record is also 2.1 ka older than AICC2012 and is now comparable to the NALPS record. We thus consider the improved synchronization between NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ and NALPS $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ on Fig. 10 as encouraging for further using East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ as target for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ dating.

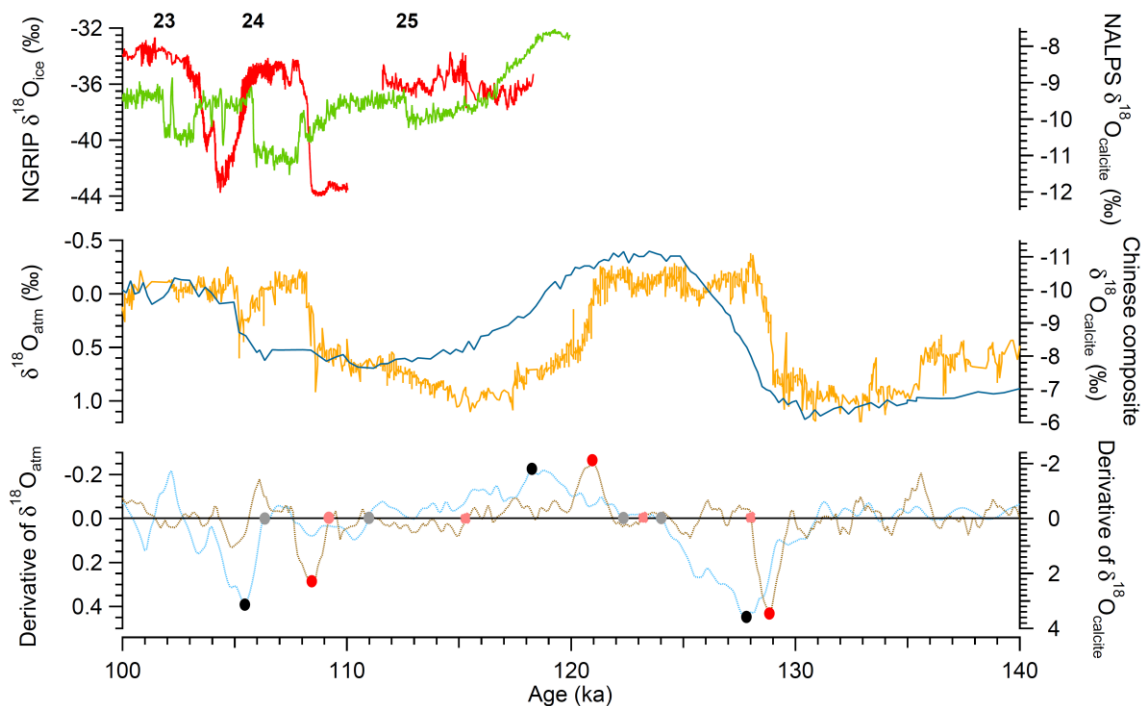


Fig. 9. Top: Comparison of high latitude signals: NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ (green: NGRIP Com.Mem., 2004) and NALPS speleothem $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (red: Boch et al., 2011). Middle: Low latitude records: EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (dark blue: Landais et al., 2013) and East Asian speleothem $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (orange: Cheng et al., 2016). Bottom: Time derivative of EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (light blue) and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (brown) with indication of respective extrema (black and red dots) and change of sign (grey and pink dots) used to test the alignment method. The Dansgaard-Oeschger events are numbered.

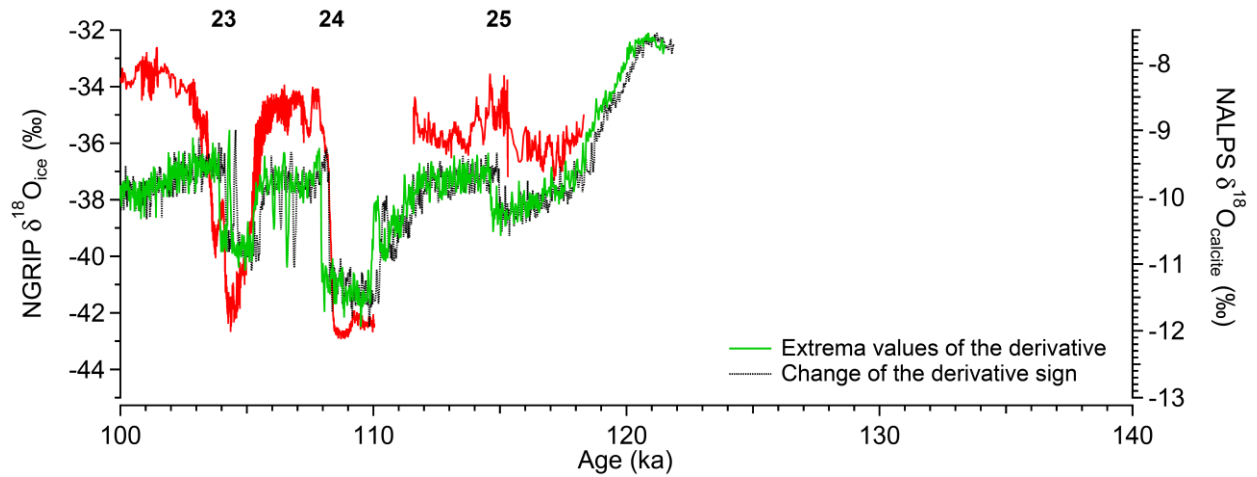


Fig. 10. NALPS speleothem $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ record (red: Boch et al., 2011) and NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ evolution on the new chronologies after aligning $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ based on the extrema values of the derivative (solid green curve) and change of the derivative sign (dashed black curve). The Dansgaard-Oeschger events are numbered.

4.4. Uncertainties and limitations

Even if alignment between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ may be a tool to refine ice core chronologies, we want to stress that it should not be used without cautiousness. First, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ signals should be comparable on the considered periods. Periods with high-frequency abrupt events in $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ such as during MIS 3 should be avoided because of the long residence time of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ preventing recording such frequent events. Second, even if modeling studies have confirmed the good correspondence between East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ during Heinrich events (Reutenauer et al., 2015), the same demonstration needs to be done for orbital scales. Third, the match between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ is associated with three major sources of uncertainty detailed below.

1/ $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is a more integrative signal than East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ which involves large-scale atmospheric circulation effects but also a potential control of seasonality (sea surface temperature variation or ITCZ migration). However, Caley et al. (2014) have shown that the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ has to be considered as a proxy of the mean annual hydrological cycle and not as a summer monsoonal proxy. They also estimate the uncertainty between summer and annual $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ variations in response to insolation forcing to about 1 ka. Taking into account a

maximum 1 ka uncertainty, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ seems then a good proxy to infer annual variations of hydrological processes and comfort the suggestion of using it as a target for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ tuning.

2/ The uncertainties associated with the speleothems chronologies (obtained with ^{230}Th dating) need also to be considered. The different speleothems records in the composite signal of Cheng et al. (2016) have different uncertainties over the recent part. Wang et al. (2008) have obtained an uncertainty in age of ± 0.7 ka (2σ) between 60-130 ka and ± 1.5 ka (2σ) between 130-180 ka. Kelly et al. (2006) have an uncertainty of ~ 1 ka (2σ) between 100-140 ka and Dorale et al. (2004) have shown that for the last interglacial, the errors associated with ^{230}Th dating are ranging between 0.5-1 ka (2σ). So over the recent part of the East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ composite record, the uncertainty can be estimated to ~ 0.5 ka (1σ), but increases up to 8 ka at 640 ka (Cheng et al., 2016). This limits the alignment of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ for old time periods.

3/ To estimate the uncertainty related to the alignment method between the records, we test two different methods. First we choose to align both extrema in the time derivative corresponding to most abrupt variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (Fig. 9). Second, we align periods where the sign of both derivatives are changing, corresponding to inflexion points in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ original records (Fig. 9). Hence, after integrating these two independent sets of tie points in Datiche, the resulting NGRIP chronologies are in good agreement with the NALPS record (Fig. 10). However, the two tuning methods lead to differences between the two chronologies of 0.25 ka for DO 23, 0.31 ka for DO 24 and 0.34 ka for DO 25. Considering the maximum discrepancy between chronologies, we assign an additional 0.50 ka (1σ) uncertainty for the alignment method.

Finally, combining these three sources of uncertainties, we estimate a 1.22 ka (1σ) uncertainty for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ – East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ dating method over MIS 5. We emphasize that this is only valid for MIS 5. The use of this method for older periods will need a careful assessment of the (1) signification of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ records, (2) the uncertainty associated with speleothem chronologies and (3) the alignment method over the chosen period, as discussed previously.

Summary & conclusions

In this study we have presented new EDC $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ data between 153 and 374 ka expanding the previous EDC record focused on the 300-800 ka and 100-150 ka periods. The high-resolution record presented here allows an unprecedented study of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ dynamics over the recent glacial terminations. These data were combined with new $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ data obtained on well-preserved ice ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) for the same period. Combination of these series on the same ice core shows that the classical dating target for $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, i.e. the boreal summer insolation with a constant 5 ka shift, should be revised. Indeed, we show that this 5 ka shift is mainly due to the delay induced by Heinrich events particularly during deglaciations. As already demonstrated in previous studies (e.g. Landais et al., 2007; Severinghaus et al., 2009; Capron et al., 2012), $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is sensitive to both orbital and millennial scale variations of the low latitude water cycle.

Because East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ includes similar orbital and millennial variations, and is also directly influenced by the low latitude water cycle, we propose that East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ could be used as an alternative target for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ signal because of their concomitant variations. This is especially true over Heinrich events associated with Weak Monsoon Interval through a southward shift of the ITCZ. We argue that matching $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ with East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ is probably a better tool for ice core dating than the matching of CH_4 to East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ during glacial-interglacial transitions. Indeed, while methane shares many similarities with $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ during millennial scale variability of the last glacial period, methane variations do not exhibit similar variations to $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ over deglaciation and some precession cycle. This is probably because methane is strongly influenced by high latitude emissions during warm periods while $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is more sensitive to low latitude water cycle.

Finally, this new dating strategy has been tested over the last glacial inception where the alignment between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ leads to an improved comparison between NGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ record and mid-latitude climatic record (here NALPS speleothems). The results are quite promising and we suggest that future ice core dating efforts should use the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ alignment method for selected periods where $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and East Asian $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ are

comparable (i.e. avoid periods with frequent abrupt changes of $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ where CH_4 matching to $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ may be a preferred tool).

Still, it could be argued that there is yet no direct proof that $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ is varying synchronously with East Asian climatic signal and hence $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ on long timescales. This is the reason why, following the model study of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ over a Heinrich event (Reutenauer et al., 2015), we see as a next step the direct simulation of both $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ over at least one climatic cycle.

Acknowledgments

We acknowledge Alexandre Cauquoin for his contribution to the Match protocol learning. We also thank Frédéric Parrenin, Jai Chowdhry Beeman, Bruno Malaizé and Louis Francois for fruitful discussions. This work was supported by Labex L-IPSL, which is funded by the ANR (grant no. ANR-10-LABX-0018).

Appendix A. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ relationship

Gas loss during storage at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ has the effect to decrease the O_2/N_2 ratio, since O_2 molecules are smaller than N_2 molecules. It also affects the $\delta^{18}\text{O}$ of O_2 in air trapped in ice core and hence $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. Landais et al. (2003b) have found a linear relationship of 0.01 due to gas loss between the changes in $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and changes in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ in the Vostok and GRIP ice cores. This relationship is in good agreement with the link between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ variations found by Severinghaus et al. (2009) for the Siple Dome ice core even if these authors also used the Ar/N_2 ratio to better constrain gas loss effects.

In our study, Ar/N_2 measurements could not be determined with a sufficient precision. We thus used $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ measurements presenting large differences between the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ replicate values to study the relationship between these two proxies. We did this exercise for two datasets, 2014 and 2015-2016, and plot the difference between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ replicates versus the difference between $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ replicates of the same sample on Fig. A1. We obtain a mean slope of 0.012 (Fig. A1), which is coherent with the slope of 0.01 found by Landais et al. (2003b) for the

relationship between $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ due to gas loss and we thus choose to apply the same correction:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm corrected}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} + (\delta\text{O}_2/\text{N}_2 + 10) \times 0.01 \quad (\text{Eq. A1})$$

The average value of -10 ‰ in the above equation agrees with the mean value of the $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ signal at EDC without gas loss influence over our series of measurements.

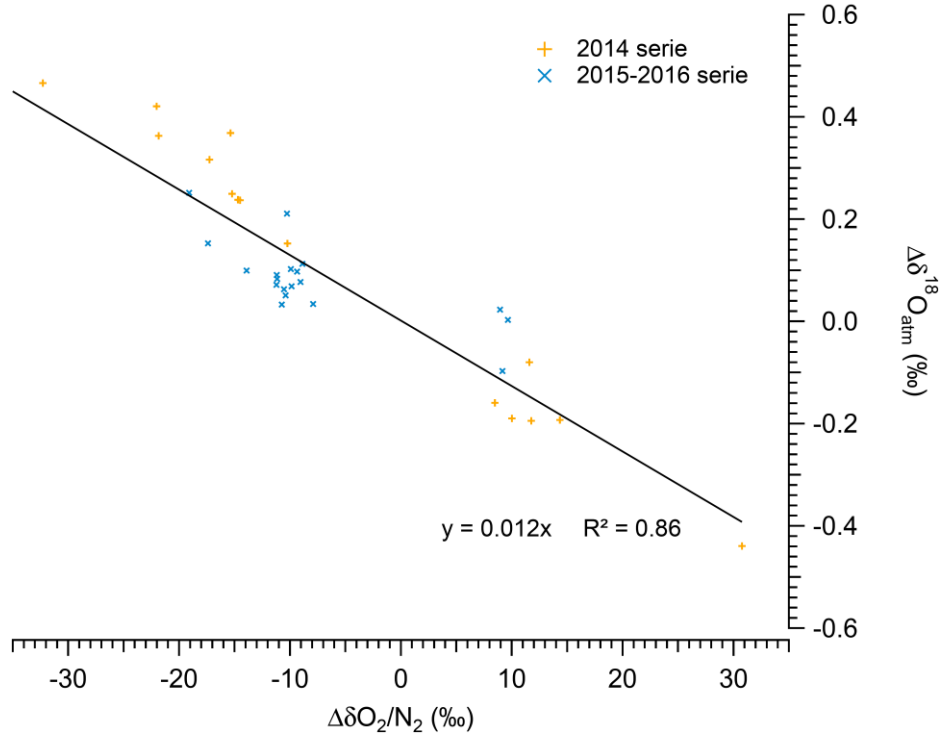


Fig. A1. Paired difference plot for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ versus $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ (second replicate minus first replicate) for two datasets: 2014 in orange and 2015-2016 in blue.

Appendix B. $\Delta\varepsilon_{\text{LAND}}$ calculation

$\Delta\varepsilon_{\text{LAND}}$ is an empirical parameter that represents the water cycle and respiratory fractionation changes over time (Severinghaus et al., 2009). This parameter is calculated using the following equation:

$$\Delta\varepsilon_{\text{LAND}} = \left[\tau \times \frac{d\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}}{dt} + \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}} \right] \times \frac{1}{f_L} \quad (\text{Eq. B1})$$

where τ is the residence time of oxygen in the atmosphere (1 ka), $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ is the global isotopic composition of sea water, whose evolution over the last climatic cycles can be obtained from Lisiecki & Raymo (2005), and f_L is the fraction of oxygen photosynthesis occurring on land (consider constant in time and equal to 0.65 based on the discussion by Blunier et al., 2002). To calculate $\Delta\varepsilon_{\text{LAND}}$, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ series was interpolated with a 100 years' time step and then fitted using the Savitzky-Golay algorithm with 25 points at second order. The time derivative was then calculated on this fitted curve using the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ slope over a 200 years period. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{sea water}}$ record has also been interpolated with a 100 years' time step and smoothed with the Savitzky-Golay algorithm to match the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ timescale. Finally, the $\Delta\varepsilon_{\text{LAND}}$ has been calculated using the time derivative and the corresponding smoothed and interpolated $\delta^{18}\text{O}$ values.

References

- Battle, M., Bender, M., Sowers, T., Tans, P.P., Butler, J.H., Elkins, J.W., Ellis, J.T., Conway, T., Zhang, N., Lang, P., Clark, A.D., 1996. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole. *Nature* 383, 231–235. <https://doi.org/10.1038/383231a0>.
- Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toyé Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P., Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Vinther, B., Svensson, A., Rasmussen, S.O., Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J., Wolff, E., 2013. An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120-800 ka. *Clim. Past* 9, 1715–1731. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1715-2013>.
- Bazin, L., Landais, A., Capron, E., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Picard, G., Jouzel, J., Dumont, M., Leuenberger, M., Prié, F., 2016. Phase relationships between orbital forcing and the composition of air trapped in Antarctic ice cores. *Clim. Past* 12, 729–748. <https://doi.org/10.5194/cp-12-729-2016>.
- Bender, M.L., Sowers, T., Labeyrie, L., 1994. The Dole Effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok Ice Core. *Glob. Biogeochem. Cycles* 8, 363–376. <https://doi.org/10.1029/94GB00724>.

- Bender, M.L., 2002. Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* 204, 275–289. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00980-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00980-9).
- Bintanja, R., van de Wal, R.S.W., Oerlemans, J., 2005. Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years. *Nature* 437, 125–128. <https://doi.org/10.1038/nature03975>.
- Blunier, T., Barnett, B., Bender, M.L., Hendricks, M.B., 2002. Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16(3). <https://doi.org/10.1029/2001GB001460>.
- Boch, R., Cheng, H., Spötl, C., Edwards, R.L., Wang, X., Häuselmann, P., 2011. NALPS: a precisely dated European climate record 120–60 ka. *Clim. Past* 7, 1247–1259. <https://doi.org/10.5194/cp-7-1247-2011>.
- Bréant, C., Martinerie, P., Orsi, A., Arnaud, L., Landais, A., 2017. Modelling firn thickness evolution during the last deglaciation: constraints on sensitivity to temperature and impurities. *Clim. Past* 13, 833–853. <https://doi.org/10.5194/cp-13-833-2017>.
- Buizert, C., Cuffey, K.M., Severinghaus, J.P., Baggenstos, D., Fudge, T.J., Steig, E.J., Markle, B.R., Winstrup, M., Rhodes, R.H., Brook, E.J., Sowers, T.A., Clow, G.D., Cheng, H., Edwards, R.L., Sigl, M., McConnell, J.R., Taylor, K.C., 2015. The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology – Part 1: Methane synchronization (68–31 ka BP) and the gas age–ice age difference. *Clim. Past* 11, 153–173. <https://doi.org/10.5194/cp-11-153-2015>.
- Caley, T., Roche, D.M., Renssen, H., 2014. Orbital Asian summer monsoon dynamics revealed using an isotope-enabled global climate model. *Nat. Commun.* 5, 5371. <https://doi.org/10.1038/ncomms6371>.
- Capron, E., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Schilt, A., Masson-Delmotte, V., Buiron, D., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Oerter, H., 2010. Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) and CH_4 measurements over MIS5 (80–123 kyr). *Quat. Sci. Rev.* 29, 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.07.014>.
- Capron, E., Landais, A., Chappellaz, J., Buiron, D., Fischer, H., Johnsen, S.J., Jouzel, J., Leuenberger, M., Masson-Delmotte, V., Stocker, T.F., 2012. A global picture of the first abrupt climatic event occurring during the last glacial inception. *Geophys. Res. Lett.* 39. <https://doi.org/10.1029/2012GL052656>.

- Channell, J.E.T., Hodell, D.A., Romero, O., Hillaire-Marcel, C., de Vernal, A., Stoner, J.S., Mazaud, A., Röhl, U., 2012. A 750-kyr detrital-layer stratigraphy for the North Atlantic (IODP Sites U1302–U1303, Orphan Knoll, Labrador Sea). *Earth Planet. Sci. Lett.* 317–318, 218–230. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.029>.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., Kelly, M., Kathayat, G., Wang, X., Li, X., Kong, X., Wang, Y., Ning, Y., Zhang, H., 2016. The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. *Nature* 534, 640–646. <https://doi.org/10.1038/nature18591>.
- Clemens, S.C., Prell, W.L., Sun, Y., 2010. Orbital-scale timing and mechanisms driving Late Pleistocene Indo-Asian summer monsoons: Reinterpreting cave speleothem $\delta^{18}\text{O}$. *Paleoceanography* 25. <https://doi.org/10.1029/2010PA001926>.
- Craig, H., Horibe, Y., Sowers, T., 1988. Gravitational Separation of Gases and Isotopes in Polar Ice Caps. *Science* 242, 1675–1678. <https://doi.org/10.1126/science.242.4886.1675>.
- Dorale, J.A., Edwards, R.L., Alexander, E.C., Shen, C.-C., Richards, D.A., Cheng, H., 2004. Uranium-Series Dating of Speleothems: Current Techniques, Limits, & Applications. In: Sasowsky, I.D., Mylroie, J. (Eds.), *Studies of Cave Sediments*. Springer, Boston, MA, pp. 177–197. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9118-8_10.
- Dreyfus, G.B., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U., Leuenberger, M., 2007. Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen measurements. *Clim. Past* 3, 341–353. <https://doi.org/10.5194/cp-3-341-2007>.
- Dreyfus, G.B., 2008. Dating an 800,000 year Antarctic ice core record using the isotopic composition of trapped air. PhD thesis, Princeton University.
- Dreyfus, G.B., Raisbeck, G.M., Parrenin, F., Jouzel, J., Guyodo, Y., Nomade, S., Mazaud, A., 2008. An ice core perspective on the age of the Matuyama–Brunhes boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.008>.
- Dreyfus, G.B., Jouzel, J., Bender, M.L., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Leuenberger, M., 2010. Firn processes and $\delta^{15}\text{N}$: potential for a gas-phase climate proxy. *Quat. Sci. Rev.* 29, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.10.012>.
- Fujita, S., Okuyama, J., Hori, A., Hondoh, T., 2009. Metamorphism of stratified firn at Dome Fuji, Antarctica: A mechanism for local insolation modulation of gas transport conditions during bubble close off. *J. Geophys. Res.* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JF001143>.

- Fujita, S., Parrenin, F., Severi, M., Motoyama, H., Wolff, E.W., 2015. Volcanic synchronization of Dome Fuji and Dome C Antarctic deep ice cores over the past 216 kyr. *Clim. Past* 11, 1395–1416. <https://doi.org/10.5194/cp-11-1395-2015>.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., Ritz, C., 2003. Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108, D24, 4792. <https://doi.org/10.1029/2002JD003319>.
- Huber, C., Beyerle, U., Leuenberger, M., Schwander, J., Kipfer, R., Spahni, R., Severinghaus, J., Weiler, K., 2006. Evidence for molecular size dependent gas fractionation in firn air derived from noble gases, oxygen, and nitrogen measurements. *Earth Planet. Sci. Lett.* 243, 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.12.036>.
- Hutterli, M.A., Schneebeli, M., Freitag, J., Kipfstuhl, J., Rothlisberger, R., 2010. Impact of Local Insolation on Snow Metamorphism and Ice Core Records. *Hokkaido Univ. Press Sapporo Japan*, 223–232.
- Jouzel, J., Waelbroeck, C., Malaizé, B., Bender, M., Petit, J.R., Stievenard, M., Barkov, N.I., Barnola, J.M., King, T., Kotlyakov, V.M., Lipenkov, V., Lorius, C., Raynaud, D., Sowers, T., 1996. Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. *Clim. Dyn.* 12, 513–521.
- Jouzel, J., Hoffmann, G., Parrenin, F., Waelbroeck, C., 2002. Atmospheric oxygen 18 and sea-level changes. *Quat. Sci. Rev.* 21, 307–314. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(01\)00106-8](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(01)00106-8).
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793–796. <https://doi.org/10.1126/science.1141038>.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J.P., Hutterli, M.A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M.E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y., Watanabe, O., 2007. Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years. *Nature* 448, 912–916. <https://doi.org/10.1038/nature06015>.

- Kelly, M.J., Edwards, R.L., Cheng, H., Yuan, D., Cai, Y., Zhang, M., Lin, Y., An, Z., 2006. High resolution characterization of the Asian Monsoon between 146,000 and 99,000 years B.P. from Dongge Cave, China and global correlation of events surrounding Termination II. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 236, 20–38. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.11.042>.
- Kutzbach, J.E., Liu, X., Liu, Z., Chen, G., 2008. Simulation of the evolutionary response of global summer monsoons to orbital forcing over the past 280,000 years. *Clim. Dyn.* 30, 567–579. <https://doi.org/10.1007/s00382-007-0308-z>.
- Landais, A., Caillon, N., Severinghaus, J.P., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., 2003a. Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température: méthodes et limites. *Notes des activités instrumentales de l'IPSL*, 39.
- Landais, A., Chappellaz, J., Delmotte, M., Jouzel, J., Blunier, T., Bourg, C., Caillon, N., Cherrier, S., Malaizé, B., Masson-Delmotte, V., Raynaud, D., Schwander, J., Steffensen, J.P., 2003b. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* 108. <https://doi.org/10.1029/2002JD003147>.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Combourieu Nebout, N., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., 2007. Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over Marine Isotopic Stage 4. *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.03.027>.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Masson-Delmotte, V., Sanchez-Goñi, M.F., Desprat, S., Hoffmann, G., Jouzel, J., Leuenberger, M., Johnsen, S., 2010. What drives the millennial and orbital variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$? *Quat. Sci. Rev.* 29, 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.07.005>.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Pol, K., Loutre, M.F., Raynaud, D., Lipenkov, V.Y., Arnaud, L., Masson-Delmotte, V., Paillard, D., Jouzel, J., Leuenberger, M., 2012. Towards orbital dating of the EPICA Dome C ice core using $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$. *Clim. Past* 8, 191–203. <https://doi.org/10.5194/cp-8-191-2012>.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Roche, D.M., Prié, F., Caillon, N., Chappellaz, J., Leuenberger, M., Laurantou, A., Parrenin, F., Raynaud, D., Teste, G., 2013. Two-phase change in CO_2 , Antarctic temperature and global climate during Termination II. *Nat. Geosci.* 6, 1062–1065. <https://doi.org/10.1038/ngeo1985>.

- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* 428, 261–285. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041335>.
- Lemieux-Dudon, B., Blayo, E., Petit, J.-R., Waelbroeck, C., Svensson, A., Ritz, C., Barnola, J.-M., Narcisi, B.M., Parrenin, F., 2010. Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores. *Quat. Sci. Rev.* 29, 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.11.010>.
- Lisiecki, L.E., Lisiecki, P.A., 2002. Application of dynamic programming to the correlation of paleoclimate records. *Paleoceanography* 17. <https://doi.org/10.1029/2001PA000733>.
- Lisiecki, L.E., Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography* 20. <https://doi.org/10.1029/2004PA001071>.
- Loulergue, L., 2007. Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle: une application aux forages du projet EPICA. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T.F., Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH_4 over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383–386. <https://doi.org/10.1038/nature06950>.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* 453, 379–382. <https://doi.org/10.1038/nature06949>.
- Malaizé, B., Paillard, D., Jouzel, J., Raynaud, D., 1999. The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 14199–14208. <https://doi.org/10.1029/1999JD900116>.
- McManus, J.F., Oppo, D.W., Cullen, J.L., 1999. A 0.5-million-year record of millennial-scale climate variability in the North Atlantic. *Science* 283, 971–975.
- North Greenland Ice-Core Project (NorthGRIP) Members, 2004. High resolution Climate Record of the Northern Hemisphere reaching into the last Glacial Interglacial Period. *Nature* 431, 147–151.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J.,

- Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C., Wolff, E., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. *Clim. Past* 3, 485–497.
- Petit, J.-R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M.L., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436.
- Raynaud, D., Lipenkov, V., Lemieux-Dudon, B., Duval, P., Loutre, M.-F., Lhomme, N., 2007. The local insolation signature of air content in Antarctic ice. A new step toward an absolute dating of ice records. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261, 337–349. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.025>.
- Reutenauer, C., Landais, A., Blunier, T., Bréant, C., Kageyama, M., Woillez, M.-N., Risi, C., Mariotti, V., Braconnot, P., 2015. Quantifying molecular oxygen isotope variations during a Heinrich stadial. *Clim. Past* 11, 1527–1551. <https://doi.org/10.5194/cp-11-1527-2015>.
- Schwander, J., 1989. The transformation of snow to ice and the occlusion of gases. In: Oeschger, H., Langway Jr., C.C. (Eds.). *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*. John Wiley, New York, pp. 53–67.
- Seltzer, A.M., Buizert, C., Baggenstos, D., Brook, E.J., Ahn, J., Yang, J.-W., Severinghaus, J.P., 2017. Does $\delta^{18}\text{O}$ of O_2 record meridional shifts in tropical rainfall? *Clim. Past* 13, 1323–1338. <https://doi.org/10.5194/cp-13-1323-2017>.
- Severinghaus, J.P., Sowers, T., Brook, E.J., Alley, R.B., Bender, M.L., 1998. Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* 391, 141–146.
- Severinghaus, J.P., Grachev, A., Luz, B., Caillon, N., 2003. A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with applications to past firn thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 325–343. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00965-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00965-1).
- Severinghaus, J., Battle, M., 2006. Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 244, 474–500. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.032>.
- Severinghaus, J.P., Beaudette, R., Headly, M.A., Taylor, K., Brook, E.J., 2009. Oxygen-18 of O_2 Records the Impact of Abrupt Climate Change on the Terrestrial Biosphere. *Science* 324, 1431–1434. <https://doi.org/10.1126/science.1169473>.

- Shackleton, N.J., 2000. The 100,000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity. *Science* 289, 1897–1902.
- Shackleton, N., Fairbanks, R., Chiu, T., Parrenin, F., 2004. Absolute calibration of the Greenland time scale: implications for Antarctic time scales and for $\Delta^{14}\text{C}$. *Quat. Sci. Rev.* 23, 1513–1522. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2004.03.006>.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T.F., Loulergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005. Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic Ice Cores. *Science* 310, 1317–1321. <https://doi.org/10.1126/science.1120132>.
- Stolper, D.A., Bender, M.L., Dreyfus, G.B., Yan, Y., Higgins, J.A., 2016. A Pleistocene ice core record of atmospheric O_2 concentrations. *Science* 353, 1427–1430. <https://doi.org/10.1126/science.aaf5445>.
- Suwa, M., Bender, M.L., 2008. Chronology of the Vostok ice core constrained by O_2/N_2 ratios of occluded air, and its implication for the Vostok climate records. *Quat. Sci. Rev.* 27, 1093–1106. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.02.017>.
- Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Martinerie, P., Blayo, E., Blunier, T., Capron, E., Chappellaz, J., Rasmussen, S.O., Severi, M., Svensson, A., Vinther, B., Wolff, E.W., 2013. The Antarctic ice core chronology (AICC2012): an optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years. *Clim. Past* 9, 1733–1748. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1733-2013>.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J., Shen, C.-C., Dorale, J.A., 2001. A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science* 294, 2345–2348. <https://doi.org/10.1126/science.1064618>.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., An, Z., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* 451, 1090–1093. <https://doi.org/10.1038/nature06692>.
- Wang, Y.J., Jian, Z., Zhao, P., Xiao, D., Chen, J., 2016. Relative roles of land- and ocean-atmosphere interactions in Asian-Pacific thermal contrast variability at the precessional band. *Sci. Rep.* 6. <https://doi.org/10.1038/srep28349>.
- Yu, Z., Loisel, J., Turetsky, M.R., Cai, S., Zhao, Y., Frohling, S., MacDonald, G.M., Bubier, J.L., 2013. Evidence for elevated emissions from high-latitude wetlands contributing to high atmospheric CH_4 concentration in the early Holocene. *Glob. Biogeochem. Cycles* 27, 131–140. <https://doi.org/10.1002/gbc.20025>.

Table des figures

1	Photo sténopé à DDU	9
2	Fonctionnement du système climatique	16
3	Variations climatiques enregistrées par les carottes marines au cours des derniers 5 millions d'années	19
4	Bulles d'air dans une carotte de glace	20
5	Schéma de la transformation de la neige en glace	22
1.1	Schéma structure névé	30
1.2	Schéma fractionnement isotopique de l'eau	34
1.3	Couches annuelles neige	38
1.4	Distribution des aérosols	43
1.5	Carte Antarctique Dôme C et Talos Dôme	47
1.6	Plan de découpe d'une carotte de glace	48
1.7	Schéma découpes échantillon de glace	49
1.8	Ligne extraction des gaz	50
1.9	Schéma ionisation des gaz	52
1.10	Différentes représentations de la déformation des grains lors de la densification	56
2.1	Comparaison entre mesures de $\delta^{18}O$ et $\delta^{15}N$ et simulations du $\delta^{15}N$ pour les sites GISP2, EDML et EDC	62
2.2	Tests des différents modèles dans FirmMICE	63
3.1	Carte de l'Antarctique marquant la base de DDU	109
3.2	Photo aérienne de DDU	110
3.3	Photo et schéma du montage du PICARRO à DDU	112

3.4	Calibrations isotopes/humidité pour le $\delta^{18}O$ et le δD	116
3.5	Corrections des isotopes de l'eau grâce aux calibrations de l'instrument	117
3.6	Schéma des deux régimes atmosphériques présents dans les mesures des isotopes de l'eau à DDU	119
3.7	Données en isotopes de l'eau mesurées à DDU	121
3.8	Zoom sur un cycle diurne pour les isotopes de l'eau à DDU	122
3.9	Comparaisons des données en isotopes de l'eau et des aérosols mesurés à DDU	124
3.10	Carte de l'Antarctique et du Groenland marquant les sites de campagnes	126
3.11	Mesures météorologiques à Dôme C, Antarctique	129
3.12	Mesures météorologiques à Kohnen Station, Antarctique	130
3.13	Mesures météorologiques à Neem, Groenland	130
3.14	Mesures météorologiques à Ivittuut, Groenland	131
3.15	Mesures météorologiques à Syowa, Antarctique	132
4.1	Paramètres astronomiques	135
4.2	Climat des derniers 800000 ans	138
4.3	Représentation de la débâcle d'icebergs accompagnée des IRD	139
4.4	Représentation de la bascule bipolaire	141
4.5	Carte de Dôme C, Vostok et Talos Dôme	142
4.6	Points de calage stratigraphiques gaz entre Dôme C et Vostok	145
4.7	Figure 4 de Caillon et al. [2003]	147
4.8	Données mesurées pour les carottes de Dôme C et Vostok	150
4.9	Isotopes de l'air et isotopes de l'eau des carottes de Dôme C et Vostok	152
4.10	Données d'isotopes de l'eau des carottes de Dôme C et Vostok	154
4.11	Timing T2 et T3 pour les isotopes de l'air et de l'eau des carottes de Dôme C et Vostok	155
4.12	Etude $\delta^{15}N_{excess}$ Terminaison 2, Vostok	159
4.13	Profils des reconstructions des températures pour les carottes de Dôme C et Vostok	161
4.14	Schéma de l'effet de la température et de l'accumulation sur le $\delta^{15}N$	162
4.15	Comparaison des teneurs simulées en $\delta^{15}N$ en fonction de la température pour les deux sites étudiés	163

4.16	Comparaison reconstructions des températures, isotopes de l'air et simulations des isotopes de l'air	165
4.17	Comparaison accumulation/isotopes de l'air pour T2 et T3 à Dôme C et Vostok	167
4.18	Comparaison des teneurs simulées en $\delta^{15}N$ en fonction de l'accumulation pour les deux sites étudiés	168
4.19	Comparaison reconstructions des taux d'accumulation, isotopes de l'air et simulations des isotopes de l'air	170
4.20	Profils des concentrations en calcium pour les sites de Dôme C et Vostok	172
4.21	Comparaison isotopes de l'eau, isotopes de l'air et concentrations en calcium	174
4.22	Comparaison isotopes de l'eau, isotopes de l'air, concentrations en calcium et simulations des isotopes de l'air	175
4.23	Diagramme récapitulatif de l'effet des différents signaux sur le $\delta^{15}N$	178
4.24	Carte des localisations des carottes sédimentaires étudiées	180
4.25	Comparaison multi proxies Terminaisons 2 et 3	183
4.26	Comparaison multi proxies Terminaison 3	185
4.27	Schéma explicatif de l'évènement précédant la T3, phase A	186
4.28	Schéma explicatif de l'évènement occurant pendant la T3, phase B	188
4.29	Profils de δD , $\delta^{15}N$ mesuré et simulé et IRD pour les derniers 800ka pour la carotte de Dôme C	189
4.30	Isotopes de l'air/isotopes de l'eau pendant AIM 8 et 12 à Talos Dôme	190
4.31	Isotopes de l'air/isotopes de l'eau pendant AIM à Berkner Island et Dôme C	192
5.1	Extraits des lettres reçues par les classes qui me suivaient pendant ma mission à DDU	202
5.2	Photos prises lors de ma mission à DDU	204

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif des mesures effectuées pendant mon doctorat	59
3.1	Valeurs des standards utilisés pour le PICARRO	115
3.2	Tableau récapitulatif des valeurs moyennes et amplitudes des températures, de l'humidité, du $\delta^{18}O$ et du d-excess pour les différentes campagnes de mesures .	127
4.1	Caractéristiques de Dôme C et Vostok	141
4.2	Points de calage stratigraphiques entre Dôme C et Vostok	144
4.3	Tableau récapitulatif des caractéristiques des isotopes de l'air mesurés Dôme C et Vostok	148
4.4	Comparaison des amplitudes des Terminaisons 2 et 3 entre Dôme C et Vostok .	151
4.5	Tableau récapitulatif des débuts et fins des T2 et T3 pour Dôme C et Vostok . .	156
4.6	Amplitudes des températures pour les T2 et T3 entre Dôme C et Vostok	160
4.7	Amplitudes des taux d'accumulation pour les T2 et T3 entre Dôme C et Vostok	167
4.8	Tableau récapitulatif des variations de l'amplitude de $\delta^{15}N$ dues au changement d'accumulation pour les T2 et T3 entre Dôme C et Vostok	169
4.9	Tableau récapitulatif des variations d'amplitude et des valeurs moyennes entre les mesures et les simulations de $\delta^{15}N$ pour les AIM étudiés entre Talos Dôme, Berkner Island et Dôme C	191

Bibliographie

- Abram, N. J., Wolff, E. W., and Curran, M. A. (2013). A review of sea ice proxy information from polar ice cores. *Quaternary Science Reviews*, 79 :168–183.
- Albrecht, B. A. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245(4923) :1227–1231.
- Alley, R. B. (1987). Firn densification by grain-boundary sliding : A first model. *Le Journal de Physique Colloques*, 48(C1) :C1–249–C1–256.
- Amory, C., Trouvilliez, A., Gallée, H., Favier, V., Naaim-Bouvet, F., Genthon, C., Agosta, C., Piard, L., and Bellot, H. (2015). Comparison between observed and simulated aeolian snow mass fluxes in adélie land, east antarctica. *The Cryosphere Discussions*, (9) :1373–1383.
- Andersen, K. K., Ditlevsen, P. D., Rasmussen, S. O., Clausen, H. B., Vinther, B. M., Johnsen, S. J., and Steffensen, J. P. (2006). Retrieving a common accumulation record from greenland ice cores for the past 1800 years. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D15).
- Arnaud, L., Barnola, J. M., and Duval, P. (2000). Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets. In *Physics of ice core records*, pages 285–305. Hokkaido University Press.
- Arthern, R. J., Vaughan, D. G., Rankin, A. M., Mulvaney, R., and Thomas, E. R. (2010). In situ measurements of Antarctic snow compaction compared with predictions of models. *Journal of Geophysical Research : Earth Surface*, 115(3) :1–12.
- Arzt, E. (1982). The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical polders. *Acta Metallurgica*, 30(10) :1883–1890.

- Asmi, E., Freney, E., Hervo, M., Picard, D., Rose, C., Colomb, A., and Sellegri, K. (2012). Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-dôme high altitude site in France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(23) :11589–11607.
- Baertschi, P. (1976). Absolute $\delta^{18}O$ content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(3) :341–344.
- Barnola, J. M., Pimienta, P., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. S. (1991). CO₂ climate relationship as deduced from the Vostok ice core : a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating. 43(2) :83–90.
- Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toy ? ? Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P., Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M. F., Raynaud, D., Vinther, B., Svensson, A., Rasmussen, S. O., Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J., and Wolff, E. (2013). An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012) : 120-800 ka. *Climate of the Past*, 9(4) :1715–1731.
- Bender, M., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.-M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., and Parrenin, F. (2006). Gas age–ice age differences and the chronology of the Vostok ice core, 0–100 ka. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D21).
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M.-L., Orchard, J., et al. (1994). Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years. *Nature*, 372(6507) :663.
- Bereiter, B., Eggleston, S., Schmitt, J., Nehrbass-Ahles, C., Stocker, T. F., Fischer, H., Kipfstuhl, S., and Chappellaz, J. (2015). Revision of the EPICA Dome C CO₂ record from 800 to 600 kyr before present. *Geophysical Research Letters*, 42(2) :542–549.
- Berg, P., Moseley, C., and Haerter, J. O. (2013). Strong increase in convective precipitation in response to higher temperatures. *Nature Geoscience*, 6(3) :181.
- Bernache-Assollant, D. (2005). Frittage : aspects physico-chimiques Partie 2 : frittage en phase liquide.

- Blackford, J. R. (2007). Sintering and microstructure of ice : a review. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(21) :R355–R385.
- Blunier, T. and Brook, E. J. (2001). Timing of millennial-scale climate change in antarctica and greenland during the last glacial period. *Science*, 291(5501) :109–112.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dallenbach, A., et al. (1998). Asynchrony of antarctic and greenland climate change during the last glacial period. *Nature*, 394(6695) :739.
- Bonne, J.-l., Steen-larsen, H. C., Risi, C., Werner, M., Sodemann, H., Lacour, J.-l., Fettweis, X., Cesana, G., Delmotte, M., Cattani, O., Vallelonga, P., Kjær, H. A., Clerbaux, C., Sveinbjörnsdóttir, Á. E., and Masson-delmotte, V. (2015). The summer 2012 Greenland heat wave : In situ and remote sensing observations of water vapor isotopic composition during an atmospheric river event. pages 2970–2989.
- Boutron, C. and Lorius, C. (1979). Trace metals in antarctic snows since 1914. *Nature*, 277(5697) :551–554.
- Bréant, C., Martinerie, P., Orsi, A., Laurent, A., and Landais, A. (2017). Modelling firn thickness evolution during the last deglaciation : constraints on sensitivity to temperature and impurities. *Climate of the Past*, 13(7) :833.
- Broecker, W. S. (1998). Paleocean circulation during the last deglaciation : a bipolar seesaw ? *Paleoceanography*, 13(2) :119–121.
- Buizert, C. and Severinghaus, J. P. (2016). Dispersion in deep polar firn driven by synoptic-scale surface pressure variability. *The Cryosphere*, 10(5) :2099.
- C., L., Leuenberger, M., Schwander, J., and Johnsen, S. (1999). 16 degrees C rapid temperature variation in Central Greenland 70,000 years ago. *Science*, 286(29 October, 1999) :934–937.
- Caillon, N., Severinghaus, J., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Jouzel, J., and Parrenin, F. (2001). Estimation of temperature change and of gas age-ice age difference, 108 kyr bp, at vostok, antarctica. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D23) :31893–31901.

- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J., and Lipenkov, V. Y. (2003). Timing of Atmospheric CO₂ and Antarctic Temperature Changes Across Termination III. *Science*, 299(5613) :1728–1731.
- Capron, E. (2010). *L'air piégé dans les glaces polaires : Contraintes chronologiques et caractérisation de la variabilité climatique rapide*. PhD thesis.
- Capron, E., Landais, A., Buiron, D., Cauquoin, A., Chappellaz, J., Debret, M., Jouzel, J., Leuenberger, M., Martinerie, P., Masson-Delmotte, V., Mulvaney, R., Parrenin, F., and Prié, F. (2013). Glacial-interglacial dynamics of Antarctic firn columns : Comparison between simulations and ice core air- $\delta^{15}\text{N}$ measurements. *Climate of the Past*, 9(3) :983–999.
- Casado, M. (2016). *Water stable isotopic composition on the East Antarctic Plateau : measurements at low temperature of the vapour composition , utilisation as an atmospheric tracer and implication for paleoclimate studies*. PhD thesis.
- Casado, M., Landais, A., Masson-delmotte, V., Genthon, C., Kerstel, E., Kassi, S., Arnaud, L., Picard, G., Prie, F., Cattani, O., Vignon, E., and Cermak, P. (2016). Continuous measurements of isotopic composition of water vapour on the East Antarctic Plateau. pages 8521–8538.
- Cauquoin, A., Landais, A., Raisbeck, G. M., Jouzel, J., Bazin, L., Kageyama, M., Peterschmitt, J., and Werner, M. (2015). Comparing past accumulation rate reconstructions in East Antarctic ice cores using ^{10}Be , water isotopes and CMIP5-PMIP3 models. pages 355–367.
- Charlson, R. J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C., and Warren, S. (1991). Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus A*, 43(4) :152–163.
- Cheng, H., Edwards, R. L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., Kelly, M., Kathayat, G., Wang, X., Li, X., Kong, X., Wang, Y., Ning, Y., and Zhang, H. (2016). 640 , 000 years and ice age terminations. *Nature*, 534(7609) :640–646.
- Chiang, J. C. H. (2003). Sensitivity of the Atlantic Intertropical Convergence Zone to Last Glacial Maximum boundary conditions. 18(4) :1–18.

- Ciais, P. and Jouzel, J. (1994). Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Isotopic model, including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 99(D8) :16793–16803.
- Colbeck, S. C. (1997). A Review of Sintering in Seasonal Snow. Technical report, COLD REGIONS RESEARCH AND ENGINEERING LAB HANOVER NH.
- community members, E. (2006). One-to-one coupling of glacial climate variability in greenland and antarctica. *Nature*, 444(7116) :195.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465) :1702–1703.
- Craig, H., Horibe, Y., and Sowers, T. (1988). Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps. *Science*, 242(4886) :1675–1678.
- Crosta, X., Sturm, A., Armand, L., and Pichon, J.-J. (2004). Late quaternary sea ice history in the indian sector of the southern ocean as recorded by diatom assemblages. *Marine Micro-paleontology*, 50(3) :209–223.
- Crowley, T. (1992). North atlantic deep waters cools the southern hemisphere. *Paleoceanography*, 7 :489–497.
- Cuffey, K. M. and Vimeux, F. (2001). Covariation of carbon dioxide and temperature from the vostok ice core after deuterium-excess correction. *Nature*, 412(6846) :523.
- Cummings, E., Johnson, J., and Brinkerhoff, D. (2013). Development of a finite element firn densification model for converting volume changes to mass changes. *arXiv preprint arXiv :1308.6616*.
- Curran, M. A., van Ommen, T. D., Morgan, V. I., Phillips, K. L., and Palmer, A. S. (2003). Ice core evidence for antarctic sea ice decline since the 1950s. *Science*, 302(5648) :1203–1206.
- Dansgaard, W. (1953). The abundance of o18 in atmospheric water and water vapour. *Tellus*, 5(4) :461–469.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4) :436–468.

- Delmas, R. J. (1992). Environmental information from ice cores. *Reviews of Geophysics*, 30(1) :1–21.
- Dreyfus, G. B., Jouzel, J., Bender, M. L., and Leuenberger, M. (2010). Firn processes and $\delta^{15}\text{N}$: potential for a gas-phase climate proxy. 29 :28–42.
- Durand, G., Weiss, J., Lipenkov, V., Barnola, J. M., Krinner, G., Parrenin, F., Delmonte, B., Ritz, C., Duval, P., and Ro, R. (2006). Effect of impurities on grain growth in cold ice sheets. 111 :1–18.
- Freitag, J., Kipfstuhl, S., Laepple, T., and Wilhelms, F. (2013). Impurity-controlled densification : A new model for stratified polar firn. *Journal of Glaciology*, 59(218) :1163–1169.
- Fujita, S., Goto-Azuma, K., Hirabayashi, M., Hori, A., Iizuka, Y., Motizuki, Y., Motoyama, H., and Takahashi, K. (2016). Densification of layered firn in the ice sheet at Dome Fuji, Antarctica. *Journal of Glaciology*, pages 1–21.
- Fujita, S., Hirabayashi, M., Goto-Azuma, K., Dallmayr, R., Satow, K., Zheng, J., and Dahl-Jensen, D. (2014). Densification of layered firn of the ice sheet at NEEM, Greenland. *Journal of Glaciology*, 60(223) :905–921.
- Gautier, E. (2015). *Empreinte isotopique et histoire du volcanisme stratosphérique des 2600 dernières années , enregistrées à Dôme C , Antarctique*. PhD thesis.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., and Ritz, C. (2003). Modeling the densification of polar firn including heat diffusion : Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for antarctica and greenland sites. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D24).
- Grachev, A. M. and Severinghaus, J. P. (2003). $\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ Determining the Thermal Diffusion Factor for of Abrupt Climate Change in Air To Aid Paleoreconstruction. pages 4636–4642.
- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Kindler, P., Orsi, A., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Buchardt, S., Capron, E., Leuenberger, M., et al. (2012). Spatial gradient of temperature, accumulation and $\delta^{18}\text{O}$ -ice in greenland over a series of dansgaard-oeschger events. *Climate of the Past*, 8 :5209–5261.

- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Kindler, P., Orsi, A., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Buchardt, S. L., Capron, E., Leuenberger, M., Martinerie, P., Prié, F., and Vinther, B. M. (2013). Spatial gradients of temperature, accumulation and $\delta^{18}\text{O}$ - ice in Greenland over a series of Dansgaard-Oeschger events. *Climate of the Past*, 9(3) :1029–1051.
- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Stowasser, C., Blunier, T., Eynaud, F., and Falourd, S. (2014). Evidence for a three-phase sequence during Heinrich Stadial 4 using a multiproxy approach based on Greenland ice core records. pages 2115–2133.
- Hagemann, R., Nief, G., and Roth, E. (1970). Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. absolute d/h ratio for snow. *Tellus*, 22(6) :712–715.
- Herron, M. M. and Langway, C. C. (1980). Firn Densification : An Empirical Model. *Journal of Glaciology*, 25(93) :373–385.
- Hondoh, T., Shoji, H., Watanabe, O., Tsyganova, E. A., Salamatin, A. N., and Lipenkov, V. Y. (2004). Average time scale for dome fuji ice core, east antarctica. *Polar meteorology and glaciology*, 18 :1–18.
- Hörhold, M. W., Laepple, T., Freitag, J., Bigler, M., Fischer, H., and Kipfstuhl, S. (2012). On the impact of impurities on the densification of polar firn. *Earth and Planetary Science Letters*, 325-326 :93–99.
- Huybers, P. (2006). Early pleistocene glacial cycles and the integrated summer insolation forcing. *Science*, 313(5786) :508–511.
- Imbrie, J. and Imbrie, J. Z. (1980). Modeling the climatic response to orbital variations. *Science*, 207(4434) :943–953.
- Jourdain, B. (2001). *Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du soufre aux hautes latitudes sud (station Dumont d'Urville)*. PhD thesis, Université Joseph Fourier (Grenoble).
- Jourdain, B. and Legrand, M. (2002). Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and hcl and hno3 levels in the dumont d'urville (coastal antarctica) atmosphere :

- Implications for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107(D22).
- Jouzel, J. (2003). Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores. *Journal of Geophysical Research*, 108(D12) :4361.
- Jouzel, J. (2007). Orbital and Millennial Antarctic. 793.
- Jouzel, J. and Merlivat, L. (1984). Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 89(D7) :11749–11757.
- Jouzel, J., Waelbroeck, C., Malaize, B., Bender, M., Petit, J. R., Stievenard, M., Barkov, N. I., Barnola, J. M., King, T., Kotlyakov, V. M., Lipenkov, V., Lorius, C., Raynaud, D., Ritz, C., and Sowers, T. (1996). Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. pages 513–521.
- Komppula, M., Lihavainen, H., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., and Viisanen, Y. (2005). Measurements of cloud droplet activation of aerosol particles at a clean subarctic background site. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D6).
- Kurita, N., Hirasawa, N., Koga, S., Matsushita, J., Steen-larsen, H. C., Masson-delmotte, V., and Fujiyoshi, Y. (2016). Identification of Air Masses Responsible for Warm Events on the East Antarctic Coast. 12 :307–313.
- Lambert, F., Bigler, M., Steffensen, J. P., Hutterli, M., and Fischer, H. (2012). Centennial mineral dust variability in high-resolution ice core data from Dome C, Antarctica. *Climate of the Past*, 8(2) :609–623.
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J. R., Bigler, M., Kaufmann, P. R., Hutterli, M. a., Stocker, T. F., Ruth, U., Steffensen, J. P., and Maggi, V. (2008). Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, 452(7187) :616–619.
- Landais, A., Barnola, J., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Chappellaz, J., Caillon, N., Huber, C., Leuenberger, M., and Johnsen, S. J. (2004). A continuous record of temperature evolution

- over a sequence of dansgaard-oeschger events during marine isotopic stage 4 (76 to 62 kyr bp). *Geophysical Research Letters*, 31(22).
- Landais, A., Barnola, J. M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D., and Morgan, V. (2006). Firn-air d15N in modern polar sites and glacial-interglacial ice : A model-data mismatch during glacial periods in Antarctica? *Quaternary Science Reviews*, 25(1-2) :49–62.
- Landais, A., Chappellaz, J., Delmotte, M., Jouzel, J., Blunier, T., Bourg, C., Caillon, N., Cherrier, S., Malaizé, B., Masson-Delmotte, V., et al. (2003). A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in greenland based on new gas measurements in the greenland ice core project (grip) ice core. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D18).
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Roche, D., Prié, F., Caillon, N., Chappellaz, J., Leuenberger, M., et al. (2013). Two-phase change in co2, antarctic temperature and global climate during termination ii. *Nature geoscience*, 6(12) :1062–1065.
- Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Pol, K., Loutre, M. F., Raynaud, D., Lipenkov, V. Y., and Arnaud, L. (2012). of the Past Towards orbital dating of the EPICA Dome C ice core using $\delta O 2 / N 2$. pages 191–203.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Selmo, E., Roche, D. M., Jouzel, J., Lambert, F., Guillevic, M., Bazin, L., Arzel, O., Vinther, B., Gkinis, V., and Popp, T. (2015). A review of the bipolar see-saw from synchronized and high resolution ice core water stable isotope records from Greenland and East Antarctica. *Quaternary Science Reviews*, 114 :18e32.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, a. C. M., and Levrard, B. (2004). A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth . *Astronomy and Astrophysics*, 428(1) :261–285.
- Legrand, M. (1985). *Chimie des neiges et glaces antarctiques : un reflet de l'environnement*. PhD thesis, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

- Legrand, M., Yang, X., Preunkert, S., and Theys, N. (2016). Year-round records of sea salt, gaseous, and particulate inorganic bromine in the atmospheric boundary layer at coastal (dumont d'urville) and central (concordia) east antarctic sites. *Journal of geophysical research : atmospheres*, 121(2) :997–1023.
- Lemieux-Dudon, B., Blayo, E., Petit, J.-R., Waelbroeck, C., Svensson, A., Ritz, C., Barnola, J.-M., Narcisi, B. M., and Parrenin, F. (2010). Consistent dating for antarctic and greenland ice cores. *Quaternary Science Reviews*, 29(1) :8–20.
- Leuenberger, M. C., Lang, C., and Schwander, J. (1999). Delta 15n measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences : A case study for the 8200 bp event on grip ice. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 104(D18) :22163–22170.
- Li, J. and Zwally, H. J. (2004). Modeling the density variation in the shallow firn layer. *Annals of Glaciology*, 38 :309–313.
- Ligtenberg, S. R. M., Helsen, M. M., and Van Den Broeke, M. R. (2011). An improved semi-empirical model for the densification of Antarctic firn. *Cryosphere*, 5(4) :809–819.
- Lisiecki, L. E. and Raymo, M. E. (2005). A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}O$ records. *Paleoceanography*, 20(1) :1–17.
- Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N., Korotkevich, Y. S., and Kotlyakov, V. (1985). A 150,000-year climatic record from antarctic ice. *Nature*, 316(6029) :591–596.
- Lorius, C., Merlivat, L., and Hagemann, R. (1969). Variation in the mean deuterium content of precipitations in antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 74(28) :7027–7031.
- Lorius, C., Merlivat, L., Jouzel, J., and Pourchet, M. (1979). A 30,000-yr isotope climatic record from antarctic ice. *Nature*, 280(5724) :644–648.
- Loulergue, L. (2007). Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle : une application aux forages du projet EPICA.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J. M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., and Chappellaz, J. (2007). New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0-50 kyr. *Climate Of The Past*, 3(3) :527–540.

- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., and Chappellaz, J. (2008). Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years. *Nature*, 453(7193) :383–386.
- Lundin, J. M. D., Stevens, C. M. A. X., Arthern, R., Buizert, C., Orsi, A., Ligtenberg, S. R. M., Simonsen, S. B., Cummings, E., Essery, R., Leahy, W., Harris, P., Helsen, M. M., and Waddington, E. D. (2017). Firn Model Intercomparison Experiment (FirnMICE).
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., et al. (2008). High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. *Nature*, 453(7193) :379.
- Maeno, N. and Ebinuma, T. (1983). Pressure Sintering of Ice and Its Implication to the Densification of Snow at Polar Glaciers and Ice Sheets. *Journal Physical Chemistry*, 169(7) :4103–4110.
- Majoube, M. (1971). Fractionnement en oxygene 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie Physique*, 68 :1423–1436.
- Mani, F. (2010). *Measurements of $\delta^{15}N$ of nitrogen gas and composition of trace gases in air from firn and ice cores Francis Sundresh Mani*. PhD thesis.
- Martinerie, P., Lipenkov, V. Y., Raynaud, D., Chappellaz, J., Barkov, N. I., and Lorius, C. (1994). Air content paleo record in the Vostok ice core (Antarctica) : A mixed record of climatic and glaciological parameters. *Journal of Geophysical Research*, 99(D5) :10565.
- McManus, J. F. (1999). A 0.5-Million-Year Record of Millennial-Scale Climate Variability in the North Atlantic. *Science*, 283(5404) :971–975.
- Milankovitch, M. (1941). Canon of insolation of the earth and its application to the problem of the ice ages. *Royal Serbian Academy Press, Cemian*, pages 1–626.
- Mortyn, P. G., Charles, C. D., Ninnemann, U. S., Ludwig, K., and Hodell, D. A. (2003). Deep sea sedimentary analogs for the vostok ice core. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(8).

- Ninnemann, U. S., Charles, C. D., and Hodell, D. A. (1999). Origin of global millennial scale climate events : Constraints from the southern ocean deep sea sedimentary record. *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, pages 99–112.
- Orsi, A. J., Cornuelle, B. D., and Severinghaus, J. P. (2014). Magnitude and temporal evolution of dansgaard–oeschger event 8 abrupt temperature change inferred from nitrogen and argon isotopes in gisp2 ice using a new least-squares inversion. *Earth and Planetary Science Letters*, 395 :81–90.
- Orsi, A. J., Kawamura, K., Fegyveresi, J. M., Headly, M. A., Alley, R. B., and Severinghaus, J. P. (2015). Differentiating bubble-free layers from melt layers in ice cores using noble gases. *Journal of Glaciology*, 61(227) :585–594.
- Paillard, D. (1998). The timing of pleistocene glaciations from a simple multiple-state climate model. *Nature*, 391(6665) :378.
- Paillard, D. (2015). Quaternary glaciations : from observations to theories. *Quaternary Science Reviews*, 107 :11–24.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., et al. (2007a). The edc3 chronology for the epica dome c ice core. *Climate of the Past*, 3(3) :485–497.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, O., and Yoshida, N. (2007b). 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica. *Climate of the Past*, 3(2) :243–259.
- Parrenin, F., Petit, J.-R., Masson-Delmotte, V., Wolff, E., Basile-Doelsch, I., Jouzel, J., Lipenkov, V., Rasmussen, S. O., Schwander, J., Severi, M., et al. (2012). Volcanic synchronisation between the epica dome c and vostok ice cores (antarctica) 0–145 kyr bp. *Climate of the Past*, 8(3) :1031–1045.
- Paterson, W. S. B. (1969). *The physics of glaciers*.

- Petit, J.-R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., et al. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the vostok ice core, antarctica. *Nature*, 399(6735) :429–436.
- Preunkert, S., Legrand, M., Jourdain, B., Moulin, C., Belviso, S., Kasamatsu, N., Fukuchi, M., and Hirawake, T. (2007). Interannual variability of dimethylsulfide in air and seawater and its atmospheric oxidation by-products (methanesulfonate and sulfate) at dumont d’urville, coastal antarctica (1999–2003). *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 112(D6).
- Raisbeck, G., Yiou, F., Fruneau, M., Loiseaux, J., Lieuvin, M., Ravel, J., and Lorius, C. (1981). Cosmogenic ^{10}Be concentrations in antarctic ice during the past 30,000 years. *Nature*, 292(5826) :825–826.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl-Jensen, D., et al. (2006). A new greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D6).
- Ritter, F., Christian Steen-Larsen, H., Werner, M., Masson-Delmotte, V., Orsi, A., Behrens, M., Birnbaum, G., Freitag, J., Risi, C., and Kipfstuhl, S. (2016). Isotopic exchange on the diurnal scale between near-surface snow and lower atmospheric water vapor at Kohnen station, East Antarctica. *Cryosphere*, 10(4) :1647–1663.
- Ritz, C. (1989). Interpretation of the temperature profile measured at vostok, east antarctica. *Annals of glaciology*, 12(1) :138–144.
- Ritz, C. (1992). *Un modele thermo-mecanique d’evolution pour le bassin glaciaire Antarctique Vostok-Glacier Byrd : Sensibilite aux valeurs des parametres mal connus*. PhD thesis.
- Rose, C. (2014). *Nucléation et formation de nouvelles particules à haute altitude*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Rothlisberger, R., Mudelsee, M., Bigler, M., de Angelis, M., Fischer, H., Hansson, M., Lambert, F., Masson-Delmotte, V., Sime, L., Udasti, R., and Wolff, E. (2008). The Southern Hemisphere at glacial terminations : insights from the Dome C ice core. *Climate of the Past*, 4 :345–356.

- Sala, M., Delmonte, B., Frezzotti, M., Proposito, M., Scarchilli, C., Maggi, V., Artioli, G., Dapiaggi, M., Marino, F., Ricci, P., et al. (2008). Evidence of calcium carbonates in coastal (talos dome and ross sea area) east antarctica snow and firn : environmental and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1) :43–52.
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barnola, J. M., Hori, A., Duval, P., and Hondoh, T. (2009). Snow/firn densification in polar ice sheets. *Low Temperature Science*, 68(Supplement) :195–222.
- Salamatin, A. N., Tsyganova, E. A., Lipenkov, V. Y., and Petit, J. R. (2004). Vostok (antarctica) ice-core time-scale from datings of different origins. *Annals of Glaciology*, 39(1) :283–292.
- Schulz, K. G. and Zeebe, R. E. (2006). Pleistocene glacial terminations triggered by synchronous changes in southern and northern hemisphere insolation : The insolation canon hypothesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3) :326–336.
- Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrié, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D., and Stauffer, B. (1993). The age of the air in the firn and the ice at summit, greenland. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 98(D2) :2831–2838.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J. M., Blunier, T., Fuchs, a., and Malaizé, B. (1997). Age scale of the air in the summit ice : Implication for glacial-interglacial temperature change. *Journal of Geophysical Research*, 102(D16) :19483–19493.
- Severinghaus, J. P., Albert, M. R., Courville, Z. R., Fahnestock, M. A., Kawamura, K., Montzka, S. A., Mühle, J., Scambos, T. A., Shields, E., Shuman, C. A., et al. (2010). Deep air convection in the firn at a zero-accumulation site, central antarctica. *Earth and Planetary science letters*, 293(3) :359–367.
- Severinghaus, J. P. and Brook, E. J. (1999). Abrupt Climate Change at the End of the Last Glacial Period Inferred from Trapped Air in Polar Ice. *Science*, 286(October) :930–933.
- Severinghaus, J. P., Grachev, A., Luz, B., and Caillon, N. (2003). A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with applications to past firn thickness and abrupt climate change in greenland and at siple dome, antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3) :325–343.

- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B., and Bender, M. L. (1998). Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Journal of Geophysical Research*, 103(January) :141–146.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Layman, L., Maselli, O., McGwire, K., Pasteris, D., Dahl-Jensen, D., Steffensen, J. P., Vinther, B., Edwards, R., et al. (2013). A new bipolar ice core record of volcanism from wais divide and neem and implications for climate forcing of the last 2000 years. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(3) :1151–1169.
- Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J., Welten, K., Plunkett, G., Ludlow, F., Büntgen, U., Caffee, M., Chellman, N., Dahl-Jensen, D., et al. (2015). Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years. *Nature*, 523(7562) :543–549.
- Simonsen, S. B., Stenseng, L., Aðalgeirsdóttir, G., Fausto, R. S., Hvidberg, C. S., and Lucas-Pichery, P. (2013). Assessing a multilayered dynamic firn-compaction model for greenland with asiras radar measurements. *Journal of Glaciology*, 59(215) :545–558.
- Sinclair, K. E., Bertler, N. A., Bowen, M. M., and Arrigo, K. R. (2014). Twentieth century sea-ice trends in the ross sea from a high-resolution, coastal ice-core record. *Geophysical Research Letters*, 41(10) :3510–3516.
- Sowers, T. and Bender, M. (1992). $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 in Air Trapped in Polar ice ' a Tracer of Gas Transport in the Firn and a Possible Constraint on Ice Age-Gas Age Differences. *Journal of Geophysical Research*, 97(D14) :15,683–15,697.
- Sowers, T., Bender, M., and Raynaud, D. (1989). Elemental and isotopic composition of occluded O_2 and N_2 in polar ice. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 94(D4) :5137–5150.
- Spratt, R. M. and Lisiecki, L. E. (2016). A late pleistocene sea level stack. *Climate of the Past*, 12(4) :1079.
- Steen-Larsen, H. C., Johnsen, S. J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., Balslev-Clausen, D., Blunier, T., Dahl-Jensen, D., Ellehøj, M., et al. (2013). Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the greenland ice sheet. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9) :4815–4828.

- Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Hirabayashi, M., Winkler, R., Satow, K., Prié, F., Bayou, N., Brun, E., Cuffey, K. M., Dahl-Jensen, D., Dumont, M., Guillevic, M., Kipfstuhl, S., Landais, A., Popp, T., Risi, C., Steffen, K., Stenni, B., and Sveinbjörnsdóttir, A. E. (2014). What controls the isotopic composition of Greenland surface snow? *Climate of the Past*, 10(1) :377–392.
- Stenni, B., Buiron, D., Frezzotti, M., Albani, S., Barbante, C., Bard, E., Barnola, J. M., Bonazza, M., Capron, E., Castellano, E., Chappellaz, J., Falourd, S., Genoni, L., Iacumin, P., Jouzel, J., Kipfstuhl, S., Landais, A., Maggi, V., Mazzola, C., Minster, B., Mulvaney, R., Narcisi, B., Oerter, H., Parrenin, F., Petit, J. R., Ritz, C., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Severi, M., Stocker, T. F., and Udisti, R. (2011). Unified Antarctic and Greenland climate seesaw during the last deglaciation.
- Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Jouzel, J., Longinelli, A., Monnin, E., Röthlisberger, R., and Selmo, E. (2001). An oceanic cold reversal during the last deglaciation. *Science*, 293(5537) :2074–2077.
- Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Selmo, E., Oerter, H., Meyer, H., Röthlisberger, R., Jouzel, J., Cattani, O., Falourd, S., Fischer, H., et al. (2010). The deuterium excess records of epica dome c and dronning maud land ice cores (east antarctica). *Quaternary Science Reviews*, 29(1) :146–159.
- Stocker, T. F. (1998). The seesaw effect. *Science*, 282(5386) :61–62.
- Stocker, T. F. and Johnsen, S. J. (2003). A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography*, 18(4).
- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S. O., et al. (2008). A 60 000 year greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past*, 4(1) :47–57.
- Twomey, S. (1977). The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of the atmospheric sciences*, 34(7) :1149–1152.
- Vázquez Riveiros, N., Govin, A., Waelbroeck, C., Mackensen, A., Michel, E., Moreira, S., Bouinot, T., Caillon, N., Orgun, A., and Brandon, M. (2016). Mg/ca thermometry in planktic

- foraminifera : Improving paleotemperature estimations for *g. bulloides* and *n. pachyderma* left. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(4) :1249–1264.
- Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Martinerie, P., Blayo, E., Blunier, T., Capron, E., Chappellaz, J., Rasmussen, S. O., Severi, M., Svensson, A., Vinther, B., and Wolff, E. W. (2013). The Antarctic ice core chronology (AICC2012) : An optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years. *Climate of the Past*, 9(4) :1733–1748.
- Vimeux, F. (1999). *Variations de l'excès en deutérium en Antarctique au cours des 400 000 dernières années : implications climatiques*. PhD thesis.
- Vimeux, F., Cuffey, K. M., and Jouzel, J. (2002). New insights into southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(3-4) :829–843.
- Vinther, B. M., Clausen, H. B., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Buchardt, S. L., Dahl-Jensen, D., Seierstad, I. K., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., et al. (2006). A synchronized dating of three greenland ice cores throughout the holocene. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D13).
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J. C., McManus, J. F., Lambeck, K., Balbon, E., and Labracherie, M. (2002). Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3) :295–305.
- Wagner, W. and Pruß, A. (2002). The iapws formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of physical and chemical reference data*, 31(2) :387–535.
- Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S., Parrenin, F., et al. (2003). Homogeneous climate variability across east antarctica over the past three glacial cycles. *Nature*, 422(6931) :509.
- Werner, M. (2016). Linking water isotopes and past climate changes using echam5/mpi-om.
- Whitby, K. and Cantrell, B. (1976). Atmospheric aerosols- characteristics and measurement. In *International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, Nev*, page 1.

- Wilkinson, D. S. and Ashby, M. F. (1975). Pressure sintering by power law creep. *Acta Metallurgica*, 23(11) :1277–1285.
- Wolff, E. W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., De Angelis, M., Boutron, C. F., et al. (2006). Southern ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, 440(7083) :491.
- Zwally, H. J. and Li, J. (2002). Seasonal and interannual variations of firn densification and ice-sheet surface elevation at the Greenland summit. *Journal of Glaciology*, 48(161) :199–207.

Titre : Variabilité régionale de la densification de la neige polaire lors des grandes transitions climatiques

Mots clés : Densification – isotopes – Terminaison – Antarctique

Résumé : Le déphasage entre augmentation de température et augmentation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère lors des grandes transitions climatiques passées est estimé grâce aux mesures effectuées dans les carottes de glace polaires. Ce déphasage est encore mal contraint et, pour résoudre ce problème, il est nécessaire de mieux comprendre le processus mécanique de transformation de la neige en glace. En l'absence de fusion ce processus dépend essentiellement de la température et du taux d'accumulation. Un modèle thermo-mécanique de densification de la neige a été conçu et développé au LGGE. Des mesures d'isotopes des gaz inertes ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{40}\text{Ar}$) dans l'air piégé dans les carottes de glace polaire permettent d'obtenir des informations sur les variations passées de la profondeur du névé. Les larges divergences observées en Antarctique entre les sorties de modèle et ces mesures génèrent une grande incertitude sur les

reconstructions climatiques passées. Dans le cadre de cette thèse, nous avons pris en compte la dépendance à la température des énergies d'activation et des impuretés chimiques sur la vitesse de densification. Cela a permis de concilier les données et le modèle. Nous avons également présenté de nouvelles mesures à haute résolution de $\delta^{15}\text{N}$ pour les Terminaisons 2 (129-138 ka) et 3 (243-251 ka) des carottes antarctiques de Dôme C et Vostok. Nous avons montré que les différentes évolutions de $\delta^{15}\text{N}$ entre les différents sites et déglaciations s'expliquaient largement par les différences de taux d'accumulation qui contrôlent la profondeur de transition neige - glace. Nous avons aussi montré que l'utilisation des isotopes de l'air était un complément important à l'utilisation des isotopes de l'eau pour contraindre la dynamique climatique locale en Antarctique de l'Est lors des déglaciations.

Title : Regional variability of polar snow densification during large climatic transitions

Keywords : Densification – isotopes – Termination - Antarctica

Abstract : The phasing between increases in temperature and greenhouse gas concentrations during large climatic variations in the past is classically estimated using analyses in polar ice cores. This phasing is still insufficiently constrained and solving this problem requires a better understanding of the mechanical process of snow to ice. In the absence of melting, the transformation of snow into ice depends essentially to temperature and accumulation rate. A thermo-mechanical model of snow densification has been developed at LGGE. Measurements of isotopes of inert gases ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{40}\text{Ar}$) in the air trapped in ice cores provide direct informations about past variations of firn depth. Large differences between firn densification model outputs and gas isotopic data are obtained in Antarctica, and imply a

large uncertainty on past climatic reconstructions. As part of this thesis work, we took into account the temperature dependence of activation energies and impurities on the firn densification speed. It allowed to reconcile the model results with available data. We also analyze new high resolution measurements of $\delta^{40}\text{Ar}$ over Terminations 2 (129-138 ka) and 3 (243-251 ka) on the Dome C and Vostok ice cores. We have shown that the different evolutions of $\delta^{15}\text{N}$ between different sites and different deglaciations are largely explained by differences in accumulation rates that control the snow/ice transition depth. We also showed that the use of air isotopes was an important complement to the use of water isotopes to constrain local climatic dynamics in eastern Antarctica during deglaciations.

