



HAL
open science

Etude des variations du cycle du carbone au cours de l'Holocène à partir de l'analyse couplée CO₂-CH₄ piégés dans les glaces polaires

Blandine Bellier

► **To cite this version:**

Blandine Bellier. Etude des variations du cycle du carbone au cours de l'Holocène à partir de l'analyse couplée CO₂-CH₄ piégés dans les glaces polaires. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00767840

HAL Id: tel-00767840

<https://theses.hal.science/tel-00767840>

Submitted on 20 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT



Associé à l'Université JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1



ETUDE DES VARIATIONS DU CYCLE DU CARBONE AU COURS DE
L'HOLOCENE A PARTIR DE L'ANALYSE COUPLEE CO₂-CH₄ PIEGES
DANS LES GLACES POLAIRES

Blandine BELLIER

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble1
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Composition du jury :

M. Michel Fily	Président
Mme Valérie Masson-Delmotte	Rapporteur
M. Dominique Jolly	Rapporteur
M. Thomas Blunier	Examineur
M. Dominique Raynaud	Directeur de thèse
M. Jean-Marc Barnola	Co-directeur de thèse

Date de soutenance : 22 juin 2004

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 – Fax (33) 04.76.82.42.01
54 rue Molière - BP 96 – 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex France

Table des matières

Résumé (français et anglais)

Liste des tableaux et des figures

Introduction	1
Chapitre I : Le cycle du CO ₂ et du CH ₄ en relation avec le Climat	7
I.1- Contexte	7
I.2- Le cycle naturel du CO ₂	11
I.2a- Le réservoir biosphérique	12
I.2b- L'océan : un rôle de source et de puits	14
↳ Les processus physico-chimiques	14
↳ La circulation thermohaline et le cycle du CO ₂	16
↳ Les processus biologiques	18
I.2c- Synthèse	20
I.3- Le cycle naturel du méthane	22
I.3a- Les sources naturelles de CH ₄	22
I.3b- Les puits de CH ₄	24
I.4- Conclusion	26
Chapitre II : L'archive glace	27
II.1- Généralités	27

II.2- L'emprisonnement du gaz dans la glace	28	III.3b- Les tests de glace sans bulle	59
II.2a- La structure neige-névé-glace	28	III.3c- Résultats des tests de glace sans bulle	60
II.2b- Le transport du gaz dans le névé et son piégeage dans la glace	30	III.4- Intercomparaison	63
II.3- Validité de l'enregistrement des teneurs en CO ₂ et CH ₄ dans la glace	32	III. 4a- La méthode de comparaison	63
II.3a- Processus physiques qui modifient la composition initiale du gaz lors de son transport	33	III. 4b- Résultats	65
II.3b- Processus chimiques qui modifient la composition initiale du gaz	35	III.5- Isotopes du CO ₂	71
II.4- Conclusion	36	III.5a- Introduction aux méthodes de la spectrométrie de masse	71
Chapitre III : Techniques expérimentales	38	III.5b- Etat de l'art du δ ¹³ CO ₂ dans les glaces	74
III.1- Généralités	38	III.5c- La méthode développée au LGGE : préconcentration et analyse isotopique	76
III.1a- Méthodes d'extraction des gaz de la glace et leur transfert	39	III.5c ₁ - La phase de préconcentration de l'échantillon gazeux	76
III.1b- Les systèmes d'extraction du gaz au LGGE	42	III.5c ₂ - La mesure isotopique	78
☒ La méthode d'extraction sèche : le broyage	42	III.5d- La méthode mise au point pour l'application au CO ₂	81
☒ La méthode d'extraction humide : la fusion-regel	45	III.5e- Conclusion et perspective	89
III.2- Les méthodes d'analyse des gaz extraits	48	III.6- Conclusion générale	89
III.2a- La séparation	49	Chapitre IV : Les variations du CO ₂ et du CH ₄ durant l'Holocène	91
III.2b- La détection	50	IV. 1- Introduction	91
☞ Le TcD, détecteur à conductivité thermique	50	IV. 2- Les résultats	94
☞ Le FiD, détecteur à ionisation de flamme	50	IV.2.a- Localisation et caractéristiques des sites de forage	94
☞ L'EcD, détecteur à électroconductivité	50	IV.2.b- Description des profils CO ₂	96
III.2c- Cas du CO ₂ : la méthanisation	51	IV.2.b ₁ - Les variations du CO ₂	99
III.2d- L'intégration des pics	52	IV.2.b ₂ - Comparaison des données CO ₂ Dome C avec d'autres données existantes	100
III.2e- les systèmes du LGGE	52	IV.2.b ₃ - Comparaison Dome Taylor et Dome C	101
☞ Le système CO ₂ -LGGE	52	IV.2.c- Description des profils de CH ₄	105
☞ Le système CH ₄ -LGGE	56	IV.2.c ₁ - Rappels	105
III.3- Détermination des blancs analytiques	58	IV.2.c ₂ - Les variations de CH ₄	106
III.3a- Introduction	58	IV. 2.c ₃ - Comparaison avec d'autres profils de CH ₄	108

IV.2.d- Le gradient interpolaire (ou interhémisphérique) de CH ₄ au cours de l'Holocène	110
IV.2.d ₁ - Méthode	110
IV.2.d ₂ - Résultats	112
IV.3- Synthèse	117
Chapitre V : Interprétation	121
V.1- Interprétation de la différence interpolaire	125
V.1a- Description du modèle	125
V.1b- Résultats et interprétation du modèle	129
V.1b ₁ - De la dernière transition climatique au début de l'Holocène	130
V.1b ₂ - L'Optimum Holocène : 9000 à 6000 aBP	134
V.1b ₃ - L'Holocène supérieur	143
V.2- l'Holocène et le cycle du carbone	145
V.2.a- L'Holocène Inférieur (10000-7000 aBP)	146
V.2.b- L'Holocène moyen (7000-5200 aBP)	147
V.2.c- L'Holocène supérieur (5200-500 BP)	152
V.3- Conclusion	155
Conclusions et perspectives	157
Références bibliographiques	161
Annexes	188

« Exige beaucoup de toi-même et attends peu des autres. Ainsi beaucoup d'ennuis te seront épargnés. »
(Confucius)

AVANT-PROPOS

Exprimer ses remerciements au terme d'une thèse permet de se retourner sur l'ensemble de ces années de travail et d'en tirer des conclusions plus ou moins positives.

En premier lieu, je voudrais dire merci à deux personnes qui sont certainement loin de se douter du rôle qu'ils ont joué dans mon désir de faire de la recherche, ce sont Mrs Claude Lorius et Jean-Louis Etienne. Au cours d'une conférence sur le climat et étant alors apprentie géologue, leur passion pour le monde de la glaciologie et les travaux réalisés sur ces lointains continents, m'a montré la voie que je pouvais tenter de suivre. Et c'est de là que tout a commencé

Après une année de DEA avec les cérégiens d'Aix-en-Provence pour qui j'ai une amicale pensée, je suis remontée dans mon pays natal (c'était pas non plus très loin !) pour enfin toucher du doigt ce monde des glaces, et pour cela, je tiens à remercier Dominique Raynaud et Jean-Marc Barnola pour m'avoir donné la chance et l'opportunité de le faire. Merci également pour m'avoir permis d'acquérir une expérience technique et scientifique qui me serviront forcément par la suite dans mon futur emploi (à ce propos, merci à l'ABG et Mr JC. Klein de m'avoir fait réaliser qu'une thèse est une expérience professionnelle valorisable et que malgré tout, j'ai acquis nombre de compétences à utiliser pour la suite), et surtout merci pour m'avoir permis de développer une ténacité dont j'étais loin de me douter être en possession ! (et là, c'est une conclusion très positive !)

Je tiens à remercier les membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir prendre du temps pour lire ce manuscrit : merci donc à Valérie Masson-Delmotte, Thomas Blunier, Michel Fily et Dominique Jolly. Ah ! Dominique, merci pour tout ce que tu as été, un super directeur de DEA et une personne qui surtout, a toujours cru en moi. Ta confiance en mes capacités est extraordinaire et je te remercie de m'avoir prouvée que je suis quelqu'un de valable, chose dont j'ai douté pendant ces années de thèse ...Merci.

Un énorme merci à Jérôme qui m'a initié à la spectrométrie de masse et à l'étude du méthane, et surtout, a cru en mes résultats et a consacré une grande partie de son temps à corriger mon manuscrit.

Je suis très reconnaissante à l'ensemble du personnel technique, notamment Jean-Philippe pour ta précieuse aide en toutes circonstances. Merci à l'ensemble du secrétariat, pilier majeur du laboratoire.

Merci à Marie pour sa gentillesse et sa disponibilité pour donner des explications sur le côté très obscur (pour moi) de l'informatique !

Enfin, la meilleure conclusion positive que j'ai pu tirer de ces 3 ans et demie : l'expérience humaine.

Même si l'expérience a été douloureuse, j'ai en contrepartie rencontré des gens fabuleux qui, directement ou indirectement, m'ont aidé à finir. Merci à Jacques, Paul, Olivier Alemany, Patricia, Marie-Christine, Christophe F., Mimi, notamment pour tes remarques très constructives et les petites discussions minéraux, Suzie, qui m'a accepté dans son bureau et m'a accompagné dans les moments difficiles (et grâce à qui j'ai dû mettre à profit mon allemand scolaire pour me faire parfois comprendre face à tes interlocuteurs téléphoniques !).

Merci à l'ensemble des thésards que j'ai rencontré sur ma route depuis mon premier pas dans le monde de la recherche : merci à Odile P., Christophe C., Bruno G., Anne la réunionnaise, Mickaël B., Delphine, Estelle, mon italienne préférée : Barbara (Lance va-t-il gagné son 6^e tour ?!!), Mélanie, nouvelle gazière !

Je me dois de terminer cette énumération par mes trois compagnons quotidiens sans lesquels je ne serais pas là aujourd'hui : Olivieron, sa petite Sophie et Greg.

Je dois vous remercier pour tellement de choses que ce serait trop long, mais l'amitié qui s'est tissé entre nous est pour moi, quelque chose d'énorme et qu'on ne peut expliquer. Merci Olivier pour toutes ces grandes discussions, souvent philosophiques, de même pour toi Greg, c'était pas vraiment philo mais tout à fait instructif et enrichissant, merci pour tous les aller-retours au fontanil et ne dis pas bonjour de ma part à Stan de temps en temps, merci Sophie pour ta présence, ton écoute, on est du même esprit, nos racines sont de coins bien paumés et on se ressemble alors beaucoup sur de nombreux sujets, tant pis pour les moqueurs (bon c'est vrai que Craponne, c'est un nom bien particulier, mais vous avez un ciné, vous !!!)

A vous trois, merci pour votre soutien, vos déconnades perpétuelles, j'espère que les jalons que nous avons posé, seront éternels (c'est beau non ?!)

Enfin, c'est l'occasion de remercier ma famille, mes parents sans qui je ne serais pas docteur aujourd'hui, mes beaux-parents pour leur soutien et leur disponibilité, Laurence, Laëtitia, Ninie, Mme Sylvie Charbonnier une écoute bien particulière, les potes toulousains, grenoblois, strasbourgeois, parisiens, enfin ils se reconnaîtront car éparpillés de partout !

Et bien évidemment, le mot merci n'est certainement pas à la hauteur de tout ce que tu as été et que tu es pour moi chaque jour, depuis notre rencontre et au cours de ces difficiles années, je te dédis ce manuscrit car tu as en quelque sorte écrit avec moi toutes ces pages, et tuournes avec moi la dernière pour en commencer une nouvelle, donc :

A Christophe qui me fais le plus beau cadeau : devenir maman bientôt.

Résumé

L'air extrait des glaces polaires du Groenland et d'Antarctique constitue une véritable archive des atmosphères passées de notre planète. L'objectif de cette étude était de comprendre les échanges de carbone en atmosphère naturelle et, à terme appréhender le cycle du carbone futur en atmosphère anthropisée, à partir de l'analyse des teneurs atmosphériques en dioxyde de carbone et méthane au cours de l'Holocène (les derniers 10000 ans).

Afin d'interpréter ces profils obtenus dans la glace, nous avons utilisé un modèle atmosphérique du méthane à trois boîtes. Nous avons pu ainsi estimer le gradient interpolaire puis la part relative des sources de CH_4 dans les basses latitudes ainsi qu'aux moyennes et hautes latitudes nord au cours de l'Holocène. En comparant l'évolution temporelle de ces sources aux reconstructions paléoclimatiques obtenues sur des enregistrements continentaux (carottes sédimentaires et lacustres) et marins, ainsi qu'à des simulations de modèles climatiques couplant l'atmosphère, l'océan et la biosphère, nous avons pu attribuer les variations de CH_4 aux variations de distribution en latitude des sources potentielles de ce gaz. L'étude des variations de CH_4 a ainsi permis de contraindre les effets possibles de chacun des réservoirs de carbone sur les variations de CO_2 sur la même période. Nous concluons que le rôle de l'océan semble avoir été prépondérant et avoir initié les variations du CO_2 sur les 10000 dernières années, tandis que la biosphère continentale pourrait avoir joué un rôle de régulateur.

Abstract

Extracted air from polar ices of Greenland and Antarctica constitute a real archive of the past atmospheres of our planet. The aim of this study was to understand the carbon fluxes under natural atmosphere in order to examine the future carbon cycle under anthropogenic atmosphere from the analyses of CO₂ and CH₄ atmospheric concentrations during the Holocene (the last 10,000 yBP).

These results were analysed in the light of a three-box atmospheric model of methane. We estimated the inter-polar gradient then the relative contribution of methane sources in low and middle-high northern latitudes during the Holocene. Thanks to comparisons between temporal evolution of these sources, and paleoclimatic reconstructions based on continental and marine records, as well as climatic models coupling atmosphere ocean vegetation systems, methane variations were attributed to latitudinal variations in sources distribution. These CH₄ changes allowed us to constrain the possible effects of each carbon reservoir on CO₂ variations during the same period.

The major conclusion of this work is that the ocean have played a key role and have initiated CO₂ changes while continental biosphere could have played a regulator role.

Liste des tableaux et des figures

Introduction

- Figure 1-** Variations de la teneur en gaz à effet de serre dans l'atmosphère sur le dernier millénaire 2
- Figure 2-** Forçage radiatif moyen sur le système climatique de l'année 2000, relative à 1750 3
- Figure 3-** Evolutions des teneurs en CO₂ et CH₄ depuis l'an mil et estimation de l'influence humaine sur l'évolution de la température globale moyenne de la Terre en 2100 4

Chapitre I

- Tableau I.1-** Les sources naturelles et anthropiques de CH₄ 23
- Figure I.1-** Variations de la température et des gaz traces CO₂ et CH₄ au cours des quatre derniers cycles climatiques à Vostok 9
- Figure I.2-** Le cycle naturel du carbone sur Terre 11
- Figure I.3-** Le système d'échange de CO₂ entre la biosphère et l'atmosphère à l'équilibre (hors de l'action de l'homme) 13
- Figure I.4-** Distribution des formes dissoutes du CO₂ dans l'eau 16
- Figure I.5-** Représentation de la circulation thermohaline dans l'océan mondial 18
- Figure I.6-** Le système océan-atmosphère à l'équilibre en terme de cycle du carbone 20

Chapitre II

- Figure II.1-** Représentation de la transformation de la neige en glace en fonction de la profondeur 29
- Figure II.2-** Processus de densification du névé et modes de transport du gaz de la surface vers la glace 31

Figure II.3- Diagramme illustrant les processus physiques du piégeage de l'air dans la glace et les sources d'incertitudes de l'enregistrement atmosphérique	33
Figure II.4- Visualisation des sites de forage en Antarctique et au Groenland	37
Chapitre III	
Figure III.1- Schéma général de l'étude des gaz traces piégés dans les glaces polaires	38
Figure III.2- Gamelle ou porte échantillon de glace pour l'analyse du CO ₂	43
Figure III.3- La ligne d'extraction du CO ₂	44
Figure III.4- La ligne d'extraction du CH ₄	47
Figure III.5- Les cellules ou porte échantillons de glace pour l'analyse du CH ₄	47
Figure III.6- CO ₂ : séparation des composés gazeux	51
Figure III.7- Exemple d'un chromatogramme	52
Figure III.8- Représentation schématique de la ligne d'analyse du CO ₂	53
Figure III.9- Exemple d'une courbe d'étalonnage obtenue lors d'une analyse CO ₂	55
Figure III.10- Représentation schématique de la ligne d'analyse du méthane	56
Figure III.11- Evolution de la contamination moyenne de deux blancs analytiques	61
Figure III.12- Comparaison des valeurs de CH ₄ sur les trois détentes d'un blanc analytique	62
Figure III.13- Intercomparaison des données de CH ₄ sur Dome C au LGGE	66
Figure III.14- Intercomparaison des données de CH ₄ sur Dome C entre le LGGE et Berne	67
Figure III.15- Intercomparaison des données de CH ₄ sur GRIP au LGGE	68
Figure III.16- Intercomparaison des données de CO ₂ sur Dome C entre LGGE et Berne	71
Figure III.17- Ligne finale de préconcentration du CO ₂	78
Figure III.18- Ligne de l'interface de combustion	79
Figure III.19- Vue d'ensemble du spectromètre de masse et trajet du faisceau ionique	80
Figure III.20- $\delta^{13}\text{C}$ et surface du pic de CO ₂ pour des températures s'échelonnant de -40 à -130°C	84
Figure III.21- Profil temporel du signal détecté par le TcD lors de la désorption sous un débit d'hélium de 5 mL/min	85
Figure III.22- Rapports isotopiques du CO ₂ et surface du signal en fonction du temps de transfert entre les colonnes de focalisation et de préconcentration	86

Chapitre IV

Tableau IV.1- Localisations et caractéristiques des différents sites d'étude au Groenland et en Antarctique	95
Tableau IV.2- Identification des points de calage sur chaque chronologie des forages GRIP et Dome C dans les cas d'étude n°1 et n°2	111
Tableau IV.3- Caractéristiques des enregistrements de CH ₄ au Groenland et en Antarctique sur des intervalles de temps de l'Holocène	113
Figure IV.1- Evolution des teneurs en gaz à effet de serre au cours de l'Holocène et estimation des sources de CH ₄ sur cette période	92
Figure IV.2- Profil de CO ₂ atmosphérique enregistré à Dome C en fonction de la profondeur	96
Figure IV.3- Profil de CO ₂ atmosphérique et de la température enregistrés à Dome C en fonction de l'âge	98
Figure IV.4- Comparaison des profils de concentration en CO ₂ atmosphérique enregistrés en plusieurs sites antarctiques	100
Figure IV.5- Profil CO ₂ enregistré à Dome Taylor calé sur le profil CO ₂ à Dome C par calage de la chronologie de Dome Taylor sur celle de Dome C (EDC1)	101
Figure IV.6- Profil CO ₂ enregistré à Dome Taylor calé sur le profil CO ₂ combiné, à Dome C par calage de la chronologie de Dome Taylor sur celle de Dome C (EDC1)	103
Figure IV.7- Comparaison des profils CO ₂ à Dome Taylor et Dome C après calage des chronologies EDC1- SS09 (GRIP)	104
Figure IV.8- Variations des concentrations de CH ₄ au cours des derniers 15000 ans au Groenland et en Antarctique en parallèle des variations de la température sur ces deux continents	106
Figure IV.9- Enregistrement de l'événement climatique brusque daté à 8200 aBP et des concentrations en CH ₄ correspondant dans GRIP et EPICA Dome C où le signal est atténué entre 34 et 59%	108
Figure IV.10- Variations des concentrations du CH ₄ atmosphérique au cours de l'Holocène dans GRIP et EPICA Dome C, et mesurées à Grenoble et Berne	109
Figure IV.11- Chronologie commune des enregistrements des concentrations de CH ₄ atmosphérique au Groenland et en Antarctique au cours des 15000 dernières années dans le cas d'étude 1 et 2	112

Figure IV.12- Variations des concentrations de CH ₄ au cours de l'Holocène et évolution du gradient interpolaire en CH ₄ correspondant (comparaison des deux études de cas)	115
Figure IV.13- Enregistrements combinés du CO ₂ et du CH ₄ au cours de l'Holocène en fonction de la chronologie du forage GRIP	119
Chapitre V	
Tableau V.1- Estimation des paramètres d'entrée du modèle atmosphérique à 3 boîtes	127
Figure V.1- Représentation schématique du modèle atmosphérique à 3 boîtes	126
Figure V.2- Estimations des sources nord et tropicales au cours des 15000 dernières années	132
Figure V.3- Estimation des sources de CH ₄ au début de l'Holocène et comparaison entre le gradient correspondant et les gradients obtenus par Chappellaz <i>et al.</i> , 1997 et Brook <i>et al.</i> , 2000	132
Figure V.4- Estimations de l'humidité relative en Afrique à 6000 aBP (d'après Peyron <i>et al.</i> , en prep.)	137
Figure V.5- Simulations des précipitations sur l'Afrique intertropicale par divers modèles de circulation atmosphérique (Joussaume <i>et al.</i> , 1999) puis par IPSL et comparaison aux reconstructions par la méthode des PFT (en grisé) par Peyron <i>et al.</i> (en prép.).	138
Figure V.6- Evolution du gradient interpolaire de CH ₄ et estimation des sources des basses latitudes et des moyennes-hautes latitudes nord au cours de l'Holocène	140
Figure V.7- Comparaison des variations du CO ₂ et du CH ₄ au cours de l'Holocène	148
Figure V.8- Comparaison des variations de CO ₂ et CH ₄ atmosphérique au cours de l'Holocène (EPICA Dome C) et du dernier interglaciaire (126000 aBP)	154

Introduction Générale

La Terre est un système complexe et dynamique. L'atmosphère joue un rôle crucial dans le climat et la vie sur la planète. Les interactions entre les différents composants du système climatique sont complexes et non linéaires. Les modèles de circulation atmosphérique (MCA) sont des outils essentiels pour comprendre ces interactions et prédire les changements climatiques futurs. Les données de forage de glace, comme celles de l'EPICA Dome C, fournissent des informations précieuses sur les variations passées des gaz à effet de serre et de l'humidité relative. Ces données sont comparées aux simulations des modèles pour valider et améliorer ces derniers. L'étude de la variabilité naturelle du climat et de l'impact des activités humaines est un enjeu majeur de la recherche scientifique actuelle.

Les premières mesures directes de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère ont été effectuées en 1958 à Mauna Loa. Depuis lors, les données de Mauna Loa sont régulièrement mises à jour et constituent une référence mondiale. Les données de forage de glace, comme celles de l'EPICA Dome C, permettent de reconstruire les concentrations de CO₂ et de CH₄ sur des périodes allant jusqu'à plus de 800 000 ans. Ces reconstructions montrent des variations naturelles du climat et de la composition de l'atmosphère. Les données de l'EPICA Dome C sont comparées aux simulations des modèles de circulation atmosphérique pour valider et améliorer ces derniers. L'étude de la variabilité naturelle du climat et de l'impact des activités humaines est un enjeu majeur de la recherche scientifique actuelle.

Introduction Générale

Depuis le début de l'ère industrielle, les activités anthropiques modifient de façon sensible la composition de l'atmosphère, notamment celle des gaz à effet de serre à l'état de trace que sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O). Cet impact anthropique sur les teneurs atmosphériques de ces traces gazeuses a été mis en évidence grâce à des mesures atmosphériques directes et continues réalisées depuis une cinquantaine d'années (période instrumentale). Ainsi nous disposons d'un enregistrement continu du CO_2 depuis 1958 (Keeling, 1958). En effet, le CO_2 a été mesuré pour la première fois en des stations atmosphériques à Mauna Loa et Pôle Sud en 1957 (Keeling *et al.* 1995) puis à travers le développement d'un réseau d'échantillonnage de l'air sur la surface globale de la Terre dans les années 70, lequel est devenu de plus en plus étendu et mieux intercalibré (Conway *et al.*, 1994 ; Keeling *et al.*, 1995). L'analyse des bulles d'air piégées au sein des glaces polaires a, de son côté, permis de confirmer que ces augmentations couvrant les dernières décennies, constituaient la poursuite d'une augmentation de type exponentiel qui avait démarré de façon quasi synchrone avec le début de l'ère industrielle. Elle a aussi fourni le niveau pré-industriel de ce gaz à effet de serre (280 ppmv) [Neftel *et al.*, 1985 ; Friedli *et al.*, 1986 ; Barnola *et al.*, 1987 ; Etheridge *et al.*, 1996] qui atteint aujourd'hui une teneur de 367 ppmv (IPCC, 2001).

Les premières mesures directes mais discontinues du méthane, ont été réalisées dans les années 60-70 (Stephens, 1985 ; Khalil *et al.*, 1989). La période expérimentale est plus récente (les années 80) pendant laquelle un réseau global de stations de surveillance a été mis en place un peu partout dans le monde, notamment par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) [Rasmussen et Khalil, 1986 ; Steele *et al.*, 1987 ; Dlugokencky *et al.*, 1994]. Ces mesures ont été confirmées par l'étude des glaces (Craig et Chou, 1982 ; Stauffer *et al.*, 1985 ; Chappellaz *et al.*, 1990 ; Etheridge *et al.*, 1998). Ces études ont montré que la teneur en CH_4 de l'atmosphère a plus que doublé depuis le début de l'ère industrielle, de 700 à 1750 ppbv aujourd'hui (IPCC, 2001). Les années 80-90 ont été également la période de mise en œuvre de réseaux de monitoring pour les mesures de N_2O dans l'atmosphère, notamment par la NOAA (Prinn *et al.*, 2000). L'étude des glaces a permis d'estimer une teneur pré-

industrielle de l'ordre de 270 ppbv (Etheridge *et al.*, 1988 ; Zardini *et al.*, 1989 ; Leuenberger *et al.*, 1992). Cette teneur atteint aujourd'hui 310 ppbv (IPCC, 2001).

La figure 1 montre l'évolution du CO₂, du CH₄ et du N₂O atmosphérique au cours des mille dernières années, mettant en perspective l'augmentation des concentrations depuis ~ 1830 d'origine anthropique.

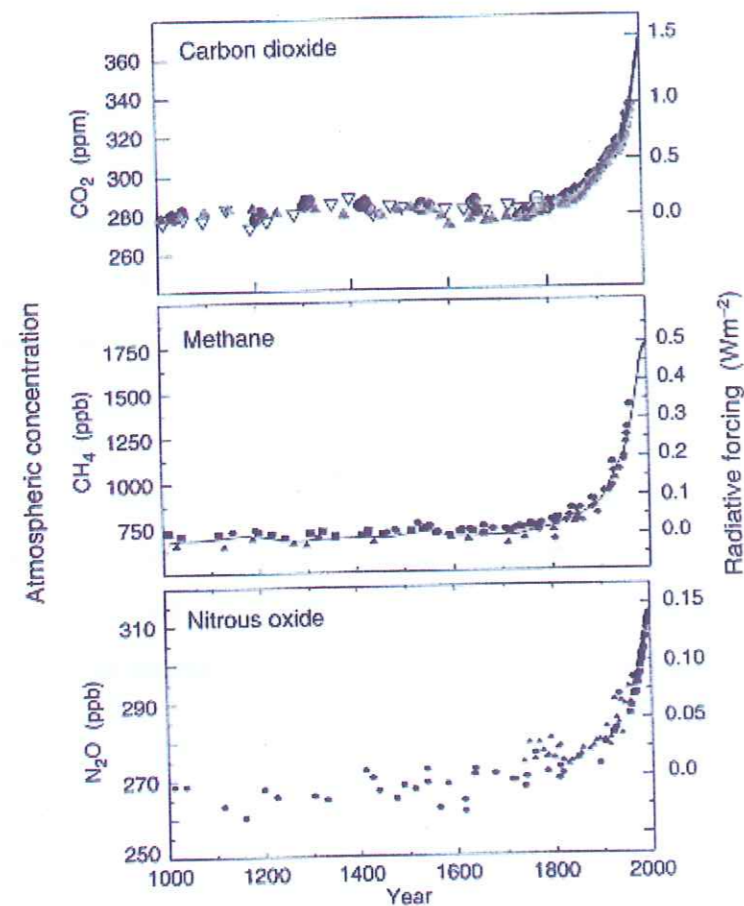


Figure 1- Variations de la teneur en gaz à effet de serre dans l'atmosphère sur le dernier millénaire (IPCC, 2001)

L'utilisation des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz), la fabrication du ciment et la déforestation sont largement responsables de l'augmentation de la concentration en gaz carbonique depuis le début de l'ère industrielle (accroissement de 30% environ). Ces combustibles fossiles seraient, avec les pratiques agricoles, la cause d'un accroissement de l'ordre de 15% de la teneur en protoxyde d'azote sur la même période.

Les variations du CH₄ sont essentiellement liées à l'intensification de l'agriculture (culture du riz, élevage de ruminants) mais aussi de certaines activités industrielles (exploitation du charbon et du gaz naturel, décharges).

Les émissions de CO₂ et CH₄ contribuent pour l'essentiel au réchauffement climatique observé actuellement (IPCC, 2001) [cf. fig.2], et il semble que l'activité humaine a un impact grandissant sur le climat global de la Terre via ces émissions de gaz à effet de serre*.

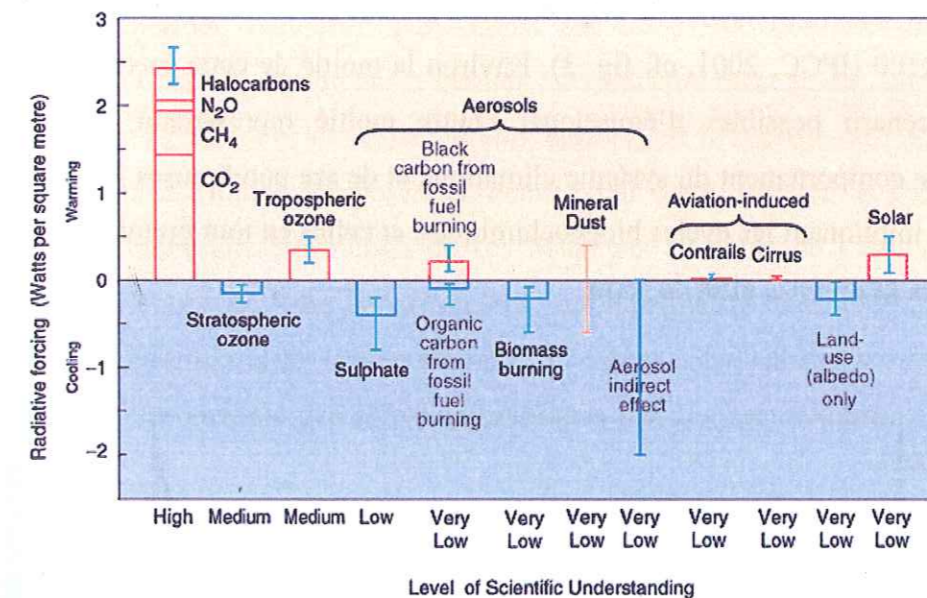


Figure 2 : Forçage radiatif moyen sur le système climatique de l'année 2000, relative à 1750 (IPCC, 2001) Les barres rectangulaires représentent les estimations de la contribution des différents effets des gaz à effet de serre, aérosols... sur le bilan radiatif de la Terre. Les barres d'incertitude sont liées à l'étendue des valeurs publiées de ces forçages et à la compréhension de leur impact

La figure 2 indique les forçages radiatifs directs (et leurs incertitudes) dus aux modifications anthropiques (en particulier gaz à effet de serre, aérosols) depuis 1750. De nombreux autres constituants de l'atmosphère participent à son réchauffement tels l'ozone troposphérique, les poussières minérales qui, à l'instar des aérosols carbonés (noir et organique) issus de la combustion de fuel fossile, peuvent influencer sur le climat. Le forçage dû à l'activité solaire est aussi porté pour comparaison.

En dehors de l'effet dominant des gaz à effet de serre, l'effet des aérosols est de conduire à un refroidissement (IPCC, 2001). On doit aussi tenir compte des effets rétroactifs

* Le phénomène de l'effet de serre : la plus grande partie du rayonnement solaire traverse directement l'atmosphère pour réchauffer la surface du globe. La terre, à son tour, "réémet" cette énergie dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge (grande longueur d'onde). La vapeur d'eau, le gaz carbonique, et d'autres gaz absorbent ce rayonnement réémis par la terre, réduisent l'énergie passant de la surface du globe vers l'espace, et réchauffent ainsi l'atmosphère.

rapides (nuages, glace de mer, ..), suite aux modifications des forçages radiatifs directs évoqués plus haut.

Malgré la complexité du système climatique il apparaît désormais que l'essentiel du réchauffement climatique observé au cours des derniers 50 ans, résulte de la perturbation anthropique (IPCC, 2001). Les projections pour le 21^{ème} siècle, basées sur les simulations des modèles climatiques et différents scénarii possibles d'émissions anthropiques, en particulier de gaz à effet de serre, prévoient une augmentation globale de la température de 1,4 à 5,8°C entre 1990 et 2100 (IPCC, 2001, cf. fig. 3). Environ la moitié de cette incertitude reflète la gamme des scénarii possibles d'émissions, l'autre moitié représentant les incertitudes existantes sur le comportement du système climatique et de ses nombreuses interactions : par exemple celles impliquant les cycles biogéochimiques, et celles en tout premier plan, avec les cycles des traces gazeuses à effet de serre.



Figure 3 : Evolutions des teneurs en CO₂ et CH₄ depuis l'an mil et estimation de l'influence humaine sur l'évolution de la température globale moyenne de la Terre en 2100 (IPCC, 2001)

Les estimations futures sont réalisées à partir de modèles climatiques. Cependant, ces modèles ne peuvent être testés que sur des évidences du passé pour juger de leur robustesse sous des conditions climatiques variées. D'où l'intérêt de reconstruire les variations de ces gaz à effet de serre au cours du passé sachant que l'on a alors accès à une information sur les mécanismes responsables de ces variations, hors de l'action de l'homme.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai choisi de concentrer mes efforts sur l'étude du CO₂ et du CH₄ sur la période Holocène qui s'étend sur les 10000 dernières années de l'ère Quaternaire. Cette période représente le dernier interglaciaire de cette ère, correspondant à la période chaude qui perdure actuellement, et qui, surtout, est le berceau de l'Anthropocène ou période anthropique (notion proposée et décrite par Paul Crutzen à l'image des ères géologiques). Comprendre l'évolution de ces deux gaz au cours de l'Holocène, ainsi que l'origine des variations de leurs concentrations, nous permettra de mieux appréhender leur comportement « naturel » dans les conditions climatiques actuelles et à terme, l'enjeu est de distinguer les effets naturels des effets anthropiques sur des perturbations climatiques déjà entamées.

Ainsi, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Dans un premier chapitre, je présente dans un contexte plus général, les cycles biogéochimiques du CO₂ et du CH₄ en interaction avec les cycles climatiques qui jalonnent le climat de la Terre, ce qui permettra d'identifier les mécanismes intervenant dans le système climat-gaz à effet de serre (cycles et aspect radiatif).

Puisque l'outil principal de mon travail de thèse, est la glace, le chapitre II est consacré à expliquer le potentiel des archives glaciaires qui témoignent des changements de la composition de l'atmosphère, en particulier du CO₂ et du CH₄. Les différents processus conduisant à leur piégeage au sein de la glace sont décrits ainsi que l'évolution de ces occlusions gazeuses dans la matrice glace.

Dans le chapitre III, j'expose les méthodes expérimentales utilisées pour les analyses de ces deux gaz traces (broyage et fusion-regel). Nous verrons qu'elles permettent d'obtenir des résultats comparables à ceux d'autres laboratoires, notamment l'Institut de Physique de Berne.

Le chapitre IV présente les résultats principaux sur les mesures du gaz carbonique et du méthane au cours de l'Holocène. Dans le chapitre V, j'étudie les applications de ces résultats pour comprendre le cycle naturel du carbone en relation avec le climat.

Enfin, je résume les conclusions à apporter à ce travail de thèse et j'aborde les perspectives qui lui sont associées.

Chapitre I

Le cycle du CO₂ et du CH₄ en relation avec le Climat

1.1. Contexte

Le cycle du carbone est un processus géochimique complexe qui implique des échanges continus de carbone entre la biosphère, la lithosphère et l'hydrosphère. Le CO₂ est le principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Le CH₄ est également un puissant gaz à effet de serre. Les concentrations de ces gaz ont augmenté de manière spectaculaire au cours des dernières décennies.

Le cycle du carbone est un processus géochimique complexe qui implique des échanges continus de carbone entre la biosphère, la lithosphère et l'hydrosphère. Le CO₂ est le principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Le CH₄ est également un puissant gaz à effet de serre. Les concentrations de ces gaz ont augmenté de manière spectaculaire au cours des dernières décennies. Cette augmentation est principalement due à l'augmentation des émissions de CO₂ et de CH₄ provenant de la combustion de combustibles fossiles et de la déforestation. Les émissions de CO₂ ont augmenté de 40% depuis 1990, tandis que les émissions de CH₄ ont augmenté de 150%.

Chapitre I

Le cycle du CO₂ et du CH₄ en relation avec le Climat

I.1- Contexte

Depuis sa constitution il y a 4,4 milliards d'années, notre atmosphère a connu des changements majeurs de composition, en particulier sa teneur en gaz à effet de serre (la vapeur d'eau étant le gaz à effet de serre le plus important, le CO₂, le CH₄), qui ont certainement joué un rôle important voire essentiel, sur l'évolution du climat (Fourier, 1827 ; Petit *et al.*, 1999).

L'atmosphère primitive de la Terre contenait 100000 fois plus de gaz carbonique qu'aujourd'hui, essentiellement lié aux dégazages du manteau terrestre et au volcanisme actif permanent à cette période. L'effet de serre résultant malgré une intensité du soleil inférieure d'un tiers de ce qu'elle est aujourd'hui, dut probablement porter la température des océans aux environs de 70°C. Cette soupe chaude primitive a ensuite permis l'apparition de la vie il y a 3,4 milliards d'années, unicellulaire puis pluricellulaire au sein de l'océan. Cette profusion de vie a engendré la production d'oxygène (photosynthèse) et une absorption conséquente du CO₂ conduisant ainsi à un lent stockage par les océans, sous forme principalement de roches sédimentaires (craies et calcaires). Des plantes terrestres se sont développées et ont continué à stocker le CO₂ dans leurs tissus, et une fois enfouies et lentement décomposées, ont élaboré le charbon et le pétrole que nous consommons aujourd'hui. Ainsi, entre 4,4 et 4 milliards d'années, la teneur de CO₂ dans l'atmosphère a fortement diminué puis plus lentement entre 4 et 2,5 milliards d'années. Cette diminution de CO₂ atmosphérique a engendré une baisse de la

température moyenne de l'atmosphère malgré une augmentation concomitante de 30% de l'activité solaire (luminosité et énergie émise par le soleil).

A la diminution lente depuis des millions d'années de la température moyenne de la Terre se superpose un cycle plus court de glaciations d'une durée de 100000 ans corrélées aux variations de l'orbite terrestre (Berger, 1978), notamment sur le dernier million d'années. Les grosses planètes du système solaire perturbent en effet les mouvements orbitaux de la Terre autour du soleil. L'astronome Milutin Milankovitch a proposé entre 1920 et 1941 que le cycle de glaciation trouve son origine dans les périodes de 100-400000 ans, 41000 et 23-19000 ans, caractéristiques respectives des variations de l'excentricité de l'orbite terrestre (degré d'aplatissement de l'ellipse que décrit l'orbite de la Terre par rapport à un cercle), de l'obliquité (degré d'inclinaison de l'axe de rotation de la terre par rapport au plan de l'écliptique) et de la position de la Terre sur son orbite (position des équinoxes et des solstices sur l'écliptique).

Le méthane, de son côté, a pu être à l'origine de réchauffements climatiques rapides à différentes périodes du passé géologique de notre planète, suite à des épisodes de dissociation des hydrates de méthane piégés dans les couches sédimentaires océaniques et déstabilisés lors de changements du niveau marin ou de la température de l'océan (Kennett *et al.*, 2000).

A ces échelles de temps, des forçages et des rétroactions climatiques naturels ont donc induit une variabilité du climat (cf. fig.I.1). La qualité des glaces de l'Antarctique a permis de reconstruire en particulier l'évolution du climat sur les derniers 420000 ans (Petit *et al.*, 1999) couvrant ainsi les quatre derniers cycles climatiques de la Terre ou cycles glaciaires-interglaciaires.

Au cours des 420000 dernières années BP, se sont produites quatre périodes glaciaires d'une durée d'environ 100000 ans où s'intercalent des phases de réchauffement (interglaciaires) d'environ 10000 ans. Les variations de l'orbite terrestre sont les principaux déclencheurs de variations climatiques sur Terre. Cet enregistrement fournit également le plus long profil des changements des gaz traces CO₂ et CH₄. La caractéristique principale de ce profil est une correspondance entre les faibles teneurs en CO₂ et CH₄ pendant les périodes froides, de l'ordre de 190 ppmv et 350-400 ppbv respectivement, et des teneurs élevées (280-300 ppmv et 650-700 ppbv) pendant les périodes chaudes. Ces variations de concentrations se

reproduisent d'un cycle à l'autre, entre 80 et 100 ppmv pour le CO₂ par exemple. La corrélation remarquable entre la température, le CO₂ et le CH₄ suggère que ces deux derniers paramètres ont joué un rôle d'amplificateur des changements climatiques provoqué par un changement de l'orbite terrestre (Lorius et Oeschger, 1994 ; Petit *et al.*, 1999), avec un retard moyen estimé à 800 ans après l'augmentation de la température (Caillon *et al.*, 2003).

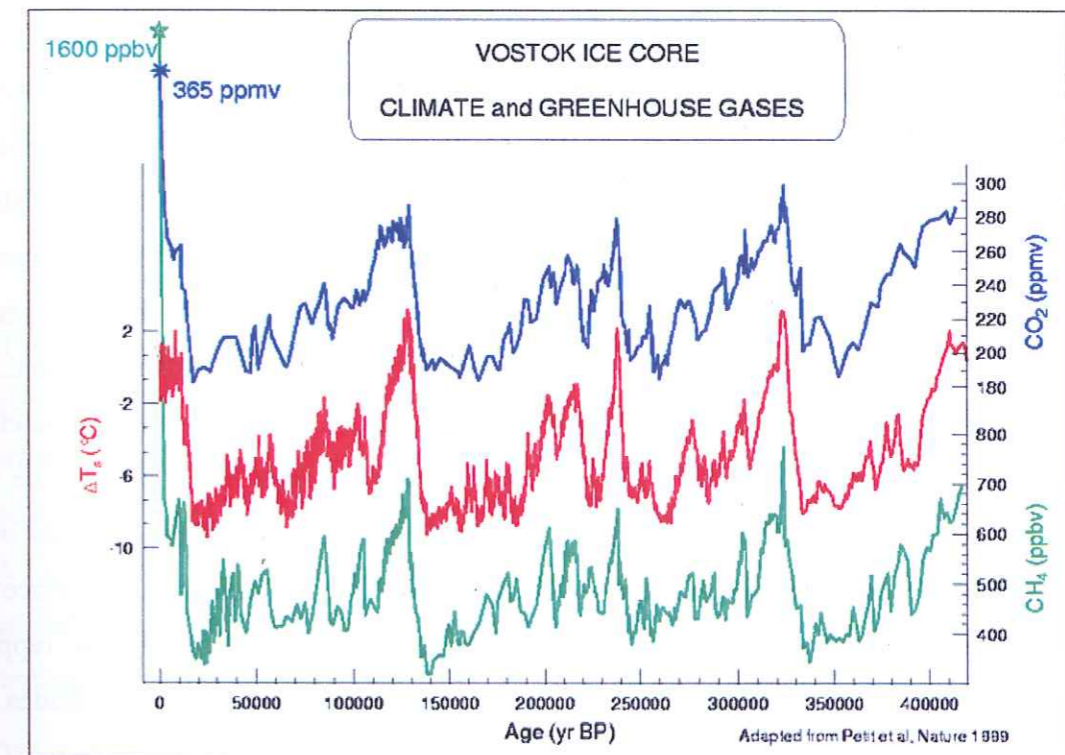


Figure I.1- Variations de la température et des gaz traces CO₂ et CH₄ au cours des 4 derniers cycles climatiques à Vostok (adapté de Petit *et al.*, 1999)

Il a également été mis en évidence une association très étroite entre des événements climatiques rapides (appelés événements de Dansgaard/Oeschger) observés au Groenland durant la dernière glaciation et les teneurs en méthane de l'atmosphère (Chappellaz *et al.*, 1993 ; Brook *et al.*, 1996). Ces refroidissements rapides (5 à 10°C en quelques siècles) suivis d'un réchauffement rapide (quelques décennies) seraient intervenus tous les 1500 ans environ. La cause de ces événements brutaux serait une débâcle d'icebergs dans l'atlantique nord injectant des quantités d'eau douce considérables dans les eaux de surface de cet océan. Ces injections d'eau douce ont eu pour effet de ralentir la formation d'eaux profondes dans les

hautes latitudes et de bloquer les remontées d'eaux chaudes par la dérive Nord-Atlantique et le Gulf Stream, ce qui refroidit les régions de haute latitude (Broecker, 1994, 1997).

L'Holocène, interglaciaire actuel, qui semble caractérisé par une variabilité climatique modérée, montre ces phases de débâcles d'icebergs mais de faible amplitude, dans l'Atlantique nord, tous les 1500 ans en moyenne (Bond *et al.*, 1999). Le « Petit Âge Glaciaire » pourrait représenter la dernière de ces anomalies. De plus, les carottes du Groenland GRIP et GISP 2 ont révélé qu'un coup de froid brutal a affecté l'hémisphère nord il y a 8200 aBP (Alley *et al.*, 1999). Des changements hydrologiques associés à cet événement ont conduit à un refroidissement en Europe (Von Grafenstein *et al.*, 1999) et à un assèchement aux tropiques (Jolly *et al.*, 1997). La période 9000-6000 aBP montre de plus des conditions climatiques chaudes et humides aux basses latitudes avec un Sahara « vert » et un recul du désert. Ces conditions sont liées aux paramètres orbitaux de la Terre qui, durant cette période, recevait 5% d'insolation en plus par rapport à aujourd'hui sur l'hémisphère nord. Des précipitations de mousson étaient alors plus importantes sur les continents en Afrique et Asie du Sud-Est (Joussaume *et al.*, 1999 ; Peyron *et al.*, en prép. ; Gasse *et al.*, 2000). Une étude récente de l'évolution de l'océan global de surface grâce à deux modèles couplés océan-atmosphère, montre que pendant la période 9000-6000 aBP, les températures de surface de la mer étaient plus froides à l'équateur et plus chaudes aux hautes latitudes par rapport à aujourd'hui (Liu *et al.*, 2003). De plus, ce réchauffement aux hautes latitudes était asymétriques entre les latitudes nord, 1°C plus chaud, et les latitudes sud, moins de 0.5°C plus chaudes. L'Holocène est donc une période où existe une variabilité climatique non négligeable selon les latitudes considérées. Cet interglaciaire présente alors des changements environnementaux majeurs dans de nombreuses régions qui ont une incidence importante sur les cycles biogéochimiques tels que celui du CO₂ et du CH₄, et par là-même, sur le cycle du carbone.

Analyser les conséquences des variations du CO₂ et du CH₄ au cours du passé (cycles glaciaires-interglaciaires) mais surtout pendant l'Holocène, nécessite d'évaluer avec précision la part relative des différentes sources de ces gaz, responsables de leurs variations. Comprendre les variations du CO₂ et du CH₄ apporte des informations importantes sur leur cycle naturel et par conséquent, aide à mieux appréhender et à mieux quantifier les interactions entre les différents réservoirs du système climatique (océan, biosphère,

atmosphère pour l'essentiel). Une telle approche peut contraindre divers scénarii mis au point pour décrire leur évolution future vis-à-vis de l'augmentation de leur teneur depuis la Révolution Industrielle (IPCC, 2001).

C'est la raison pour laquelle il est important dans ce chapitre, d'aborder les cycles naturels du CO₂ et du CH₄, les deux gaz à effet de serre qui nous intéressent dans ce travail de thèse, afin de mieux estimer les causes possibles des variations décrites plus haut.

I.2- Le cycle naturel du CO₂

Pour le CO₂, les deux réservoirs importants à considérer à l'échelle du Quaternaire, sont l'océan et la biosphère continentale. Le réservoir atmosphérique est moindre et ne représente que 730 Gt de carbone (pour Gigatonnes ou 10⁹ Tonnes de C), quantité faible par rapport aux réservoirs de la biosphère (2000 Gt) et l'océan (38000 Gt) (cf. fig. I.2). Le temps de résidence du CO₂ dans l'atmosphère est estimé à environ une centaine d'années (IPCC, 2001). Cette figure indique les échanges existant entre les réservoirs océan et végétation, via un transfert atmosphérique. En effet, un cycle marin et un cycle terrestre sont interconnectés par l'atmosphère.

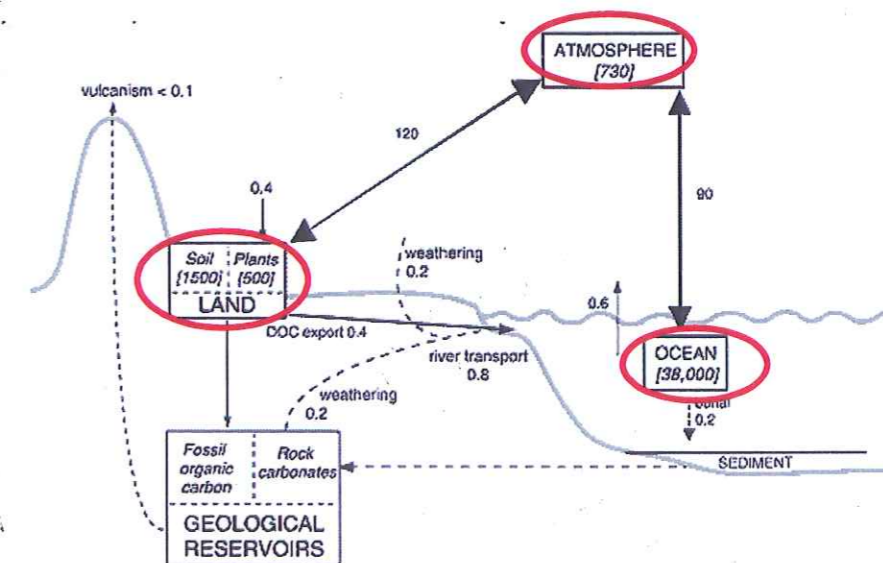


Figure I.2- Le cycle naturel du Carbone sur Terre (IPCC, 2001)

Les échanges de CO₂ sont tributaires de plusieurs réservoirs : l'océan qui contient 38000 Gt de carbone, la biosphère terrestre (sol et plantes) qui représente 2000 Gt de carbone, l'atmosphère (730 GtC) et le réservoir géologique (roches sédimentaires et carbone fossilisé) qui échange le CO₂ avec l'atmosphère via le volcanisme et l'érosion.

I.2a- Le réservoir biosphérique

Les échanges de CO₂ entre les réservoirs atmosphérique et biosphérique résultent de trois processus : la photosynthèse, la respiration et la biodégradation. Ces processus sont régis par l'équilibre biochimique suivant :



La photosynthèse correspond à la conversion d'eau et de CO₂, sous l'action de la lumière et d'enzymes spécifiques, en molécules de glucose (CH₂O) et d'oxygène. La respiration consiste au contraire à la consommation d'oxygène et au rejet direct de CO₂ vers l'atmosphère à travers les plantes, et dans le sol par biodégradation. La matière organique présente dans la plante est oxydée ou réduite à la mort de cette dernière, restituant le carbone ainsi délivré, au sol et à l'atmosphère.

La quantité totale de CO₂ qui se dissout dans les stomates des végétaux (feuilles), s'élève à ~270 GtC/an, c'est-à-dire environ un tiers du CO₂ total de l'atmosphère (Farquhar *et al.*, 1993 ; Ciais *et al.*, 1997 ; IPCC, 2001). La quantité qui est « fixée » (CO₂ converti en carbohydrate lors de la photosynthèse) correspond à la production primaire brute (GPP pour Gross Primary Production). Elle représente ~120 GtC/an, d'après les mesures en δ¹⁸O du CO₂ atmosphérique (Ciais *et al.*, 1997), en supposant que la moitié est incorporée dans les nouveaux tissus (feuilles, racines, bois) et l'autre moitié convertie en CO₂ atmosphérique par respiration autotrophe (par les tissus) [Lloyd et Farquhar, 1996 ; Waring *et al.*, 1998 ; IPCC, 2001]. La production primaire nette (NPP pour Net Primary Production) correspond à la différence entre la photosynthèse et la respiration autotrophe (cf. fig. I.3). Elle est estimée à 60 GtC/an (IPCC, 2001).

La biomasse morte constituant les détritiques et la matière organique du sol, va être détruite selon les conditions environnementales et la composition des tissus morts. Sa dégradation contribue à équilibrer les échanges de carbone entre l'atmosphère et la biosphère,

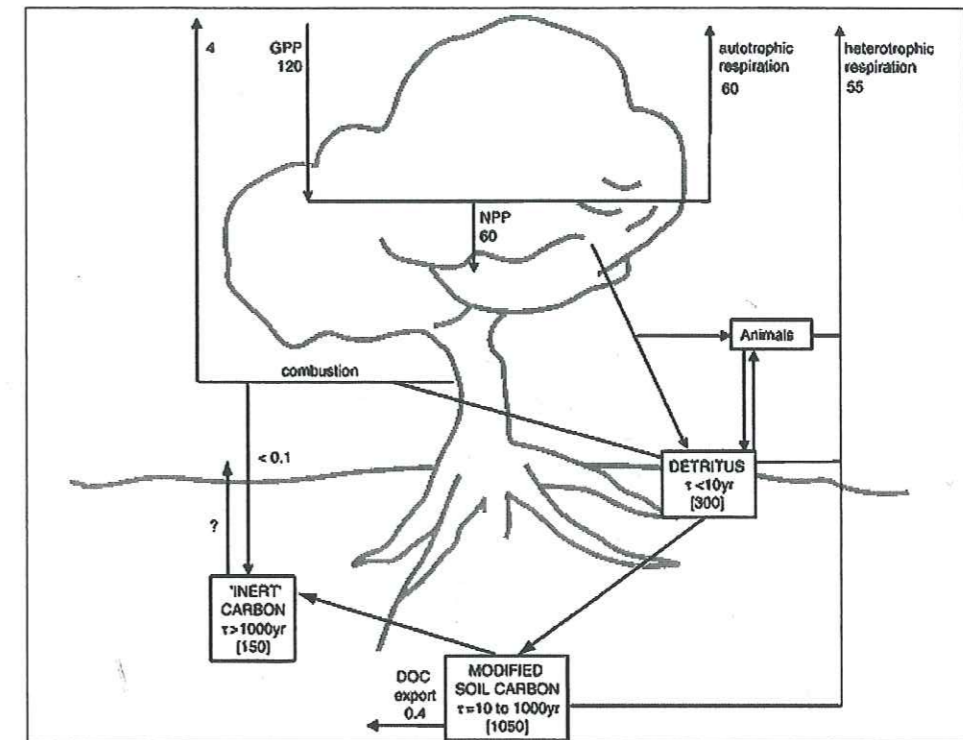


Figure I.3- Le système d'échange de CO₂ entre la biosphère et l'atmosphère, à l'équilibre (hors de l'action de l'homme) [IPCC, 2001]

en injectant dans l'atmosphère 60 GtC/an (respiration hétérotrophe et combustion). Par exemple, de basses températures, des conditions sèches ou à l'inverse des inondations, ralentissent la décomposition de la matière (IPCC, 2001). On peut en déduire que lors des périodes glaciaires, le stock de carbone biosphérique dans les sols augmente (Pedersen *et al.*, 2003).

Par contre, un même refroidissement a comme conséquence, une diminution du stock de carbone dans la biosphère vivante. En effet, l'expansion de la biosphère terrestre dans l'hémisphère nord aux hautes latitudes, a été diminuée suite à la formation de calottes de glace. A plus basse latitude, les déserts étaient étendus sur de plus larges surfaces (Farrera *et al.*, 1999).

La composition des biomes terrestres a aussi évolué au cours du temps. On distingue deux catégories de plantes en fonction du nombre d'atomes de carbone composant les acides qu'elles produisent lors de la photosynthèse : les plantes dites en C3 (3 atomes de carbone) qui sont représentées essentiellement par la majorité des arbres et arbustes, et les plantes en C4 (4 atomes de carbone) constituées par les végétations de savanes, prairies, herbacées

Sous des conditions de climat glaciaire, les teneurs en CO₂ sont faibles (~ 180 ppmv contre 260 ppmv pendant les interglaciaires) et les plantes C4 se sont développées aux dépens des plantes en C3 qui ont besoin de fortes teneurs en CO₂ pour croître (Polley *et al.*, 1993).

Des estimations issues de modèles confortent l'idée que la biosphère terrestre contenait moins de carbone au LGM (Pedersen *et al.* 2003). Pour expliquer les faibles teneurs de CO₂ de l'atmosphère à cette époque, l'hypothèse la plus plausible est un rôle prépondérant du système océan sur la capture accrue du CO₂ atmosphérique (Petit *et al.*, 1999 ; Monnin *et al.*, 2001). A contrario, le stockage de carbone supplémentaire dans la biosphère est estimé à 600 Gt C en moyenne par divers modèles, au cours de la dernière déglaciation (Pedersen *et al.*, 2003). Cette assimilation de carbone par la biosphère terrestre peut avoir compensé significativement le rejet de CO₂ par l'océan à cette époque.

I.2b- L'océan : un rôle de source et puits

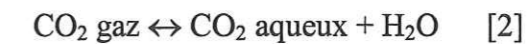
Le volume de l'océan est d'~1,3 milliards de milliards de m³ recouvrant les trois-quarts de la surface du globe. Par sa surface, il est en contact avec l'atmosphère avec laquelle il échange des gaz tels que le CO₂, de l'énergie (chaleur latente (lors des changements de phases) et sensible), de l'eau (évaporation/précipitation) et de la quantité de mouvement (vents modulant la surface des océans).

Ce système joue à la fois un rôle de pompe et de source de CO₂ de par les différents processus physico-chimiques (liés à la température, la salinité, le pH des eaux), dynamiques (circulation), et les processus biologiques.

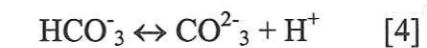
↳ Les processus physico-chimiques

Dans les régions polaires et subpolaires, le refroidissement des masses d'eau de surface de l'océan, vont avoir un impact sur la quantité de CO₂ présent dans l'atmosphère sus-jacente. En effet, la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau dépend de la température de

cette masse d'eau ainsi que de sa salinité et de l'alcalinité (pH). A l'interface océan-atmosphère, le CO₂ se dissout suivant l'équilibre suivant :



Le CO₂ aqueux réagit avec l'eau formant l'acide carbonique H₂CO₃, un acide faible qui donne l'ion bicarbonate et l'ion carbonate suivant les équilibres :



Nous avons donc trois espèces en présence, issues de la dissolution du CO₂ : H₂CO₃ (non-ionique, représentant ~1% du total de carbone dissous), HCO₃⁻ (~91%) et CO₃²⁻ (~8%) [IPCC, 2001], qui constituent ensemble le carbone inorganique dissous (DIC en anglais).

Un refroidissement des eaux de surface entraînera un déplacement des équilibres précédents de la gauche vers la droite, pour une dissolution plus grande du gaz dans ces eaux froides et denses. Pendant les épisodes glaciaires, la température moyenne de l'océan mondial en-dessous de 2000 mètres, devait être inférieure d'environ 3°C par rapport à aujourd'hui (L.Labeyrie, com.pers.). Le refroidissement moyen au-dessus de 2000 m, était de 4 à 5°C. L'augmentation de la quantité de CO₂ dissous dans l'océan correspondante à ce refroidissement, abaisse la concentration en CO₂ dans l'atmosphère d'~ 20 ppmv. Les conditions de refroidissement des océans, s'accompagnent en général, de la formation de calottes de glace et de glaces de mer, générant de par la formation d'eau douce et le rejet du sel des eaux de surface (saumure), une densification des eaux. La dissolution du CO₂ dans ces eaux froides, est amoindrie cependant par un accroissement de la salinité, qui a pour effet de limiter la dissolution du CO₂ à ~14 ppmv selon Broecker (1982).

Le troisième paramètre favorisant la dissolution du CO₂, est le pH des eaux, ou l'alcalinité des eaux (Sanyal *et al.*, 1995). L'alcalinité correspond à la capacité de l'eau à capter des protons H⁺ pour amener l'eau à un pH tel que les réactions 3 et 4 soient possibles. De façon identique à l'influence de la température, la loi des déplacements d'équilibre

chimique s'applique ici. Il s'ensuit que pour activer la réaction de transformation de CO₂ gazeux en CO₂ dissous, il faut augmenter le pH (cf. fig. I.4). Celui-ci est influencé essentiellement par le cycle du carbonate de calcium (CaCO₃) avec la formation des plateformes continentales avec précipitation de calcite et les récifs coralliens. Finalement, cela se concrétise par la diminution du CO₂ dans l'atmosphère.

La figure suivante illustre ces propos. Plus l'eau est basique, plus le CO₂ sera sous la forme carbonate. De plus, nous pouvons constater que l'ion bicarbonate est quasiment présent en permanence dans l'eau car sa présence relative augmente dès un pH de 5 pour atteindre un maximum pour un pH de 8,5, pH moyen de l'eau de mer. Cette observation générale explique les proportions citées au préalable que sont 1% pour l'espèce non-ionique H₂CO₃, 91% pour l'ion bicarbonate et 8% pour l'ion carbonate.

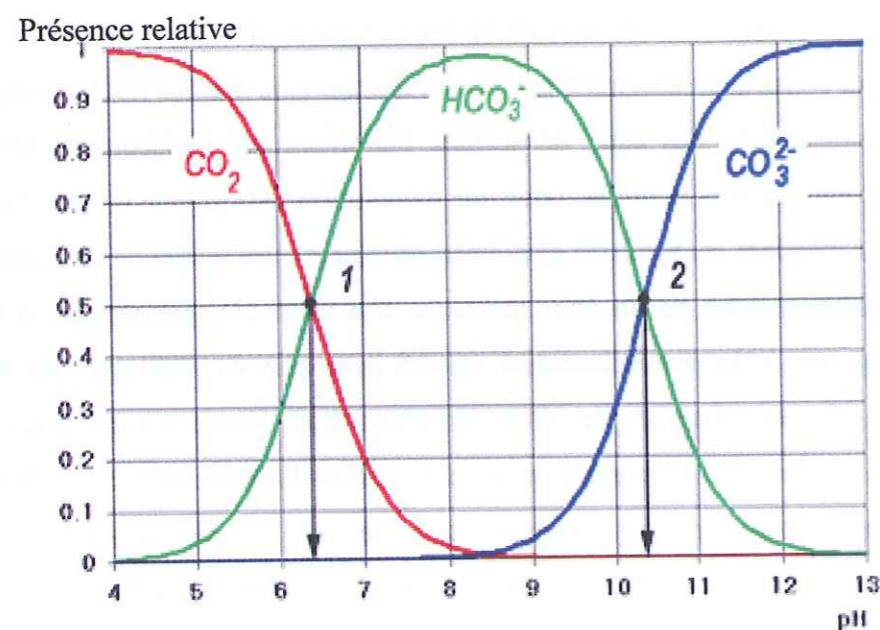


Figure I.4. : Distribution des formes dissoutes du CO₂ dans l'eau (Pironin, 2003)

↳ La circulation thermohaline et le cycle du CO₂

Les échanges à l'interface océan-atmosphère, par modification de la température et de la salinité de l'eau, provoquent des changements de densité. La colonne d'eau devient alors instable et les eaux se déplacent sous l'effet de variations de densité dues aux modifications

de la température et de la salinité en surface ; la circulation induite en profondeur s'appelle la circulation thermohaline. S'ajoutent à ces processus les contraintes dynamiques sur la circulation océanique, dues aux vents et à la force de Coriolis.

Sur la figure I.5, la formation des eaux profondes provient de la plongée des eaux froides et salées, qui se déroule dans le secteur nord des hautes latitudes, essentiellement au niveau des mers du Labrador, de Norvège et du Groenland. Des masses d'eau appelées NADW (North Atlantic Deep Water pour Eaux Profondes Nord-Atlantiques), s'écoulent vers le sud, sur les bordures du continent américain.

Dans la zone nord des latitudes antarctiques, sont initiées également des plongées de masses d'eau froides, en mer de Weddell (Est de la péninsule antarctique). Elles vont créer le courant froid profond antarctique (ABW) qui rejoint les eaux NADW en profondeur et isole ainsi l'Antarctique des masses d'eaux chaudes apportées par d'autres courants océaniques. Ces eaux profondes remontent dans l'Océan Pacifique et l'Océan Indien, et circulent en direction de l'Atlantique Nord via la circulation de surface. Une estimation du temps d'échange des eaux atlantiques vers le Pacifique est d'environ 1000 ans, une inertie contribuant à la régulation du climat terrestre (IPCC, 1995).

Tous ces processus (dissolution du CO₂ dans les eaux marines qui est fonction de la température, de la salinité et du pH des eaux, la circulation thermohaline) au sein de l'océan sont complémentaires et participent activement aux variations du cycle du carbone via les échanges induits avec le CO₂ atmosphérique. Un dernier facteur lié à l'océan et au cycle du carbone, est la présence de la glace de mer dans les hautes latitudes. Sa présence et son extension influent sur l'albédo de la surface de l'océan, entraînant un refroidissement des eaux de surface et sur la circulation thermohaline. Stephens et Keeling (2000) ont suggéré que la glace de mer en hiver a empêché le dégazage de CO₂ provenant des eaux remontées des profondeurs autour de l'Antarctique pendant les périodes glaciaires. Cet effet aurait contribué aux faibles teneurs de dioxyde de carbone dans l'atmosphère à ces époques.

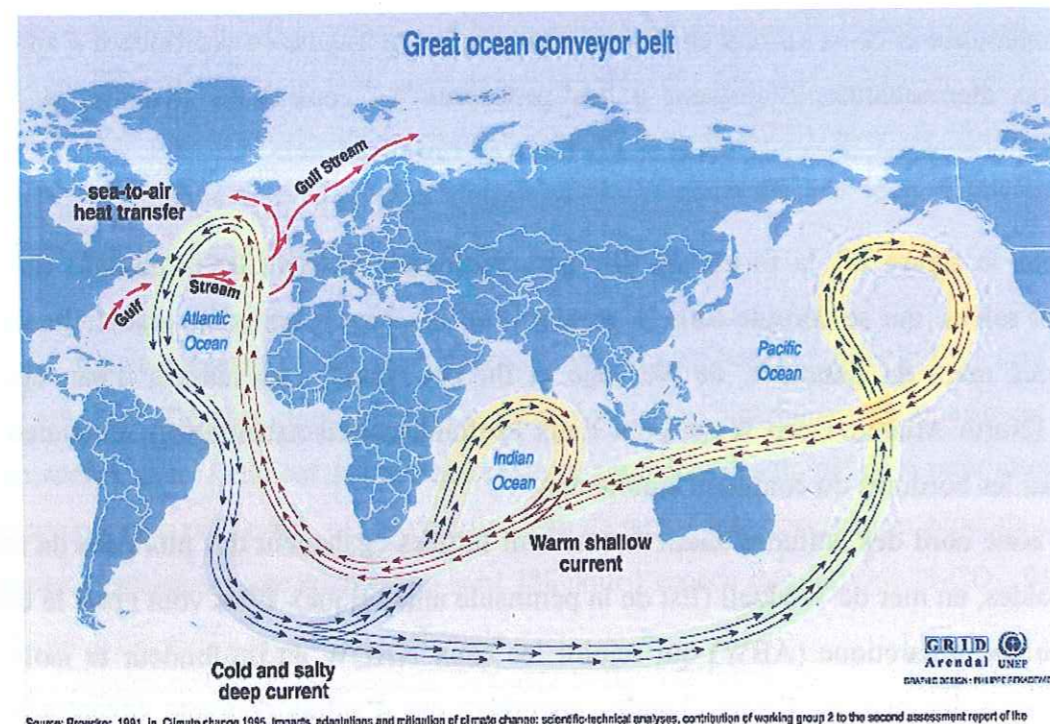


Figure I.5- Schéma simplifié de la circulation thermohaline dans l'océan mondial

Cette figure est un récapitulatif de la circulation thermohaline, avec en bleu, le courant profond qui transporte les eaux froides vers l'hémisphère sud, et en rouge, les eaux chaudes qui remontent dans le Pacifique Nord et l'océan Indien, atteignant l'Atlantique Nord et refermant la boucle océanique.

↳ Les processus biologiques

L'activité biologique marine, c'est-à-dire la production de matière vivante (transformation du carbone en molécules carbonatées CaCO₃ et en matière organique (DOC) et (POC) pour carbone organique dissous et carbone organique particulaire respectivement) par les algues microscopiques (phytoplancton) en suspension dans les eaux de surface (éclairées donc propices à la photosynthèse), consomme du CO₂ dissous qui se renouvelle aux dépens de l'atmosphère (~90 Gt/ an sont échangés, 88 sont rejetés vers l'atmosphère [IPCC, 2001]). Le carbone est alors fixé et alimente plusieurs voies de transformation, c'est la chaîne trophique marine (cf. fig. I.6).

Le phytoplancton est consommé par des animaux planctoniques (zooplancton) qui sont consommés à leur tour, par des organismes plus grands (poissons), etc. Le carbone ainsi photosynthétisé est transmis sous forme de stock de détritus plus ou moins durables

(squelettes, particules fécales), soit reminéralisé par respiration aux différents échelons de la chaîne alimentaire (cf. fig. I.6). Si cette dernière a lieu dans les eaux superficielles, le CO₂ rejeté est de nouveau échangé avec l'atmosphère (~90%, IPCC, 1995).

Une quantité non négligeable est aussi exportée vers les profondeurs par des organismes effectuant des migrations verticales, ou sous forme détritique où les particules sont plus denses que l'eau (cellules de phytoplancton mortes, squelettes d'animaux sous forme de tests calcaires CaCO₃). Un flux de carbone d'environ 45 Gt de carbone par an de la surface vers les profondeurs se produit donc en conséquence. Une faible fraction (0.01 Gt/an) finira stockée dans les sédiments marins pour des millions d'années pour constituer les roches sédimentaires, ou sera réémis vers l'atmosphère par le volcanisme.

Tous ces processus biologiques sont tributaires de la lumière, du CO₂ et des éléments nutritifs dissous (azote, phosphore,...) et de certains oligo-éléments tels que le fer. Etant donné que la teneur en CO₂ dissous est importante dans les eaux superficielles (la zone euphotique), la production de matière organique dépend essentiellement de la quantité en nutriments, c'est le facteur limitant. Cependant, les nutriments tels que le phosphore ou l'azote ne semblent pas limiter par exemple la production primaire dans l'océan austral, le fer reste alors le seul facteur limitant (Martin *et al.*, 1990 ; Kumar *et al.*, 1995).

Les autres régions dites oligotrophes (riches en nutriments, pauvres en chlorophylle) telles que l'Océan Pacifique Nord, l'Océan Pacifique Equatorial Est montrent aussi cette caractéristique (Martin *et al.*, 1994 ; Watson *et al.*, 2000). La faible quantité de fer entraîne une utilisation faible des nitrates et phosphates générant une réduction de la pompe biologique (Pedersen *et al.*, 2003). L'apport de fer à l'Océan Austral par les poussières continentales augmente pendant les phases froides, cette augmentation étant liée à l'expansion des déserts de Patagonie à ces époques (Andersen *et al.*, 1998 ; Mahowald *et al.*, 1999 ; Delmonte *et al.*, 2002). Une variation du climat peut provoquer un changement dans l'apport de ces nutriments dans la zone euphotique et engendrer une modification du taux de séquestration du carbone par le puits biologique marin et donc, de la concentration en CO₂ atmosphérique.

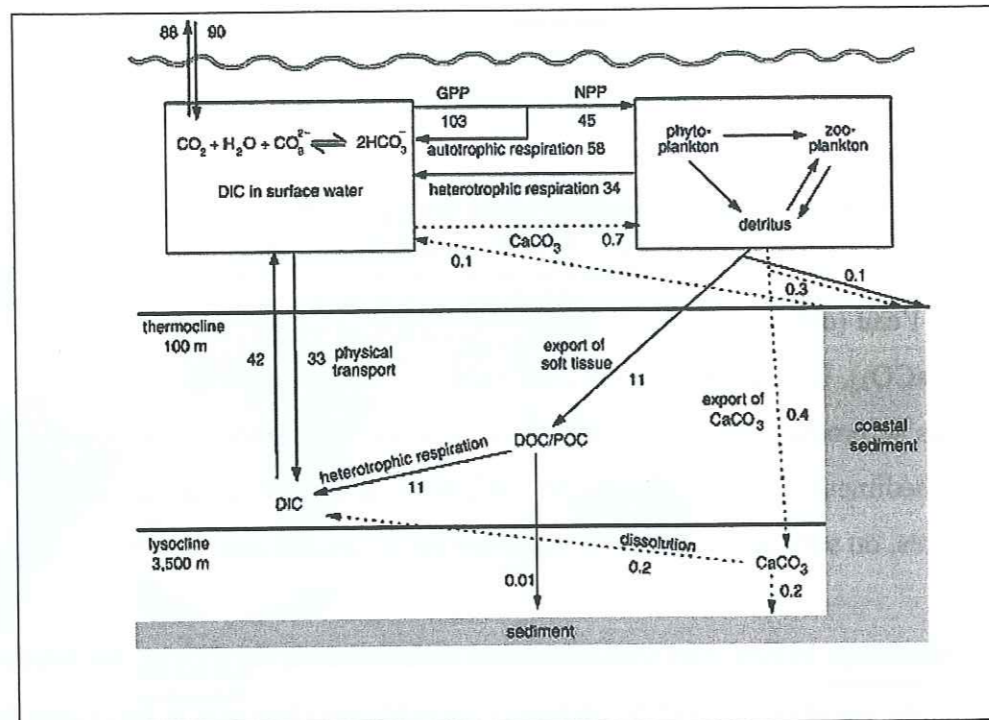


Figure I.6- Le système océan-atmosphère à l'équilibre en terme de cycle du carbone (IPCC, 2001)

Ce schéma présente deux blocs principaux avec les échanges de carbone qui se déroulent entre eux : le bloc « surface » où sont interconnectés le carbone inorganique dissous (DIC) produit par les processus physico-chimiques décrits plus haut, et le carbone organique dissous et particulaire DOC et POC. Le second bloc correspond à l'océan profond où les DOC et les POC sont transportés puis respirés en DIC ou enfouis dans les sédiments à l'instar des particules de carbonates de calcium (CaCO₃).

I.2c- Synthèse

En conclusion, le cycle du CO₂ est modulé par les échanges entre les réservoirs terrestres (l'océan et la biosphère continentale, le sol), le réservoir atmosphérique et le réservoir géologique. Le rôle de ces différents réservoirs dépend de plusieurs facteurs, tous liés au climat : les paramètres physico-chimiques des eaux océaniques (température, salinité, pH), la circulation (thermohaline), les apports en éléments nutritifs (fer, nitrate, phosphate, silicium) et les processus biologiques au sein de l'océan et de la biosphère terrestre, l'extension des types de plantes (C3 et C4), les sols. Tous ces paramètres varient au cours du temps. On estime que l'océan a joué un rôle essentiellement de puits pendant les périodes

glaciaires et de source de CO₂ pendant les périodes interglaciaires. La biosphère terrestre a quant à elle, eu une grande influence pendant les phases de déglaciation où elle a emmagasiné du CO₂ (600 Gt C/an environ) en quantité nécessaire pour équilibrer le dégazage de CO₂ par l'océan global à cette époque (Pedersen *et al.*, 1996). La variation des teneurs en CO₂ depuis le Dernier Maximum Glaciaire n'est pas encore totalement expliquée et présente des processus mis en jeu différents des actuels, c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de préciser les processus d'échange de CO₂ au cours de l'Holocène.

Connaître et comprendre l'influence de ces divers facteurs qui ont un impact sur le rôle de source et de puits des réservoirs terrestres est essentiel pour estimer les mécanismes impliqués dans le futur, vis-à-vis notamment de l'action humaine (déforestation, feux de biomasse...). Les flux de CO₂ entre l'atmosphère, l'océan et la biosphère terrestre au cours de l'Holocène sont de ce fait primordiaux à comprendre car ils participent à la mise en place des échanges qui se poursuivent aujourd'hui, et surtout, ces flux contrôlent les concentrations de CO₂ atmosphérique enregistrées dans le passé et aujourd'hui.

L'outil permettant de contraindre les variations de concentrations en CO₂ (par là-même celles des sources et puits de ce gaz), et de mieux estimer ces flux, est l'analyse isotopique. En effet, l'étude des isotopes stables est basée sur la différenciation que peut exercer un processus physico-chimique sur les isotopes d'un même élément, comme ici le carbone. Les processus biogéochimiques naturels tels que les échanges de CO₂ entre les différents réservoirs terrestres, induisent un fractionnement isotopique de l'élément carbone.

Ainsi, le ¹²C du CO₂ atmosphérique est assimilé plus rapidement que le ¹³C par la végétation lors de la photosynthèse, ce qui, lorsque l'on compare leur abondance relative dans l'atmosphère, génère une signature isotopique propre à ce réservoir.

Ainsi, la composition isotopique que nous mesurons dans les glaces est la résultante des différents échanges entre les réservoirs océan biosphère atmosphère. C'est pourquoi l'étude des variations de dioxyde de carbone et de son rapport isotopique δ¹³C au cours de l'Holocène et du cycle du CO₂ en général, devait faire l'objet de cette thèse. Nous verrons plus loin que cela n'a pu être réalisé pour des raisons expérimentales.

I.3- Le cycle naturel du CH₄

Le méthane est le second gaz à effet de serre à l'état de trace dans l'atmosphère. Il participe activement au bilan radiatif de la Terre (environ 15 à 20% du forçage radiatif total actuellement observé (Lelieveld *et al.*, 1998)) malgré une durée de vie dans l'air estimée à 8,4 années (IPCC, 2001). Ce gaz est émis par plusieurs sources que nous allons énumérer par la suite, son cycle naturel mettant en avant un puits principal, les radicaux hydroxyles (OH).

I.3a- Les sources naturelles de CH₄

Les sources naturelles de méthane vers l'atmosphère, sont situées surtout dans les hautes et moyennes latitudes nord et les basses latitudes. Ce gaz est produit selon trois processus généraux :

- 1) par décomposition bactérienne de la matière organique dans des conditions anaérobies (c'est-à-dire en absence d'oxygène) grâce à l'existence de bactéries méthanogènes
- 2) par voie thermique, lors de processus de combustion incomplète (feux de biomasse)
- 3) par dégazage depuis des réservoirs naturels de gaz.

La production de méthane au sein de la biosphère terrestre peut se schématiser par :



La voie biogénique de réduction du CO₂ est une voie rencontrée plutôt à basse température (hautes latitudes). La voie dominante porte sur la fermentation de l'acétate, lui-même produit de dégradation de la matière organique. Les principales sources naturelles (hors perturbation anthropique) sont les mangroves tropicales et les marais, les tourbières, et les pergélisols lors des périodes de fonte de la toundra sibérienne et canadienne. Les termites, les ruminants sauvages et les océans constituent d'autres sources biologiques plus mineures de méthane naturel. Les hydrates de méthane (clathrates) formés au fond des océans dans les

zones à forte accumulation organique, ou au cœur du pergélisol arctique, contribuent aussi aux émissions de CH₄ dans l'atmosphère non anthropisée (Lelieveld *et al.*, 1998).

Le méthane est donc globalement lié à l'activité biosphérique, majoritairement en domaine continental.

L'essentiel de ce que nous savons sur les facteurs qui contrôlent les émissions de CH₄ par les zones humides, provient d'études récentes sur des échelles spatiales assez petites. Ces études indiquent que des paramètres tels que la température, les précipitations et la productivité primaire [Schlesinger, 1996 par exemple], sont les facteurs dont dépendent les émissions de CH₄. L'image globale qui en ressort, est que des conditions humides (sols saturés) et des températures élevées sont favorables pour des conditions anoxiques et par là-même produire du méthane dans l'atmosphère.

Afin de mettre en relief la variabilité naturelle du bilan du méthane par rapport à la situation actuelle, le tableau suivant (cf. tableau I.1) compare les sources de CH₄ en atmosphère non anthropisée et anthropisée.

L'activité humaine a modifié les sources de CH₄ vers l'atmosphère et elle est responsable désormais d'environ 60% des sources globales de méthane. Ceci via des sources biogéniques telles que l'élevage de ruminants ou la culture du riz, mais il faut aussi tenir compte des feux de biomasse, des dégazages et fuites des exploitations minières, ou de la distribution de gaz naturel.

Sources naturelles de CH ₄ (en millions de tonnes par an)	Sources anthropiques de CH ₄ (en millions de tonnes par an)
Zones humides (marécages, tourbières ...) : 115	Rizières : 100
Océans : 10	Bovins : 80
Hydrates de CH ₄ : 5	Feux de forêts : 55
Termites : 20	Décharges : 40
	Gaz et charbon : 75

Tableau I.1 : Les sources naturelles et anthropiques de CH₄ selon Fung *et al.*, 1991

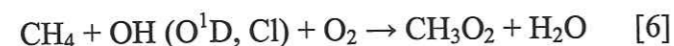
Même s'il reste des incertitudes (environ 75 % de l'estimation de la répartition géographique des sources et flux comme les zones humides ou les feux de biomasse, Crutzen, 1995) sur le cycle du méthane, il ne fait aucun doute que sa concentration a été multipliée par 2,5 en un peu plus d'un siècle et par 5 si l'on se réfère à la dernière période glaciaire (IPCC, 2001).

I.3b- Les puits de CH₄

Le puits principal (90%) provient de la destruction du méthane par les radicaux OH présents dans la troposphère (Brasseur *et al.*, 1993). Deux autres puits sont significatifs :

- le transport du CH₄ troposphérique vers la stratosphère (environ 30 à 40 Mt (10⁶tonnes) de CH₄ dans les conditions actuelles) où il sera détruit par les radicaux OH, ¹OD et Cl, et où sera formée de la vapeur d'eau stratosphérique (gaz à effet de serre).
- le processus d'oxydation par des bactéries méthanotrophes vivant dans les sols qui consomment aujourd'hui environ 30 Mt de CH₄ par an (Rigwell *et al.*, 1999).

La réaction initiale d'oxydation du CH₄ peut se schématiser par :



La chaîne complète de l'oxydation du méthane implique d'autres composés présents dans la troposphère (CH₃, CH₃O₂, CH₃O, CH₂O, HCO, O¹(D), Cl, NO, NO₂ et O₂) (Thompson, 1992). En consommant (ou produisant selon les teneurs en NO_x) des OH, le méthane possède un rôle important sur la capacité oxydante de l'atmosphère. L'oxydation du méthane conduit in fine à du CO₂ et de la vapeur d'eau et peut produire de l'ozone sous des conditions où l'atmosphère est riche en oxyde d'azote (Cicerone et Oremland, 1988). Ainsi, de par ces sous-produits d'oxydation, le CH₄ a un effet indirect sur le climat (effet de serre du CO₂, de l'O₃ et du H₂O) [Lelieveld et Crutzen, 1992].

La concentration du méthane dans l'air dépend donc de la compétition entre émission et destruction. En période glaciaire, l'oxydation photochimique du CH₄ semble accentuée (Thompson *et al.*, 1993). Les basses teneurs de CH₄ enregistrées dans les glaces durant les glaciations résulteraient donc pour partie (de l'ordre de 20 à 30 %) d'une augmentation du puits ; mais cette dernière requiert au préalable une diminution des sources. On invoque alors une diminution de l'étendue des zones marécageuses et des tourbières (Chappellaz *et al.*, 1993), en particulier dans la zone intertropicale.

A partir de mesures réalisées sur les glaces du Groenland, ces mêmes auteurs, ont conclu que l'augmentation des teneurs de CH₄ du Dernier Maximum Glaciaire au début de l'Holocène (450 à 700 ppbv correspondant à 53 Tg de CH₄ par an) était due à une croissance massive des zones humides dans les régions tropicales, accompagnée d'une source moyennes-hautes latitudes nord (40 Tg de CH₄ par an). Des études récentes montrent des dégazages régionaux de CH₄ à partir des clathrates présents dans les sédiments océaniques durant les derniers 60000 ans (Kennett *et al.*, 2000), mais la plupart de ce méthane doit avoir été oxydé par des bactéries avant d'atteindre l'atmosphère compte tenu de la traversée de la colonne d'eau sus-jacente. Des mesures à haute résolution effectuées sur l'air piégé dans les glaces polaires, ne révèlent aucune preuve de fortes augmentations de CH₄ atmosphérique (Brook *et al.*, 1999) en liaison avec une décomposition à large échelle d'hydrates de méthane.

L'étude de la période Holocène sur les carottes de glace des forages GRIP (Groenland) et Byrd (Antarctique) a montré une variation des teneurs et du gradient de méthane qui existe entre les deux hémisphères et a confirmé une contribution majeure des tropiques sur les flux de CH₄ dans l'atmosphère avec une modulation des sources de l'Hémisphère Nord (Chappellaz *et al.*, 1997).

Cependant, ces observations ont été obtenues avec une faible résolution temporelle, c'est pourquoi une étude à haute résolution sur un profil continu a été réalisée dans le cadre de cette thèse, pour mieux estimer les variations des sources, et ainsi appréhender le cycle de ce gaz à effet de serre dans une atmosphère pas ou peu anthropisée.

I.4- Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de mettre en évidence les différents processus physico-chimiques et biologiques qui participent au cycle naturel du carbone. La période du Quaternaire récent a en particulier fait l'objet de notre attention car les quatre cycles climatiques enregistrés au sein des glaces polaires ont permis de mettre en exergue le lien étroit des cycles biogéochimiques du gaz carbonique et du méthane avec le climat (cf. fig.I.1). La reconstitution des teneurs en CO₂ et CH₄ au cours de la succession de glaciations et de stades interglaciaires, a apporté des informations importantes sur leur cycle naturel, en déterminant leur sensibilité aux variations climatiques et en mettant en relief les paramètres principaux qui ont participé aux variations de leurs concentrations. Cependant, l'objet de notre étude porte sur une période considérée comme relativement stable d'un point de vue climatique par la communauté scientifique au regard des grands cycles climatiques glaciaire-interglaciaire mais qui présente toutefois une variabilité du climat différente selon la latitude considérée : l'Holocène, où nous nous attendons sur la base des observations précédentes, à de faibles variations de ces deux gaz à effet de serre. Ils présentent néanmoins des variations significatives sur l'ensemble de l'Holocène (20 ppmv et 150 ppbv pour le CO₂ et le CH₄ respectivement) par rapport aux précédents interglaciaires (Flückiger *et al.*, 2002). Il est alors important sur la base des processus décrits dans ce chapitre de discuter les causes de ces variations. Une étude à plus haute résolution des variations du gaz carbonique et du méthane au cours de ce travail de thèse aidera à préciser les mécanismes impliqués dans le cycle du carbone global. Ceci fera l'objet du chapitre V.

Chapitre II

L'archive glace

II.1- Généralités

Les archives glaciaires sont considérées comme l'outil le plus fiable pour préserver l'histoire de la composition de l'atmosphère passée. Les glaces enregistrent essentiellement les gaz traces tels que le CO_2 et le CH_4 (Petit *et al.*, 1999), les aérosols et les poussières de différentes origines (Basile, 1997, Delmonte *et al.*, 2002), soit au moment du dépôt de la précipitation neigeuse soit au moment de l'emprisonnement de l'air c'est-à-dire lors de la fermeture des bulles d'air qui sont piégées dans la glace (cf. fig. II.1).

Les échantillons de glace prélevés par carottage sur les calottes polaire, et analysés pour les compositions de CO_2 et de CH_4 , contiennent plusieurs milliers de bulles d'air qui se sont fermées à des périodes de temps variables (Raynaud *et al.*, 1993). L'âge de l'air sera alors évalué au moyen d'un profil de distribution probabiliste de l'âge à une profondeur donnée (Schwander, 1989). De plus, la transformation de la neige en glace et le piégeage du gaz en parallèle, implique que l'air qui se retrouve enfermé dans une bulle, ait un âge plus jeune que l'âge de la glace environnante (lequel correspond au temps de dépôt de la neige en surface).

Le seul moyen direct pour dater l'air occlus dans la glace serait l'analyse en carbone 14 du CO_2 de cet air. Cependant, de nombreuses incertitudes existent sur cette technique (Andrée *et al.*, 1986). En conséquence, pour dater un échantillon d'air à une profondeur donnée, on procède en deux étapes :

1 : on date la glace en fonction de la profondeur par repérage d'horizons repères tels les couches de cendres volcaniques, par le comptage des couches annuelles, par les mesures isotopiques de cosmogéniques (Be^{10}), par calage avec des homologues datés et enregistrés ailleurs, ou par des modèles glaciologiques.

2 : on détermine la différence d'âge entre l'air des bulles et la glace environnante ou Δage , en fonction de la profondeur. Ce Δage dépend essentiellement de la vitesse de densification du névé et varie en fonction des périodes climatiques. Par exemple, au site antarctique de Dome C, le processus de formation des bulles d'air, implique un décalage d'environ 2000 ans avec la glace sur la période holocène et 5500 ans lors du dernier maximum glaciaire (Schwander *et al.*, 2001).

Ainsi, les processus qui gouvernent le piégeage des gaz au sein de la matrice glace concernent la première section de ce chapitre. Nous verrons dans quelle mesure ces bulles reflètent l'atmosphère passée et ce, en considérant l'évolution de ces occlusions gazeuses après leur emprisonnement et les conséquences sur la représentativité des signaux atmosphériques de CO_2 et CH_4 . Enfin, je conclurai ce chapitre sur le choix des sites, des carottes et des méthodes expérimentales qui permettent d'obtenir un enregistrement fiable de l'évolution du CO_2 et du CH_4 atmosphérique.

II.2- L'emprisonnement du gaz dans la glace

Nous allons détailler dans cette section la structure de transformation neige-névé-glace puis nous analyserons les processus d'incorporation des gaz dans la glace.

II.2a- La structure neige-névé-glace

A la surface des calottes polaires, les couches de neige fraîchement tombées sont rapidement remaniées sous l'effet du vent et des gradients thermiques pour former un matériau de densité d'environ 0,3-0,4 avec une porosité de 55% (Schwander, 1993a). Ce

matériau granulaire est en contact direct avec l'atmosphère sus-jacente. Sous l'action mécanique du vent, du gradient thermique et de la charge de neige qui s'accumule, les grains de neige vont s'arrondir et glisser entre eux jusqu'à atteindre la compaction maximum d'un matériau granulaire (une densité d'environ 0.55 pour des particules de glace) (Benson, 1962 ; Gow, 1975 ; Alley, 1987 ; Arnaud, 1997).

La figure II.1 représente les différentes étapes de transformation de la neige en glace à la surface d'une calotte polaire. Elle indique l'évolution de la densité en fonction de la profondeur pour le site de Vostok, jusqu'à environ 120 mètres, limite où les bulles d'air sont toutes fermées. Les évolutions de la porosité fermée et de la concentration de CO_2 sont mesurées sur la neige et dans l'air interstitiel du névé. Les processus de diffusion limitant la propagation de la perturbation anthropique dans le névé, les concentrations de CO_2 décroissent avec la profondeur. La teneur du niveau le plus profond, proche de 320 ppmv, correspond à celle de l'atmosphère du milieu des années soixante (les images au microscope montrent l'évolution des porosités dans le matériau et la formation des petites bulles d'air).

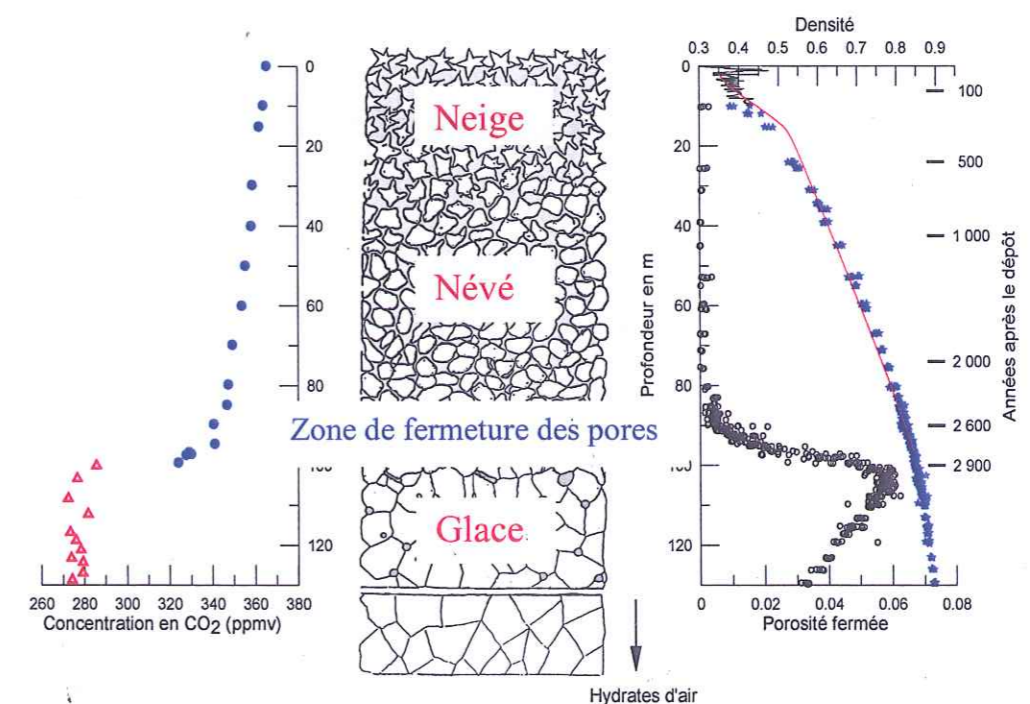


Figure II.1 : Représentation de la transformation de la neige en glace en fonction de la profondeur (Barnola, com. pers.) La figure de gauche représente l'évolution de la concentration en CO_2 à l'intérieur du névé polaire ; la figure à droite, les profils de densité et de porosité ouverte sur les 120 premiers mètres de la calotte polaire.

La profondeur à laquelle la compaction maximale est atteinte, zone dite de *transition neige-névé*, est variable selon la température et le taux d'accumulation du site. Elle est généralement située vers 10 m, profondeur à laquelle les gradients thermiques deviennent faibles. Le matériau continue à se densifier, mais plus lentement, par déformation plastique des grains aux points de contact. La porosité diminue au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans le névé et se transforme peu à peu en porosité fermée (zone de fermetures des pores ou « close-off »). L'air interstitiel du névé reste cependant toujours en contact avec l'atmosphère jusqu'à ce que les pores se ferment, ce qui se produit entre les densités 0,8 et 0,83 environ. Cette transition correspond à la transition névé-glace. Elle se produit suivant les sites et les conditions climatiques, entre 50 et plus de 100 mètres de profondeur. On atteint alors la *zone de la glace bulleuse*. L'air piégé dans ces bulles est complètement isolé de l'atmosphère. Puis, avec la profondeur, la charge s'accroissant, la pression dans les bulles augmente et tend à s'équilibrer avec la pression hydrostatique environnante.

Au cours de la transformation neige-névé-glace, le transport du gaz connaît une cinétique particulière que nous allons décrire dans la section suivante.

II.2b- Le transport du gaz dans le névé et son piégeage dans la glace

Il existe trois zones pour le transport du gaz dans le matériau poreux (Schwander, 1989 ; Arnaud, 1997).

Cette caractéristique est illustrée sur le schéma de principe suivant (cf. fig. II.2)

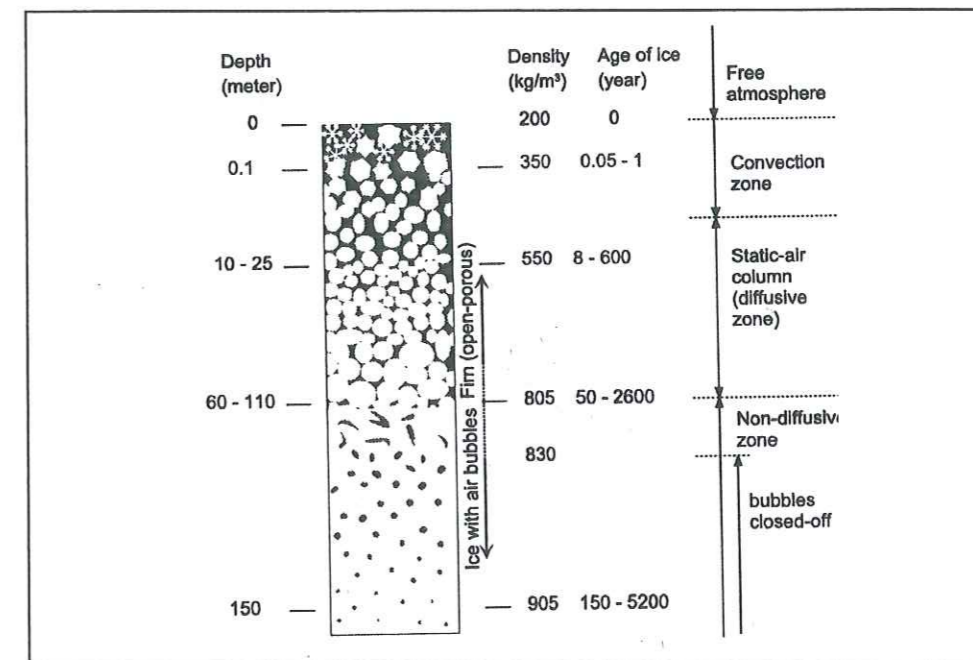


Figure II.2- Processus de densification du névé et modes de transport du gaz de la surface vers la glace

La première zone correspond à la partie supérieure du matériau. C'est la zone de mélange ou zone convective (Schwander, 1993a ; Bender *et al.*, 1994). L'air interstitiel peut échanger avec l'atmosphère par mouvement de convection. Ces mouvements d'air sont liés aux gradients de température et de pression régnant dans cette zone. Les variations de la pression atmosphérique dues aux conditions météorologiques, le vent de surface (Colbeck, 1989), ont des effets sur ces gradients de pression. Toutes ces perturbations peuvent entraîner une homogénéisation entre l'air atmosphérique de la surface et l'air présent dans les pores ouverts.

A partir de la profondeur de ~8 m, on entre dans la zone dite « *diffusive* » qui représente environ 90% de l'épaisseur du névé. Le transport du gaz est dû à la diffusion des gaz sous l'effet des gradients de concentrations liés aux modifications des teneurs atmosphériques des différents gaz. De plus, l'effet de gravité entraîne à l'équilibre un enrichissement en molécules les plus lourdes dans le fond du névé (Craig *et al.*, 1988 ; Schwander *et al.*, 1993a).

Le processus de densification du névé conduit à l'isolement de l'air dans les inclusions que sont les bulles d'air : c'est la zone du « close-off » ou *zone non-diffusive* (cf. fig. II.2). En d'autres termes, il s'agit de la zone où il y a coexistence de pores ouverts et de bulles fermées (Arnaud, 1997). Le transport du gaz occlus dans les bulles fermées est alors réalisé par enfouissement des couches de glace.

Tous ces processus sont différents d'un site à l'autre, notamment les processus cinétiques, et sont fonction essentiellement des conditions météorologiques qui règnent en surface (température et taux annuel d'accumulation de neige).

II.3- Validité de l'enregistrement des teneurs en CO₂ et CH₄ dans la glace

Lors du transfert des molécules de gaz du névé vers la glace, les processus qui lui sont associés peuvent modifier la composition finale du gaz dans la bulle d'air occlue au sein de la glace (cf. fig. II.3).

Un phénomène de physio et chimisorption de gaz peut se produire à la surface de la neige et des cristaux de glace (Raynaud *et al.*, 1993). Des analyses sur la période récente montrent que le CO₂ et le CH₄ prélevés dans les carottes de glace antarctique est en bon accord avec les mesures directes dans l'atmosphère (Rasmussen *et al.*, 1982 ; Neftel *et al.*, 1985 ; Etheridge *et al.*, 1992). Dans le cas où une physisorption aurait eu lieu, nous mesurerions une concentration différente de celle de l'atmosphère due à une modification des teneurs réalisée avant que l'air soit piégé dans la glace.

II.3a- Processus physiques qui modifient la composition initiale du gaz lors du transport du gaz

Dans la zone diffusive du névé (cf. fig. II.2), l'effet de séparation des gaz par gravité et diffusion moléculaire modifie la composition de l'air piégé au sein des bulles. Sans mélange de l'air par convection, les molécules de gaz les plus lourdes vont vers le fond du névé par gravité. Ce processus est lent car la porosité ouverte diminue en profondeur, la circulation des molécules devient alors de plus en plus difficile. En conséquence, l'air est légèrement différent de l'air atmosphérique en surface de la calotte, au moment où il est piégé dans les bulles. Cet effet est très faible, de l'ordre de 1% et peut être corrigé si nécessaire. Par exemple, en Antarctique, l'effet maximum de la gravité conduit à des teneurs en méthane, 0,4 à 0,9% plus petites que les teneurs en surface (Sowers *et al.*, 1989). Il reste donc négligeable par rapport aux erreurs expérimentales.

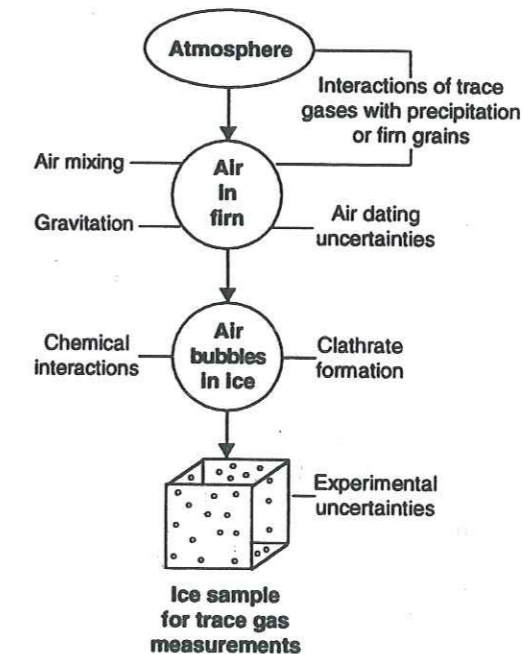


Figure II.3- Diagramme illustrant les processus physiques du piégeage de l'air dans la glace et les sources d'incertitudes de l'enregistrement atmosphérique (Raynaud *et al.*, 1993)

Les processus de diffusion et de piégeage induisent des incertitudes sur la datation de l'air. En effet, toutes les molécules n'effectuent pas le même trajet, ne migrent pas à la même vitesse dans le névé, et surtout, ne sont pas piégées en même temps. Une distribution en âge à une profondeur donnée est alors nécessaire ce qui entraîne un signal temporellement dispersé par ces phénomènes physiques. Des modèles de diffusion des gaz dans le névé ont été développés pour résoudre cette difficulté (Arnaud, 1997) et appliqués aux signaux de CO₂ et de CH₄ (Aballain, 2002).

Dans la glace bulleuse, la composition initiale du gaz peut être altérée suite à la formation de clathrates ou la présence de fractures à diverses profondeurs. Avec la profondeur, la pression au sein des bulles tend à s'équilibrer avec la pression environnante (pression hydrostatique) et le volume des bulles diminue. Lorsque la pression atteint une valeur critique (pression de formation des clathrates), les molécules de gaz s'associent à des molécules d'eau pour former des hydrates ou amas de clathrates (Miller, 1969 ; Shoji et Langway, 1987). Ce phénomène prend place à des profondeurs de 500 à 1250 mètres de profondeur à Vostok par exemple (Lipenkov, 1989), mais il varie selon les sites. Gow *et al.* [1968], ont observé sur la carotte antarctique de Byrd (2164 m) qu'à partir de 1200 m environ, plus aucune bulle n'est visible (Gow *et al.*, 1968).

Un fractionnement entre le CO₂ des bulles et des clathrates (migration des molécules d'eau et de gaz vers les hydrates d'air) peut se produire lors de la formation des clathrates (Anklin *et al.*, 1997). Cependant, la glace couvrant la période qui nous intéresse, c'est-à-dire l'Holocène, est clairement au-dessus de la zone de clathrates et nous n'avons pas de problèmes causés par ce phénomène aussi bien sur le site de Dome Taylor (Indermühle *et al.*, 1999) qu'à Vostok ou Dome C, sites d'étude antarctiques.

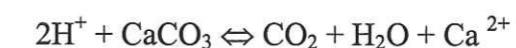
Enfin, les fractures créées à la surface des carottes au cours du forage ou après, peuvent piéger de l'air contaminant. Des « cracks » thermiques ou de pression se produisent aussi lors de la décompression des bulles d'air. Ils se présentent sous forme de petites fractures planes et peu étendues autour de la bulle. Des zones de fractures ou « brittle zone » qui s'étendent généralement de 250 à 1400 m de profondeur, contiennent une forte densité de fractures. Si des fluides de forage s'infiltrèrent via des fractures dans la glace, les concentrations des gaz traces peuvent être modifiées. Cependant, les mesures réalisées sur la carotte de

Vostok sur des échantillons ne présentant pas de fractures de surface à l'observation, montrent des variations similaires en CO₂ et CH₄ sur les dernières transitions glaciaire-interglaciaires sachant que la plus récente est enregistrée dans la « brittle zone » (Raynaud *et al.*, 1993).

II.3b- Processus chimiques qui modifient la composition initiale du gaz

Lorsque la température estivale atteint 0°C, la neige fond puis regèle et peut alors piéger l'air dissous dans l'eau de fusion, d'où une modification importante de la composition de l'atmosphère piégée par la suite dans ce niveau de glace.

Des interactions chimiques gaz CO₂-glace ou clathrates-glace sont possibles via les impuretés déposées lors de précipitations neigeuses ou en surface de la neige par dépôt sec. En effet, la glace peut contenir des acides et des carbonates générant une production in-situ de CO₂ (Delmas *et al.*, 1993) suivant l'équation :



Le CO₂ peut également être produit par oxydation de la matière organique. Anklin *et al.*, en 1997, font remarquer que pendant les transitions climatiques, les teneurs que l'on obtient pour le CO₂ au Groenland sont systématiquement plus élevées que celles mesurées en Antarctique (Anklin *et al.*, 1997 ; Stauffer *et al.*, 1998). L'exemple de Dye 3 (Groenland) montre des concentrations de 350 ppmv à l'Holocène alors qu'au site de Byrd en Antarctique, on atteint seulement 290 ppmv.

De plus, on remarque pendant les périodes stables d'un point de vue climatique et en absence d'apports de poussières supplémentaires dans les glaces, les teneurs en CO₂ sont systématiquement supérieures de 20 ppmv au Groenland versus Antarctique (Anklin *et al.*, 1995 ; Barnola *et al.*, 1995). Ce phénomène est lié directement au fait que les glaces de l'hémisphère nord contiennent 10 fois plus de matière organique que celles de l'hémisphère sud (Anklin *et al.*, 1995).

De même, les glaces antarctiques contiennent 10 fois moins de carbonates que celles du Groenland ce qui nous amène à conclure que les mesures de CO₂ doivent être effectuées sur les glaces antarctiques pour s'affranchir de ces perturbations, sous toutefois la condition que les comparaisons entre différents enregistrements antarctiques (avec des températures, des taux d'accumulation sur chaque site et des concentrations en impuretés différents), montrent des variations semblables (Stauffer *et al.*, 2003). Si une telle comparaison n'est pas possible, un profil à haute résolution constitue la méthode la plus directe pour identifier les variations à court terme en particulier, causées par des artefacts tels que la présence d'impuretés. A propos du méthane, il n'existe aucune évidence d'une telle contamination ce qui nous autorise à étudier les variations de ce gaz en des sites groenlandais et antarctiques.

II.4- Conclusion

Les différents mécanismes cités qui peuvent modifier la composition initiale de l'air, sont mineurs (sauf en ce qui concerne le CO₂ au Groenland) même s'il est difficile de pouvoir quantifier de manière précise ces phénomènes. Cependant, différentes carottes de glace représentant des sites d'accumulation et de températures différentes, ainsi que des conditions de formation de clathrates variées, montrent les mêmes tendances des teneurs en CO₂ et CH₄ sur des périodes glaciaires-interglaciaires (Delmas *et al.*, 1980 ; Neftel *et al.*, 1988) ou la période Holocène en particulier (Indermühle *et al.*, 1999 ; Flückiger *et al.*, 2002).

Cette observation permet de conclure que l'enregistrement des gaz traces dans la glace de longues périodes de temps reflète de façon fiable la composition de l'atmosphère.

Il en ressort néanmoins qu'il est primordial de choisir des sites adéquats. En premier lieu, il est nécessaire de choisir des sites froids et secs c'est-à-dire sans fonte de surface ni percolation. Les sites idéaux concernent les régions centrales du Groenland et de l'Antarctique, tels les sites de forage GRIP ou Vostok et Dome C.

Pour l'étude de la période Holocène à haute résolution, il faut des sites où les températures sont froides et donc présentant des taux d'accumulation modérés à faibles. Ceci peut constituer une limite à la résolution temporelle désirée.

Comme indiqué plus haut, la qualité des carottes est importante en raison des possibles artefacts engendrés par des fractures ou la présence de clathrates. De plus, en ce qui concerne l'analyse du CO₂, le choix de la glace est primordial pour une seconde raison : les réactions acido-basiques qui peuvent avoir lieu en présence d'impuretés dans la glace. Nous choisissons donc pour l'analyse du CO₂ au cours de l'Holocène, le site de Dome C qui répond aux conditions précédemment citées, il pourra être comparé à d'autres résultats de sites antarctiques tels que Dome Taylor, Vostok (BH7), et D47 (cf. fig. II.4). En ce qui concerne le CH₄, nous choisissons d'étudier son évolution sur le forage groenlandais GRIP à Summit, et sur Dome C en Antarctique.

L'ensemble de ces analyses est réalisé selon des techniques expérimentales particulières à chacun de ces deux gaz, et décrit au chapitre suivant (cf. chap. III).

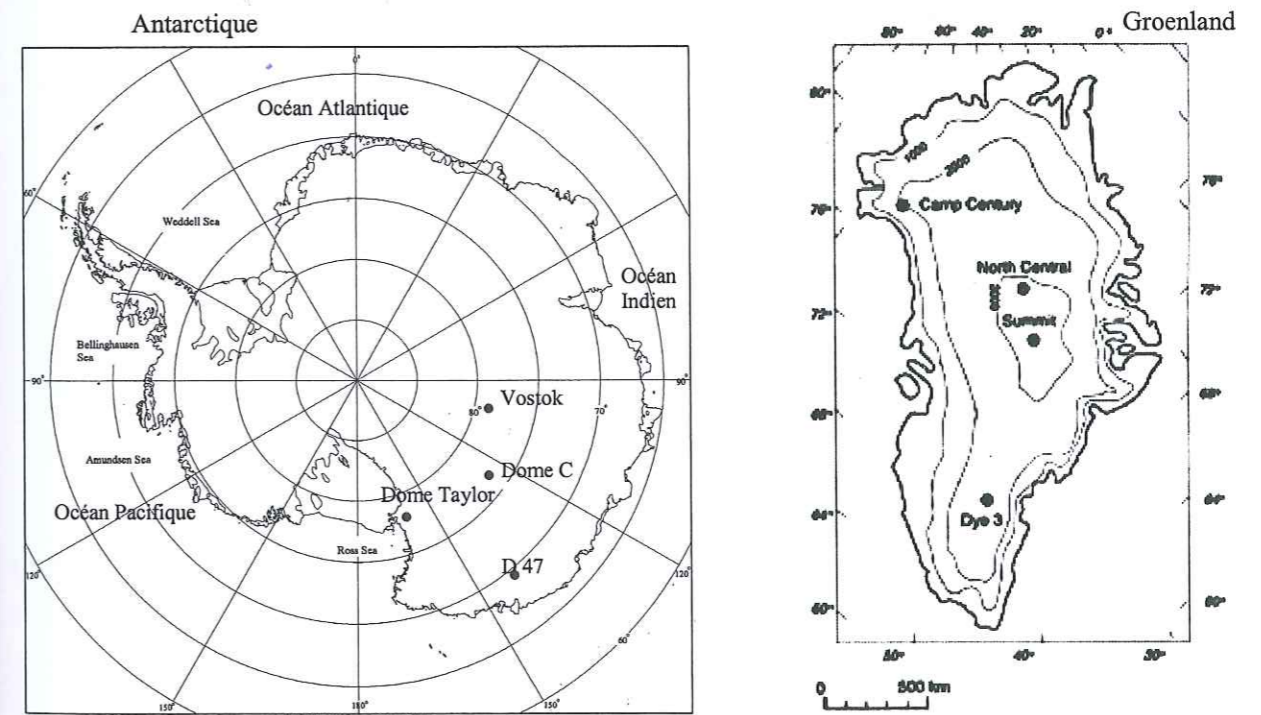


Figure II.4- Visualisation des sites de forage en Antarctique et au Groenland

Chapitre III

Techniques expérimentales

Cette partie développe les méthodes de mesure des gaz à l'état de trace que sont le CO_2 et le CH_4 . Chacune de ces méthodes a initialement été mise au point respectivement, au LGGE, par J-M. Barnola (Thèse, 1984) puis reprise par L. Pépin (Thèse, 2000), et J. Chappellaz (Thèse, 1990).

III. 1-Généralités

L'étude des gaz traces piégés dans les glaces polaires, implique une technique en trois volets : l'extraction de ces gaz de la matrice glace, le transfert de ces gaz et leur analyse (cf. fig. III.1), sujet qui fera l'objet de la section III.2.

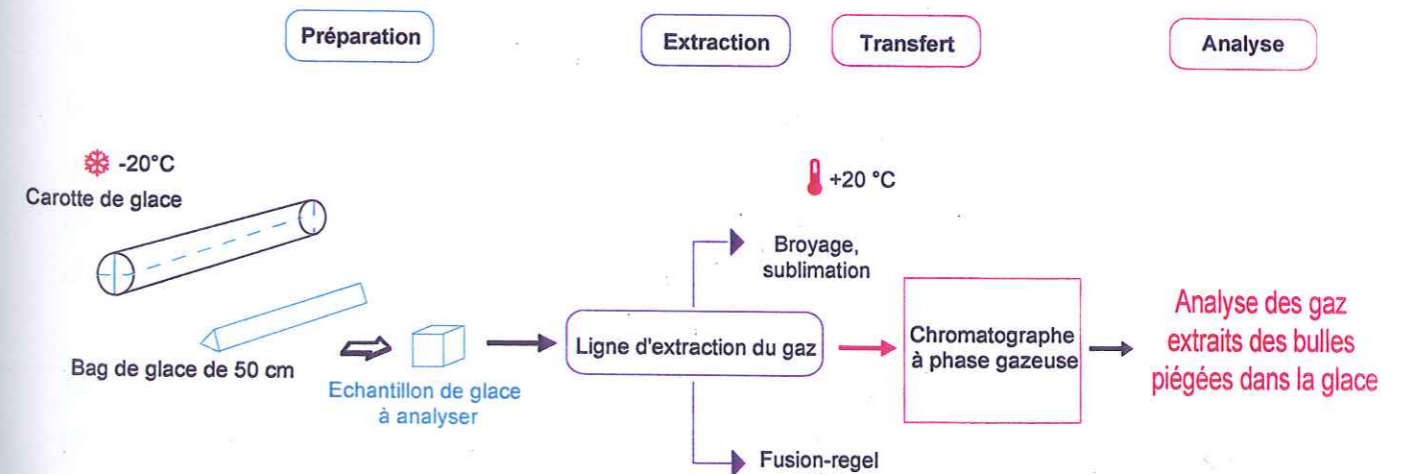


Figure III.1 : Schéma général de l'étude des gaz trace piégés dans les glaces polaires

III.1a- Méthodes d'extraction des gaz de la glace et leur transfert

Il existe deux méthodes principales pour extraire les gaz traces piégés dans la glace. La première est appelée « extraction sèche », c'est-à-dire sans fonte de la glace durant le processus d'extraction. Dans le cas des gaz extrêmement solubles comme le CO₂, la fusion rend l'extraction quantitative quasiment impossible. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre précédent (cf. chap. II), le CO₂ peut être produit par des réactions chimiques entre divers composants présents dans la matrice glace, tels des aérosols acides qui peuvent attaquer des poussières carbonatées et par là même produire du CO₂ gazeux (Anklin *et al.*, 1995).

L'*extraction sèche* consiste à placer un échantillon de glace dans une enceinte métallique sous vide. Il est ensuite broyé soit par contact répété de billes (Barnola *et al.*, 1983 ; Pépin, 2000) ou d'aiguilles placées dans l'enceinte (Zumbrunn *et al.*, 1982 ; Stauffer et Tschumi, 2000 ; Monnin *et al.*, 2001), soit par l'action d'une râpe sur laquelle l'échantillon s'use par mouvement de va-et-vient (Etheridge *et al.*, 1996).

Le broyage est réalisé à basse température, -20°C dans la plupart des laboratoires qui adoptent cette technique (Moor et Stauffer, 1984 ; Pépin, 2000 ; Sowers *et al.*, 1997) sauf au CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) où on opère à -80°C.

Au sein du LGGE, sont utilisés de gros et petits broyeurs (volume de 3 L et 150 cm³ respectivement), les premiers étant consacrés à l'étude d'échantillons de glace d'environ 500 g, quantité estimée nécessaire pour la mesure couplée des concentrations en CO₂ par exemple, le CH₄, le N₂O et le rapport ¹³C/¹²C (Barnola *et al.*, 1983 ; Moor et Stauffer, 1984). Les petits broyeurs sont conçus pour l'analyse des gaz qui nécessite une faible quantité d'analyte, ils travaillent ainsi sur une faible quantité de glace (30 à 50 g).

Une fois le gaz extrait, il est classiquement transféré vers le système d'analyse par simple détente du gaz dans une boucle de détente (exemple du LGGE dans la section III.1b) préalablement mise sous vide par un système de pompage, vide évalué à l'aide d'une jauge spécifique (Pirani par exemple) [Barnola *et al.*, 1983 ; Monnin *et al.*, 2001]. Après la détente du gaz, celui-ci est soit balayé par un gaz vecteur vers le système d'analyse (Barnola *et al.*, 1983), soit il est piégé sur des doigts froids (Tschumi et Stauffer, 2000 ; SIO (Scripps

Institution of Oceanography) : Wahlen *et al.*, 1991, Zumbrunn *et al.*, 1982) ou des cellules, refroidies à l'azote liquide ou plongées dans un bain d'alcool descendu en température par l'ajout d'azote liquide. Cette deuxième méthode de transfert permet également de piéger la vapeur d'eau émise sous forme de fines particules de neige formées pendant le broyage. En général, le gaz traverse directement des pièges à vapeur d'eau (-100°C) pour être condensé sur de minitubes à très basse température (Etheridge *et al.*, 1996 ; Wahlen *et al.*, 1991).

L'inconvénient majeur de cette méthode d'extraction est qu'elle ne permet de récupérer que ≈ 80% du gaz extrait des bulles (Zumbrunn *et al.*, 1982 ; Barnola *et al.*, 1983 ; Neftel *et al.*, 1983), car il subsiste toujours des fragments de glace non broyés ; d'autre part, l'importante surface spécifique de la glace broyée est susceptible de fractionner les traces gazeuses en fonction de leurs caractéristiques d'adsorption sur ce matériau (Wilson et Long, 1997).

Le broyage par billes introduit également un dégazage de méthane depuis l'acier inoxydable. Ainsi des teneurs en méthane trois fois plus élevées que celles normalement mesurées ont pu être observées par cette technique (J.Chappellaz, DEA). L'extraction sèche n'est applicable à ce gaz trace qu'en l'absence totale de frottement inox-inox : c'est le cas au CSIRO (broyage par râpe) qui utilise le même aliquot que celui du CO₂ décrit précédemment, et à l'Institut de Physique de Berne qui découpe la glace par un couteau fixé à un axe purifié en permanence sous flux d'hélium (Blunier *et al.*, 1993, Fuchs *et al.*, 1993).

Une seconde technique d'extraction sèche est la *sublimation* de l'échantillon de glace. L'extraction est réalisée avec un récipient en verre sur lequel un rayon infrarouge est appliqué pour chauffer la glace sous vide, toujours en-dessous de son point de fusion. Par exemple, un échantillon de glace de 20 g (Raynaud, Thèse de doctorat, 1976) ou 0.5 à 3 kg (Wilson et Long, 1997), est connecté à un groupe de pompage qui évacue le gaz atmosphérique présent dans la ligne et le récipient. Au cours du pompage et du chauffage infrarouge, ~2.5 à 10% de la glace est sublimé, permettant un nettoyage des différentes faces de l'échantillon, et l'évacuation du gaz contaminant et de fluides de forage.

Au fur et à mesure de la sublimation de la glace, la vapeur d'eau résultante est piégée sur des pièges chimiques (P₂O₅, MgClO₄ ou un ensemble billes de verre-P₂O₅) [Raynaud, 1976] ou sur des séries de pièges froids plongés dans des bains d'alcool refroidis à l'azote

liquide (-80°C par Wilson et Long, 1997 ; et -90°C par Güllück *et al.*, 1998). Ces derniers collectent environ 99% de la vapeur d'eau évacuée lors de la sublimation. Les gaz non condensables sont ensuite transférés depuis la ligne à vide par cryopompage sur un piège plus froid (14K, Güllück *et al.*, 1998).

L'avantage de cette technique est une efficacité d'extraction de 100% et une utilisation a priori pour tout gaz-trace. Mais c'est un processus lent qui s'approche de la température de fusion de la glace et qui donc, potentiellement, peut entraîner des réactions chimiques telles que la production de CO₂ in-situ par les carbonates piégés dans la glace (Anklin *et al.*, 1995). D'autant qu'au fur et à mesure de la sublimation de l'échantillon, les impuretés (particules, acides) deviennent de plus en plus concentrées dans la phase non sublimée.

La seconde méthode d'extraction du gaz est la méthode dite « humide » ou par *fusion-regel* de l'échantillon de glace, technique la plus couramment utilisée pour l'étude du méthane ou du protoxyde d'azote.

Cette méthode a été mise au point au LGGE pour les mesures de teneurs en air (Raynaud *et al.*, 1982). Au LGGE et à l'URI (Université de Rhode Island), l'échantillon de glace est déposé dans une cellule en verre fermée hermétiquement et sous vide, à une pression de 1 mbar maximum. La fonte de la glace permet ensuite le dégazage de l'air piégé dans les bulles au-dessus de l'eau de fonte. Cette eau est regelée par immersion progressive dans un bain d'alcool (-80°C à URI ou -50°C au LGGE) du bas vers le haut de la cellule forçant l'air dissous à s'échapper vers le volume mort de la cellule. Cet air fossile est alors classiquement transféré par détente.

La fusion puis le regel progressif permet d'expulser la plus grande partie des gaz dissous, et de réduire la pression de vapeur d'eau contenue dans la phase gazeuse (Chappellaz *et al.*, 1990 ; 1993).

L'inconvénient essentiel de cette technique est sa durée (le temps de fusion des échantillons atteint ~ 30 min, le regel ~1h30). Pour l'analyse du CO₂ comme expliqué précédemment, elle pose problème du fait de la forte solubilité de ce gaz ; Kawamura *et al.*, [2003] a récemment modifié cette méthode en évitant la phase de regel. Lors de la fusion de l'échantillon (~ 300 à 350 g), l'air extrait est piégé de façon continue sur un tube refroidi à -265°C via une série de pièges froids pour la vapeur d'eau. Le temps de fonte est alors réduit à

10 minutes, transfert du gaz compris (Kawamura *et al.*, 2003) ; l'équilibre chimique entre des espèces susceptibles de produire du CO₂ n'est donc pas atteint. Ce système rapide offre une efficacité d'extraction de 100%. La difficulté de sa mise en œuvre résulte dans le piégeage de la vapeur d'eau sans co-piégeage des gaz-traces.

En conclusion, les deux méthodes génériques d'extraction du gaz de la glace ont chacune, comme nous avons pu le voir, des avantages et des inconvénients. Il reste donc à inventer la technique idéale. L'une d'elle pourrait être une mesure optique non destructive des bulles de gaz, évitant toute interaction avec la matrice glace. Seulement, la quantité d'air typique contenue dans un gramme de glace est de 0,1 cm³. Des techniques précises de mesures de traces gazeuses sur de si faibles teneurs, restent à mettre au point.

III. 1b- Les systèmes d'extraction du gaz au LGGE

Les deux méthodes d'extraction des gaz utilisées au Laboratoire de Glaciologie, sont l'extraction par voie sèche pour la mesure du CO₂ et par voie humide pour l'étude du méthane.

⊗ La méthode d'extraction sèche : le broyage

C'est la méthode que j'ai utilisée pour l'étude du dioxyde de carbone dans la glace antarctique. Voici le principe de base :

Un échantillon de glace (cube de ~ 40 g) est découpé en chambre froide à -20°C après un examen à l'œil nu de la zone la plus saine, c'est-à-dire un repérage de fractures possibles créées lors du forage ou le transport. 3 à 5 mm de glace depuis chaque surface sont enlevés afin de limiter les risques de fractionnement lié à la diffusion préférentielle de certains gaz après le forage. En effet, Ikeda *et al.* (2001) montrent que le rapport N₂/O₂ mesuré dans des hydrates d'air de la carotte antarctique de Dome Fuji, augmente de façon graduelle avec le temps. Cette constatation est liée à une perte de gaz, préférentiellement l'oxygène, dans les

parties externes de la glace (Ikeda *et al.*, 2001). Cependant, ce processus affecte peu la partie interne de la carotte de glace c'est pourquoi, 3 à 5 mm de glace externe sont ôtés de la surface de nos échantillons. Le prélèvement s'effectue à l'aide d'une scie à ruban, préalablement nettoyée en découpant des copeaux de glace sans bulles. Avant l'introduction au sein de la cellule en inox (cf. fig. III-2, 3), l'échantillon découpé est encore scruté à l'œil pour s'assurer de l'absence de fissures internes. Au sein de la gamelle, le cube de glace est en contact direct avec trois billes (en inox également) de 12 mm de diamètre qui brisent dans un premier temps la glace en gros morceaux, et cinq billes de 8 mm réduisant ces morceaux en neige.

L'ensemble est fermé, toujours au froid, à l'aide de 4 écrous serrés avec une clé manométrique. L'étanchéité du système est obtenue par la pose d'un joint d'indium (1mm d'épaisseur) entre la cellule et son couvercle. Le serrage des écrous, écrase de manière uniforme ce joint.



Figure III.2- Gamelle, porte-échantillon de glace pour l'analyse du CO₂

On place le tout dans un bain d'alcool (éthanol dénaturé 95% - C₂H₅OH) refroidi à l'aide d'azote liquide jusqu'à une température de - 65°C environ. On connecte le système cellule-bain thermostaté à la ligne d'extraction constituée de tubes en inox (1/4 de pouce) et de vannes permettant d'isoler, au moment souhaité, l'échantillon du reste de la ligne.

A l'aide de la pompe turbomoléculaire en série avec une pompe primaire, on effectue le vide sur le raccord ligne-cellule et dans la cellule. Le vide est contrôlé grâce à une jauge pirani et la pression du gaz, lue sur un capteur Barocel. Un vide statique est effectué pour vérifier de possibles fuites de la ligne, phase observée sur un enregistreur SEFRAM.

L'ensemble bain thermostaté-cellule est ensuite déconnecté, et de retour en chambre froide, le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur vertical (2 fois 15s et 2 fois 30s d'après les tests réalisés dans les études précédentes ; cf. Barnola, 1984). De retour à la température ambiante du laboratoire, le vide ($\sim 10^{-4}$ mbars) est à nouveau fait sur la jonction ligne-cellule seule, le gaz que l'on veut analyser étant ensuite détendu dans la ligne à vide pour analyse (cf. §III.2)

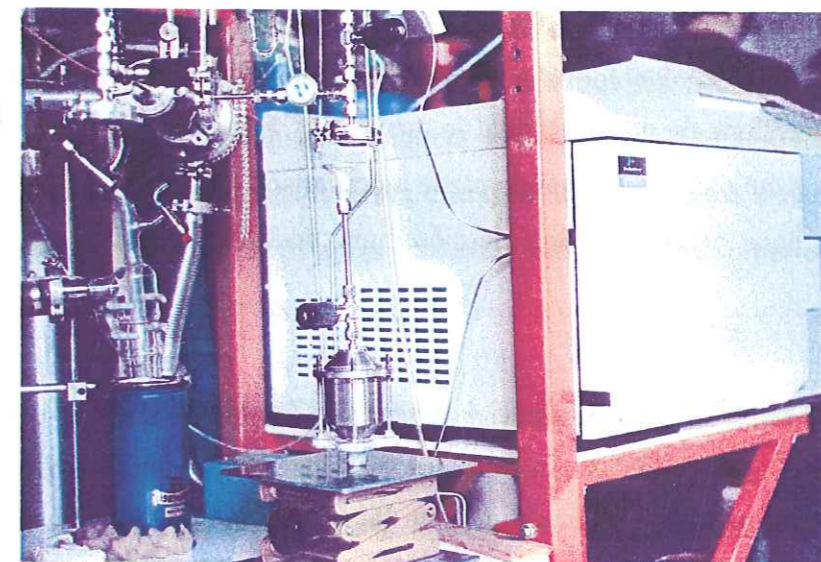


Figure III.3- La ligne d'extraction du CO₂

Le problème majeur que pose notre système de broyage est la production de particules de neige qui peuvent obstruer l'orifice de la cellule, et par là-même, modifier la pression du gaz détendu, soit par détente incomplète soit par apport de vapeur d'eau en excès lorsque ces particules se vaporisent dans la ligne à vide. Nous verrons un peu plus loin la conséquence sur l'estimation de la concentration de CO₂ que l'on mesure alors.

⊗ La méthode d'extraction humide : la fusion-regel

C'est la méthode que j'ai utilisée pour les mesures de méthane des glaces du Groenland et d'Antarctique. Elle permet d'extraire le gaz par fusion-regel, en utilisant un récipient en verre fermé par un couvercle plat. Plusieurs évolutions du système ont vu le jour au cours des dernières années. Initialement les cellules étaient fermées grâce à une surface rodée enduite de graisse à vide au silicone.

La fonte se déroulait en plongeant le récipient dans un bain-marie (temps de fusion de 10 à 12 minutes) et le regel par la base était réalisé par un générateur de froid qui comportait des cellules thermoélectriques à effet Peltier (Chappellaz, 1990). Deux groupes de pompage ont été installés sur la ligne d'extraction pour remplacer le seul groupe de pompage existant au préalable. En 1994, une nouvelle ligne à vide était construite permettant l'extraction du gaz de sept échantillons de glace pendant le même run. Entre 1999 et 2001, une troisième ligne d'extraction a été conçue, en grande partie automatisée, permettant l'analyse concomitante de onze échantillons. C'est avec cette dernière ligne décrite ci-dessous, que j'ai travaillé (cf. fig. III-4).

Le système de cellules-ligne de pompage est intégré dans un système électronique appelé EXAM (Extraction et Analyse du Méthane) piloté par le logiciel d'automatisation LabView. C'est une ligne automatique qui lance le processus de mise sous vide sur chaque échantillon de glace puis la phase de fusion-regel, la phase de calibration des chromatographes, et enfin la phase d'analyse des 11 échantillons.

Les mêmes précautions de découpe pour l'analyse du CO₂, sont appliquées pour celle du méthane. On découpe un échantillon d'environ 50 grammes, de forme pseudo-cylindrique biseauté à la base de manière à ce que la base de la glace soit en contact direct avec le fond de la cellule (diamètre de ~ 4 cm et hauteur de 4,5 cm). Cet échantillon est ensuite introduit dans une cellule en verre. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint en viton prenant place sur un raccord en verre de type Leybold DN50. Ce joint, posé chaud au moment de la fermeture de la cellule, est ensuite écrasé grâce à un collier de serrage pour raccord Leybold

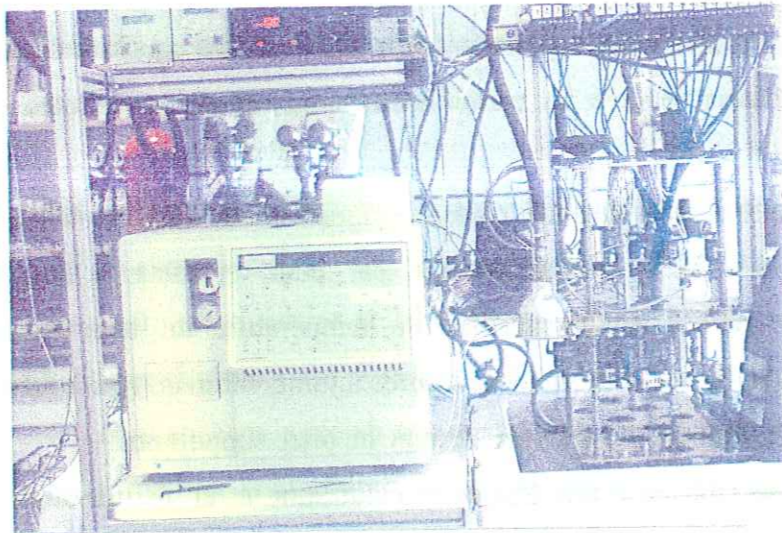
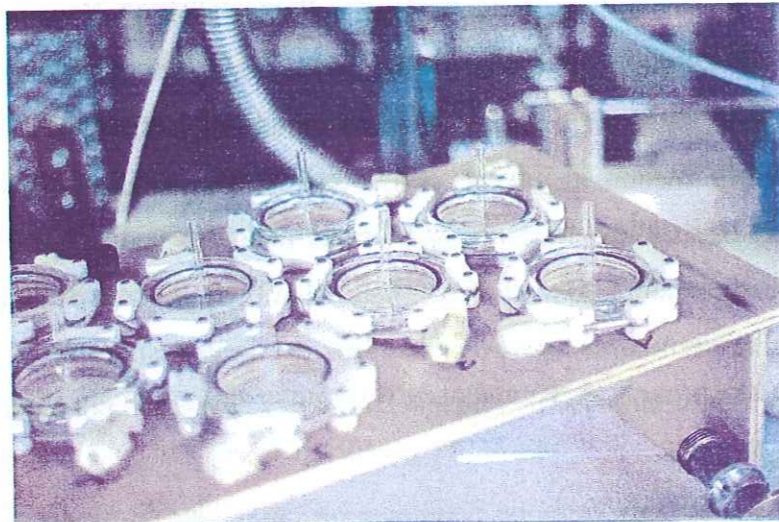
en verre (cf. fig. III-5). Cette phase doit être effectuée très rapidement car le joint-viton, chaud au départ, se durcit très vite par refroidissement au contact des cellules.

Les onze cellules sont ensuite placées conjointement dans un bain d'éthanol synthétique thermostaté à - 55°C en permanence par deux cryostats à doigt froid. Un agitateur pneumatique permet d'homogénéiser la température du bain entier. Les cellules sont connectées à la ligne à vide via des raccords à joints viton de type « ultratorr », et reposent sur une plaque en fibre de verre isolante munie de onze supports en cuivre associés chacun à une résistance chauffante et un thermocouple. On ajoute une pâte conductrice sur la base des cellules qui améliore la conductance thermique du système.

Avant de lancer l'étape de pompage, l'étanchéité de chaque cellule est contrôlée « manuellement ». Pour ce faire, toutes les cellules sont mises grossièrement sous vide, puis la ligne à vide est isolée en fermant les vannes la connectant aux pompes et on ouvre l'une après l'autre les vannes mettant en contact chaque cellule avec la ligne à vide. L'absence de fuites s'observe par stabilisation de la pression après quelques secondes, à la pression de vapeur saturante correspondant à la température de l'échantillon. En cas de fuite, le collier de serrage de la cellule concernée est serré un peu plus. Si la fuite persiste, la cellule est retirée du système pour être remplacée en chambre froide. La phase de pompage est alors lancée avec l'automate.

La durée de cette étape de pompage est de l'ordre de trente minutes. A l'aide d'un support-élévateur « Boy » à moteur électrique, le bain thermostaté est abaissé, laissant les supports de cuivre à l'air ambiant (température de ~ 21°C). Une tension de 24V est alors appliquée aux 11 résistances chauffantes, et induit la fonte de la glace. Au bout de 35 minutes environ, la fusion est complète. Malgré plusieurs tentatives basées sur l'utilisation des dérivées première et seconde de la température des cellules, il n'a pas été possible à ce jour de produire un critère 100% fiable permettant via l'automate de stopper au bon moment le chauffage des échantillons.

La fin de la fusion est donc la seule étape dans tout le processus d'extraction et d'analyse où il faut intervenir manuellement sur le système. Après s'être assuré que l'échantillon a fini de fondre, on coupe la tension appliquée à la résistance correspondante. La présence d'un fin brouillard à l'intérieur du couvercle de la cellule est le signe infaillible de la fin de fusion.

Figure III.4- La ligne d'extraction du CH₄Figure III.5- Les cellules, porte-échantillons de glace pour l'analyse du CH₄

Lorsque toutes les résistances sont désactivées, le « boy » enclenche automatiquement la remontée du bain jusqu'au niveau des plaques de cuivre. Puis, il continue de monter pas à pas, de 0.5 mm toutes les 50 secondes, afin de geler peu à peu et de façon uniforme l'eau de fonte obtenue pendant la phase précédente. C'est la phase de regel de l'échantillon. Durant cette phase, les chromatographes en phase gazeuse sont calibrés (cf. §III.2). Enfin, le gaz extrait de chaque échantillon est détendu successivement pour la phase d'analyse proprement dite (cf. §III.2).

Cette technique a connu des évolutions dans d'autres laboratoires. Par exemple nos collègues de l'Université de Washington aux USA (Brook *et al.*, 1996) utilisent des cellules en inox, donc opaques, et de section carrée. L'avantage évident de cette évolution est une facilité de la préparation de l'échantillon ainsi qu'une meilleure étanchéité de la cellule (joint métallique). Cependant, l'opacité de la cellule implique que l'on ne voit pas ce qui se passe à l'intérieur et le temps de fusion est constant, facteur qui peut entraîner un réchauffement de l'échantillon après sa fusion totale et donc accroître les risques de contamination par dégazage de la cellule.

L'avantage du système LGGE est en premier lieu, l'automatisation des mesures. 11 échantillons sont mesurés en même temps et dans des conditions favorables deux runs peuvent alors être lancés par jour. La plupart des paramètres analytiques étant figés par l'automatisation, le nombre de degrés de liberté diminue et la précision s'en trouve améliorée (± 10 ppbv).

III.2- Les méthodes d'analyse des gaz extraits

Le principe de base consiste en une introduction dans un appareil de mesure du gaz extrait par les diverses méthodes décrites dans le paragraphe précédent (§III.1). Cette introduction est réalisée par la circulation d'un gaz vecteur (hélium) qui pousse le gaz échantillon vers un système de séparation des différents composés de ce gaz échantillon puis vers un système de détection quantitative des éléments composants initialement le mélange gazeux. L'ensemble constitue les éléments de base de la chromatographie en phase gazeuse.

La spectrométrie infrarouge est un autre moyen pour mesurer les rapports de mélange de gaz piégé dans la glace (Zumbrunn *et al.*, 1982, Moor et Stauffer, 1984 ; Wahlen *et al.*, 1991 ; Monnin *et al.*, 2001) ; elle s'applique bien sûr exclusivement aux gaz ayant des bandes d'absorption bien définies dans l'infrarouge. Pour le CO₂, elle repose sur la bande d'absorption ν_3 . Le principe de base est ainsi : un rayon laser (source de PbS avec une longueur d'onde de 4,3 μm) est envoyé au travers de cellules d'absorption qui contiennent le

gaz à analyser. Ce rayon est ensuite dévié par un monochromateur muni de plusieurs lentilles (pour supprimer les émissions spontanées). Le rayon est détecté par un détecteur Infrarouge en PbSe (Zumbrunn *et al.*, 1982) ou en InSb (Wahlen *et al.*, 1991), et dans les deux cas, le rayon émis est amplifié pour être ensuite exploitable. Plusieurs mesures sont effectuées pour chaque échantillon, entre lesquelles une injection de gaz étalon est réalisée, à la même pression que l'échantillon (Zumbrunn *et al.*, 1982).

III.2a- La séparation

Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, l'analyse ne peut être conduite sur l'ensemble de la matrice gazeuse extraite. La séparation de différents solutés est réalisée par une colonne qui contient des poudres sélectives (par adsorption ou par restriction moléculaire) composant la phase stationnaire. Lorsqu'un composé gazeux est introduit dans une colonne chromatographique à l'aide d'un gaz vecteur, il s'établit un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire et celle qui reste dans la phase mobile. Cette répartition est définie par le coefficient de partage K , coefficient dont va dépendre le temps de rétention du soluté considéré. Ainsi les solutés constituant un mélange gazeux dont les coefficients de partage K sont différents, sortent de la colonne à des temps différents donc séparés les uns des autres. Cette séparation va dépendre de la nature des molécules gazeuses et de la phase stationnaire, de la température de la colonne et du débit du gaz vecteur.

Pour les besoins de notre étude, il faut séparer le CO_2 ou le CH_4 de l'air (N_2 , O_2) et obtenir des pics chromatographiques fins et symétriques avec des temps de rétention les plus courts possibles.

On utilise alors une colonne dite « Porapak » au travers de laquelle circule le gaz vecteur (Hélium N55) transportant les éluents. Les conditions de température du four sont de 60°C , température nécessaire à une bonne séparation des composés. De même, pour le système d'analyse du méthane, la température du four est de 50°C .

III.2b- La détection

Des détecteurs permettent de quantifier chacun des constituants gazeux à la sortie de la colonne de séparation.

Le TcD, détecteur à conductivité thermique

Le principe de base repose sur un courant d'intensité constante qui circule dans deux fils métalliques sensibles à la température. L'un de ces deux fils baigne dans le gaz vecteur pur. Le deuxième baigne dans le flux gazeux en sortie de colonne séparatrice. Le passage d'un soluté gazeux est détectable par le fait qu'il possède une conductibilité thermique différente du gaz vecteur et engendre une variation de la température du fil métallique en sortie de colonne. Le contraste entre le fil de référence, et le fil « échantillon » est donc mesuré et quantifié. C'est un détecteur universel mais peu sensible (la précision étant de 5 ppmv en ce qui concerne le CO_2 , Barnola *et al.*, 1991), seulement utilisé pour la détection de l'air sec ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$) et du CO_2 . En revanche, il est non destructif, le gaz élué peut donc être envoyé ensuite sur un autre détecteur, dans notre cas un FiD (cf. fig. III.6).

Le FiD, détecteur à ionisation de flamme

Le principe repose sur la modification de la production d'ions d'une flamme d'hydrogène brûlant à l'air à partir d'un éluent gazeux. Des hydrocarbures injectés dans cette flamme vont produire des ions méthyle CH_3^+ qui vont faire varier l'intensité du courant captée à une électrode. C'est donc une analyse destructive, au contraire de la mesure par un TcD. Ce détecteur est utilisé pour l'analyse du méthane et du dioxyde de carbone, ce dernier après méthanisation préalable (cf. fig. III.6).

L'EcD, détecteur à électroconductivité

Il s'agit d'une technique de grande sensibilité pour les composés halogénés, nitrés ou cyanés, ici pour la détection du N_2O . Le principe consiste à mesurer l'électronégativité d'un

gaz passant entre une source radioactive et une électrode positive (cathode). En absence de gaz, les rayonnements Bêta émis par la source radioactive (nickel-63) sont attirés par la cathode et créent alors un courant continu détectable. Quand un gaz électroaccepteur traverse cette zone, il va diminuer le courant à la cathode. Le composé d'électronégativité donnée, sera alors détecté. On utilise un gaz vecteur, qui dans le cas de l'automate, est un mélange d'hélium avec un make-up d'argon méthane (en proportion relative de 95% et 5%). La température du détecteur s'élève à 380 °C.

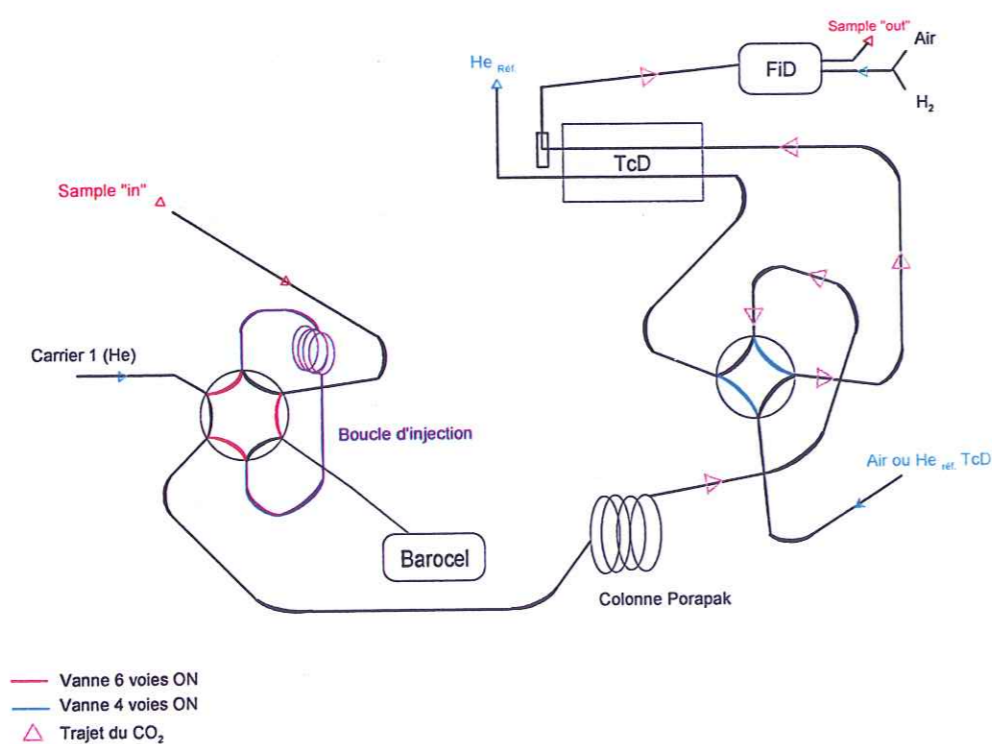


Figure III.6- CO₂ : séparation des composés gazeux

III.2c- Cas du CO₂ : la méthanisation

Le principal objectif de cette transformation est d'améliorer la précision sur la mesure du CO₂. C'est la raison pour laquelle nous utilisons au LGGE, un FiD précédé d'un méthaniseur, détecteur plus sensible que le TcD. Cette transformation consiste en une colonne à l'intérieur de laquelle le CO₂ est réduit sur un lit de nickel (Ni) maintenu à 350 °C, après ajout d'hydrogène selon la réaction suivante :



Le méthane ainsi produit est entraîné vers le FiD particulièrement sensible à ce gaz. L'utilisation d'une vanne 4 voies en amont du méthaniseur permet d'éviter l'envoi d'oxygène

sur ce réacteur, susceptible de le dégrader. La précision obtenue est de 2 à 3 ppmv et améliorée d'un facteur deux celle obtenue par rapport à une détection du CO₂ par un TcD (cf. Thèse L. Pépin, 2000).

III.2d- L'intégration des pics

Les différents composés gazeux sortent à des temps différents de la colonne séparatrice (cf. fig. III-7). Les signaux issus des détecteurs, sont envoyés en continu à des intégrateurs qui enregistrent les chromatogrammes. Les intégrateurs permettent ensuite de calculer les surfaces et hauteurs des pics d'air, CO₂, CH₄ et N₂O et de déterminer leurs relations de proportionnalité à la quantité de gaz initiale injectée.

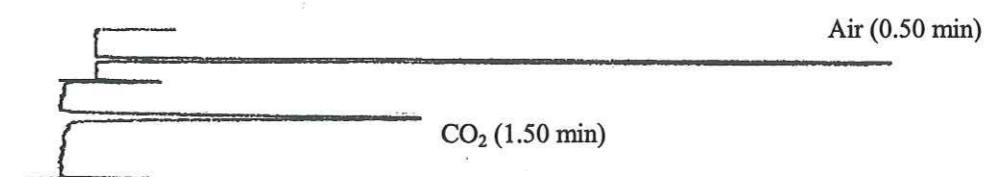


Figure III-7 : Exemple d'un chromatogramme

III.2e- les systèmes du LGGE

↳ Le système CO₂-LGGE (cf. fig. III-8)

- L'appareil utilisé dans ce travail est un chromatographe VARIAN de type GC 3300,

équipé d'une colonne Porapak type Q, en inox et d'une longueur d'environ deux mètres. La durée de vie des détecteurs touchant à leur fin, un second chromatographe a été acheté, de type Perkin-Elmer Autosystem XL. Une mise au point a donc été nécessaire, notamment de nombreux tests ont été réalisés sur la longueur de la colonne Porapak, les températures du four pour une bonne séparation des pics, des détecteurs et les débits de gaz hélium, air et hydrogène. Un récapitulatif de ces conditions est donné dans le tableau en annexe 1.

• La phase d'analyse du CO₂

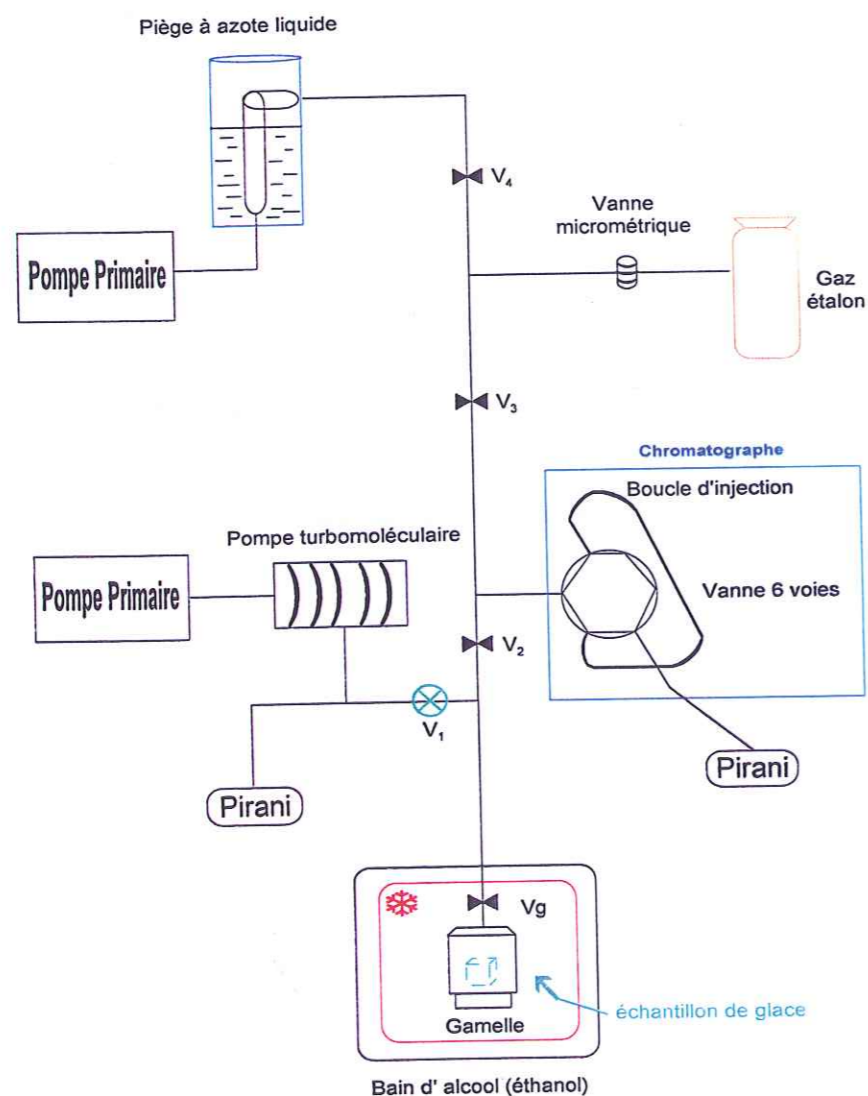


Figure III.8- Représentation schématique de la ligne d'analyse du CO₂

Le gaz extrait (cf. §III-2b) est injecté à trois reprises dans le chromatographe à phase gazeuse où il sera détecté puis intégré sous forme d'un pic d'air et de CO₂, à des temps de rétention respectifs de 0.50 et 1.50 minutes par un intégrateur Spectra-Physics 4270 qui les traduit sous forme de surfaces et de hauteurs de pics.

Lors de la phase de pompage sur l'échantillon et sur la connection cellule-ligne d'extraction, un étalonnage (quinzaine de points) des détecteurs est effectué pour des valeurs entre 5 et 20 mbars, pressions proches de ce que l'on recueille à partir d'un échantillon de glace, et de manière à englober les valeurs mesurées dans cet échantillon.

La concentration de CO₂ du gaz étalon que nous utilisons en permanence, a été établie à 258 ppmv (± 1 ppmv) d'après des mesures d'intercalibration (comparaison des valeurs obtenus par différents laboratoires) sur des mélanges de référence fournis par la NOAA (Sowers *et al.*, 1997).

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue est une fonction linéaire étant donné les gammes de pression dans lesquelles nous travaillons. Cette droite nous donne accès à la pression partielle P_{CO_2} du gaz échantillon injecté (cf. fig. III-9).

La pression de l'air injectée ($P_{\text{échantillon}}$) lue au capteur de pression Barocel, est notée. Disposant à la fois des informations sur la quantité d'air via la pression Barocel et le pic chromatographique d'air, et sur la quantité de CO₂ via la surface et la hauteur du pic CO₂, plusieurs modes de calibration sont possibles a priori. On choisit la relation Hauteur de pic CO₂ – surface du pic d'air plutôt que Surface CO₂ – surface du pic d'air car cette dernière est plus sensible aux variations de la ligne de base et donc aux variations d'intégrations des pics du CO₂.

D'autre part, nous préférons utiliser le pic chromatographique d'air pour quantifier le gaz total présent dans l'échantillon car souvent la pression de vapeur d'eau dans la ligne n'est pas négligeable (particules de neige provenant du broyage). La pression lue au Barocel correspond alors à $P_{\text{air éch.}} + P_{\text{eau}} = P_{\text{totale}}$, ce qui peut donc engendrer un artefact sur les valeurs en dioxyde de carbone (Barnola *et al.*, 1987).

Les informations provenant de l'intégrateur sont recueillies dans un ordinateur via une interface Labnet pour chaque échantillon, permettant de calculer les rapports de mélange des gaz analysés, par régression linéaire.

La courbe d'étalonnage nous donne une pression P_0 qui nous permet d'en déduire la pression partielle en CO_2 (P_{CO_2}), on obtient :

$$C = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{éch.}}} = \frac{P_0}{P_{\text{éch.}}} * C_{\text{ét}} \quad [1]$$

L'erreur sur la concentration C est :

$$\Delta C = C * \left[\left(\frac{\Delta P_0}{P_0} \right) + \left(\frac{\Delta P_{\text{éch.}}}{P_{\text{éch.}}} \right) + \left(\frac{\Delta C_{\text{ét}}}{C_{\text{ét}}} \right) \right] \quad [2]$$

soit $\pm 1.4 \text{ ppmv}$, $\sigma : 1.2 \text{ ppmv}$

où $\Delta P_{\text{éch.}}$ est l'erreur faite sur la lecture de la pression totale (environ 0.02 mbars), $\Delta C_{\text{ét}}$ est l'erreur due à l'évolution possible de la teneur en CO_2 du gaz étalon (affecte proportionnellement les mesures, elle est de $\pm 1 \text{ ppmv}$) et ΔP_0 , l'erreur sur l'étalonnage, estimée par la méthode de Student.

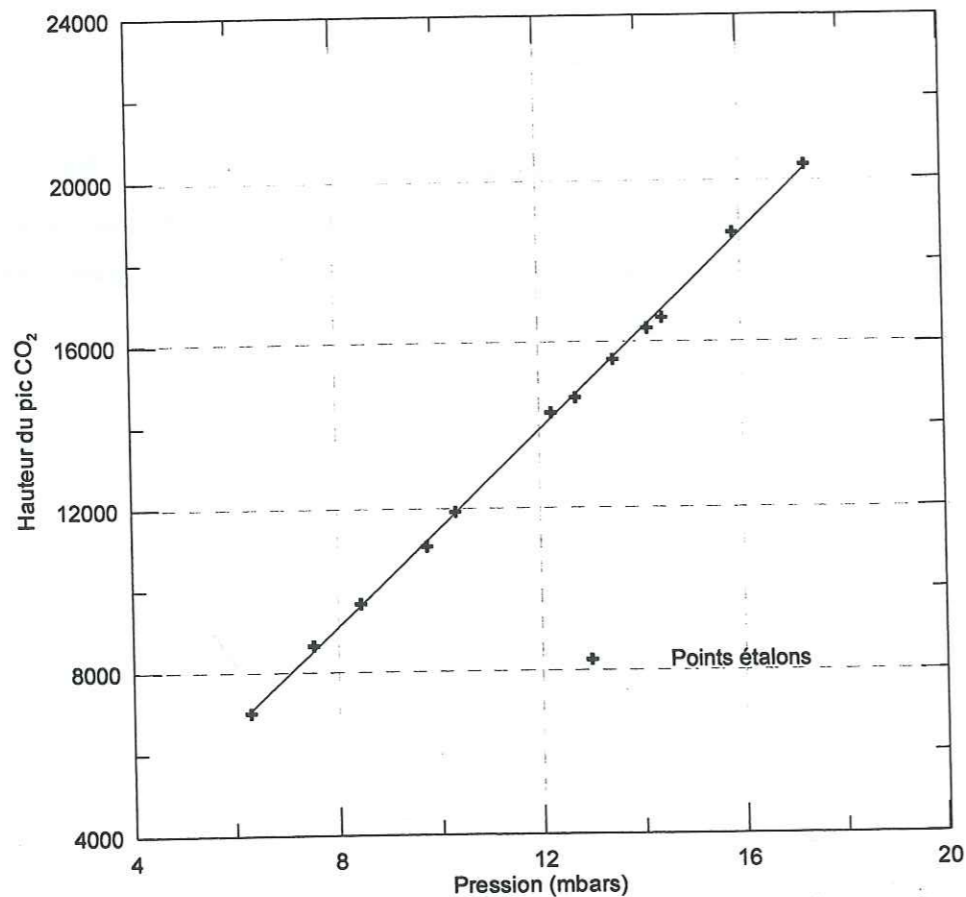


Figure III.9- Exemple d'une courbe d'étalonnage obtenue lors d'une analyse CO_2

↳ Le système CH_4 -LGGE (cf. fig. III-10)

Les deux appareils utilisés pour l'analyse du méthane et en parallèle, du protoxyde d'azote (N_2O), sont des chromatographes de type VARIAN GC 3300. Pour l'analyse du méthane, une colonne Porapak N est utilisée, d'un diamètre de $1/8^{\text{ème}}$ de pouce et de 2 m de long. Pour le N_2O , deux colonnes Porapak QS de $1/8^{\text{ème}}$ de pouce de diamètre et de 1 m de long et séparées par une vanne 6 voies, sont utilisées (depuis la réalisation de nos mesures, une colonne carboxen-1000 d' $1/8^{\text{ème}}$ de pouce et de 50 cm de long remplace les deux colonnes Porapak QS, et permettent de mieux s'affranchir des traces de SF_6 lors de la calibration du chromatographe).

• La ligne d'analyse du méthane

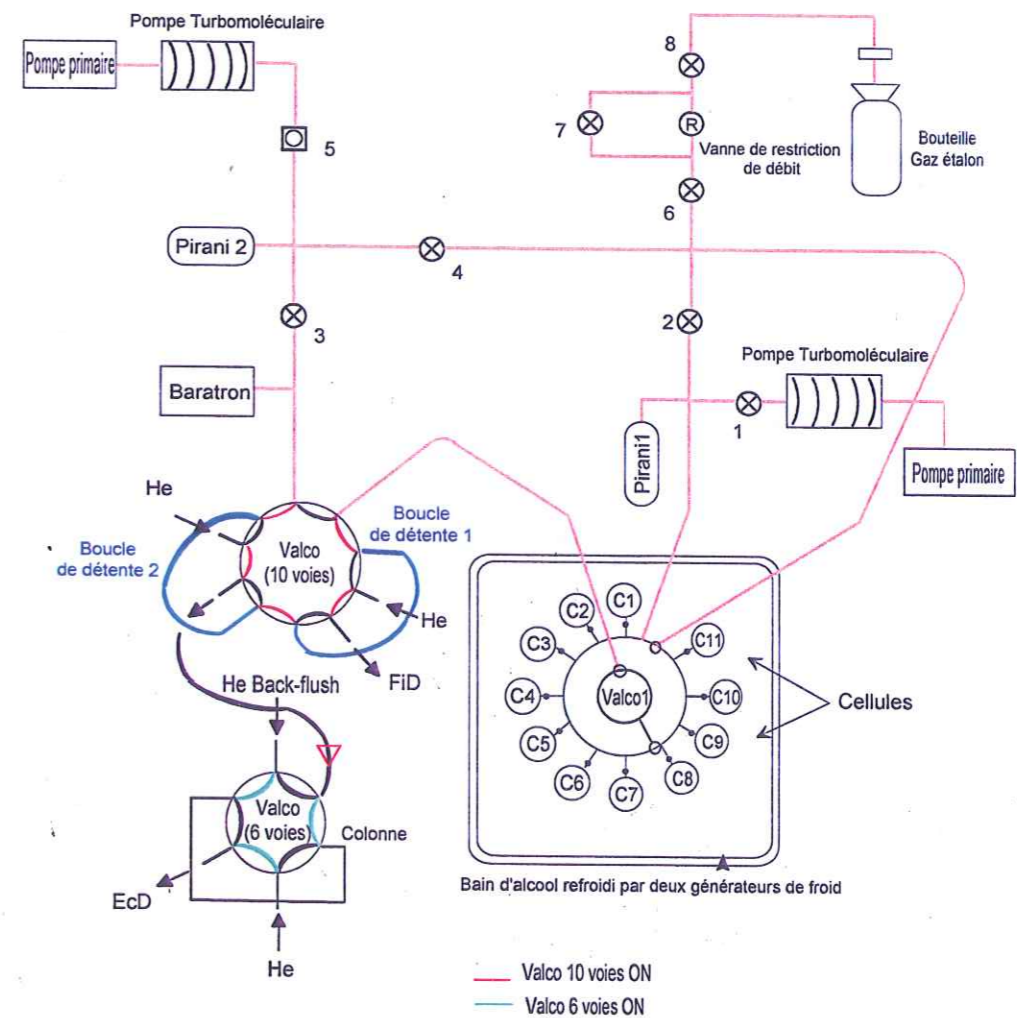


Figure III.10- Représentation schématique de la ligne d'analyse du CH_4

Un étalonnage est réalisé une heure après le début du regel. Le gaz étalon, de composition connue (499 ppbv de CH₄, valeur interne au LGGE, à diminuer de 2% sur l'échelle NOAA, Sowers *et al.*, 1997) est analysé 17 fois pour des pressions variant entre 20 et 100 mbars. Ces pressions sont contrôlées par l'automate via une vanne de restriction de débit et une pression de consigne qui, une fois atteinte, entraîne la fermeture de la vanne 6 (cf. fig. III.10).

Une fois l'équilibre de pression atteint dans les boucles de détente 1 et 2 (pression lue avec un capteur à membrane Baratron), la vanne 10 voies est basculée en position « inject », les chromatographes et intégrateurs sont enclenchés. Le gaz est transféré de la boucle 1 vers le TcD via un gaz vecteur (hélium qualité 5.5), pour la détection de l'air et du CO₂, et vers un FiD, où sera détecté le CH₄. Simultanément, le gaz de la deuxième boucle de détente est transféré via un autre gaz vecteur (hélium qualité 6.0) vers une seconde colonne séparant l'air du N₂O (oxyde nitreux). Ce composé est détecté par un EcD (cf § III-2b).

Une vanne 6 voies placée dans le circuit gazeux du chromatographe équipé de l'EcD permet un mode « back-flush » pour éluer à l'atmosphère les composés gazeux de la première colonne Porapak QS.

La seconde partie du run concerne l'analyse du gaz échantillon de chaque cellule. Le procédé est identique à la phase d'étalonnage décrite précédemment. Le gaz contenu dans les cellules subit trois détentes non successives (la séquence étant : détente 1 cellule 1 à 11 puis détente 2 cellule 1 à 11 puis détente 3 cellule 1 à 11) afin de répartir l'erreur due à une dérive éventuelle de la réponse des chromatographes et de détecter plus facilement une éventuelle fuite sur une cellule (augmentation marquée des teneurs en CH₄ au cours des trois détentes). L'étalonnage et l'analyse ont une durée de 5h15, temps complètement géré par l'automate.

• Calcul de la teneur en CH₄ dans la glace

La concentration en méthane s'écrit :

$$C = \frac{\sum P_{CH_4}}{\sum P_A} = \frac{C_{ét} * \sum P^{ét}_{CH_4}}{\sum P_A} \quad [3]$$

avec $\sum P_{CH_4}$, la somme des pressions partielles de méthane (3 détentes) déduites de la courbe d'étalonnage $Surface_{CH_4} = f(Surface_{air})$; et $\sum P_A$, la somme des pressions totales déduites de la courbe d'étalonnage $Surface_{air} = f(Pression_{étalon})$. L'erreur sur le calcul de C est alors :

$$\Delta C = C * \left[\left(\frac{\Delta C_{ét}}{C_{ét}} \right) + \left(\frac{\Delta \sum P_A}{\sum P_A} \right) + \left(\frac{\Delta \sum P^{ét}_{CH_4}}{\sum P^{ét}_{CH_4}} \right) \right] \quad [4]$$

La gamme des valeurs de l'erreur sur la concentration est de 8 à 25 ppbv en moyenne.

III.3- Détermination des blancs analytiques

III.3a- Introduction

Au cours du protocole expérimental, des traces gazeuses sont susceptibles d'être perdues ou introduites et ainsi, de générer une modification des teneurs initiales de la glace. Nous avons cité auparavant l'exemple du dioxyde de carbone, qui pendant une phase de fusion de l'échantillon, peut être produit par réaction avec des poussières carbonatées et des acides piégés dans la matrice glace, de l'ordre de 20 ppmv par exemple lorsque l'on mesure les concentrations en CO₂ dans les carottes du Groenland (Anklin *et al.*, 1995).

J. Chappellaz en 1990, montre par différents tests (Thèse de doctorat, 1990), que les sources possibles de contamination en CH₄, sont les taux de fuite, c'est-à-dire la quantité de gaz contaminant qui peut rentrer dans le système analytique par défaut d'étanchéité de la ligne d'analyse (extraction, porte-échantillon, vannes). Il s'est avéré que le taux de fuite de la ligne d'extraction introduisait une valeur négligeable ($\sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ mbars.cm³) de CH₄ contaminant, ce qui ne semblait pas être le cas pour le porte-échantillon dont la fuite restait responsable d'environ 1/6 de la contamination du protocole expérimental (Chappellaz, 1990). Un dégazage des vannes a été observé lors de tests d'étanchéité et introduisait des teneurs de 20 à 50.10⁻⁶ mbars.cm³ dans la ligne d'analyse, ceci toutefois plus faible sous des conditions de vide statique. Les vannes utilisées désormais dans la ligne à vide de l'automate (FlowLink à

membrane) ne montrent en revanche aucun dégazage significatif en vide statique (J. Chappellaz, com. pers.).

Nous rappelons également que la méthode de broyage utilisée pour le méthane, peut générer une contamination forte de CH₄ (~ 1900 ppbv dans les conditions habituelles d'utilisation), qui est due au dégazage de l'acier des récipients en inox lors de frictions métal/métal ou métal/glacé.

Il est désormais bien établi que la méthode de fusion-regel entraîne une légère production de méthane dont l'origine se trouve probablement dans la désorption de molécules de CH₄ adsorbées en surface du verre de la cellule lorsque celle-ci est exposée à l'air ambiant. Des tests réalisés à l'Institut de Physique de Berne sont venus renforcer cette hypothèse. En conservant leurs cellules fermées et remplies de gaz neutre (azote pur) avant introduction de l'échantillon de glace, nos collègues ont en effet observé une diminution substantielle de la contamination en CH₄ lors de l'extraction ultérieure par fusion-regel (J. Flückiger, com. pers.). Cette contamination peut être estimée grâce à des « blancs » expérimentaux qui nous permettent ensuite de corriger nos valeurs brutes sur chaque échantillon. Nous présenterons ici les blancs réalisés sur les mesures de méthane. Pour l'étude du dioxyde de carbone, des blancs n'ont pas été effectués car dans ce cas, la contamination est négligeable (Barnola, 1995 ; Sowers et al., 1997). Ceci repose sur une étude réalisée par Raynaud et Barnola [1985], sur des échantillons de glace sans bulles, montrant que le broyage n'influait pas la composition en CO₂ du gaz recueilli.

III.3b- Les tests de glace sans bulle

Le moyen idéal pour évaluer l'impact d'une méthode expérimentale sur la composition des bulles d'air de la glace serait de disposer de glace artificielle contenant des bulles de composition gazeuse parfaitement connue. A ce jour, produire une telle glace n'est pas du domaine du possible.

Des séries de blancs sont donc réalisées à partir d'une glace sans bulle fabriquée au laboratoire. La méthode utilisée est le gel par la base d'une eau ultrapure (eau milliQ avec une résistance de 18 MΩ) agitée en permanence pour éviter la formation de bulles. Le protocole d'analyse est le même que pour un échantillon de glace naturelle mais on remplace ce dernier par notre glace artificielle à laquelle est ajoutée pendant la phase de fusion, une quantité voisine de gaz-étalon de concentration connue et proche de celle attendue dans la glace naturelle (pour le méthane, il s'agit d'un gaz étalon estimé sur une échelle Air Liquide à 499 ppbv) (cf. §III.2).

Une estimation du blanc introduit par la méthode, est alors possible pour chaque échantillon. La quantité Q_c de méthane introduit dans la cellule lors de l'extraction est ainsi calculée suivant l'équation :

$$Q_c = \sum P_A * V * (C - C_{ét}) \quad [5]$$

avec $V = V_L - \frac{M}{0.9}$

où V est le volume mort c'est-à-dire le volume dans lequel se détend le gaz (en cm³), V_L, le volume total de la ligne d'extraction et M, la masse de l'échantillon (en g). Le volume mort varie d'un échantillon à l'autre étant donné que les cellules ne sont pas parfaitement identiques, mais reste de l'ordre de quelques cm³ et n'intervient pas en valeur relative. La quantité de CH₄ ainsi introduite est exprimée en mbars.cm³ plutôt qu'en mole car nous ne connaissons pas rigoureusement la température du gaz au moment de l'analyse. L'erreur sur la quantité Q_c s'écrit :

$$\Delta Q_c = \sum P_A * \frac{V}{\Delta C} \quad [6]$$

III.3c- Résultats des tests de glace sans bulle

Deux séries de blancs ont été réalisées pendant cette thèse. Auparavant, J. Chappellaz avait effectué plusieurs séries de tests avec la ligne d'extraction mise au point au cours de sa thèse

(Chappellaz, 1990). La contamination en méthane du protocole expérimental, représentait une augmentation moyenne de la concentration de CH₄ d'environ 36 ppbv. Plus récemment, des analyses de blancs réalisées avec le deuxième système d'extraction sur sept échantillons, ont révélé une contamination de 20 ppbv, soit 50.10⁻⁶ mbars.cm³ (Chappellaz *et al.*, 1997). Au cours de cette thèse, la valeur moyenne des blancs introduits dans le système d'analyse (11 échantillons au lieu de 7), est estimée à 11,6 ppbv soit 30.10⁻⁶ mbars.cm³ (cf. fig. III-11).

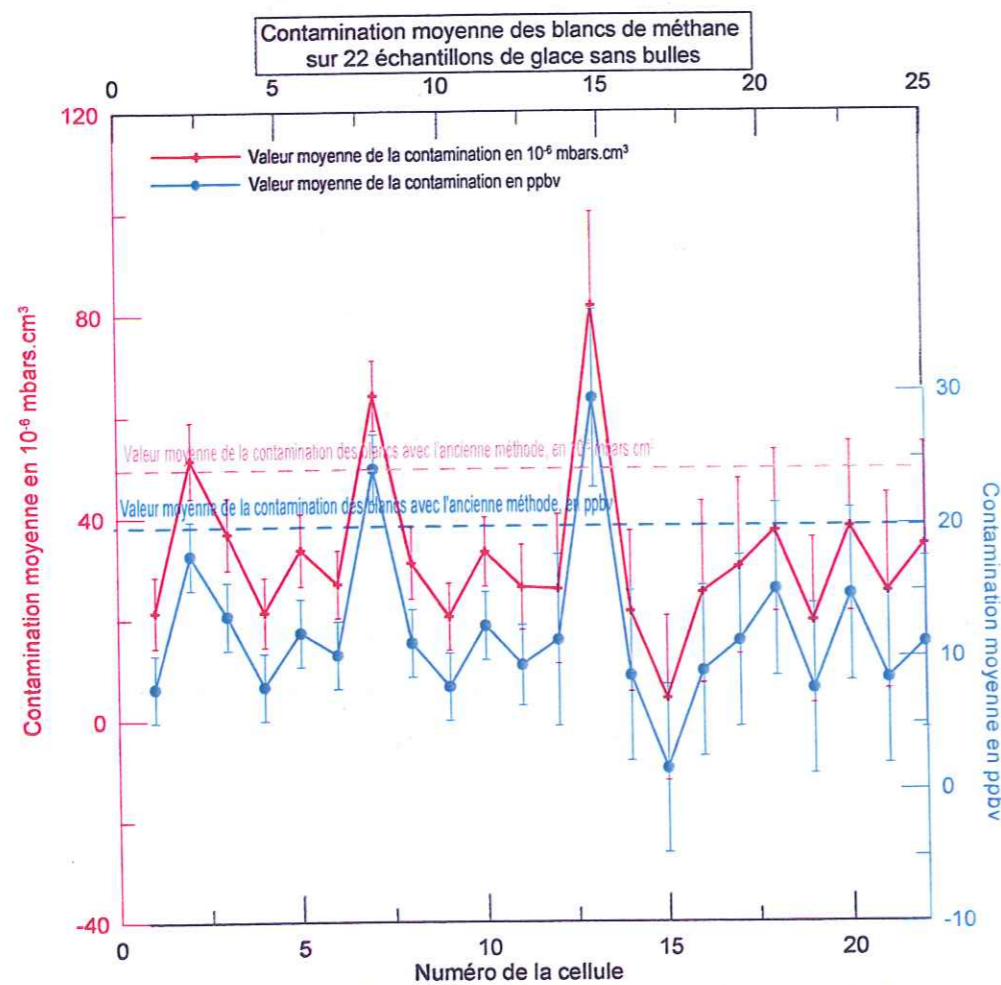


Figure III.11- Evolution de la contamination moyenne de deux tests de glace sans bulle

Les deux séries de blancs révèlent une contamination environ deux fois plus faible que celle observée avec l'ancienne ligne d'extraction par Chappellaz *et al.* [1997]. D'autre part, les valeurs sont plus reproductibles d'un échantillon à l'autre, avec une erreur standard de ± 5 ppbv (1 sigma). On ne note pas de tendance significative entre chaque détente (cf. fig. III.12).

Enfin, la reproductibilité est, comme attendu, meilleure pour la première détente que la dernière (précision décroissante avec la quantité de gaz détendue).

La concentration corrigée du blanc pour l'échantillon naturel est calculée selon l'équation suivante :

$$C_c = \frac{\sum P_{CH_4} * V - Q_c}{\sum P_A * V} \quad [7]$$

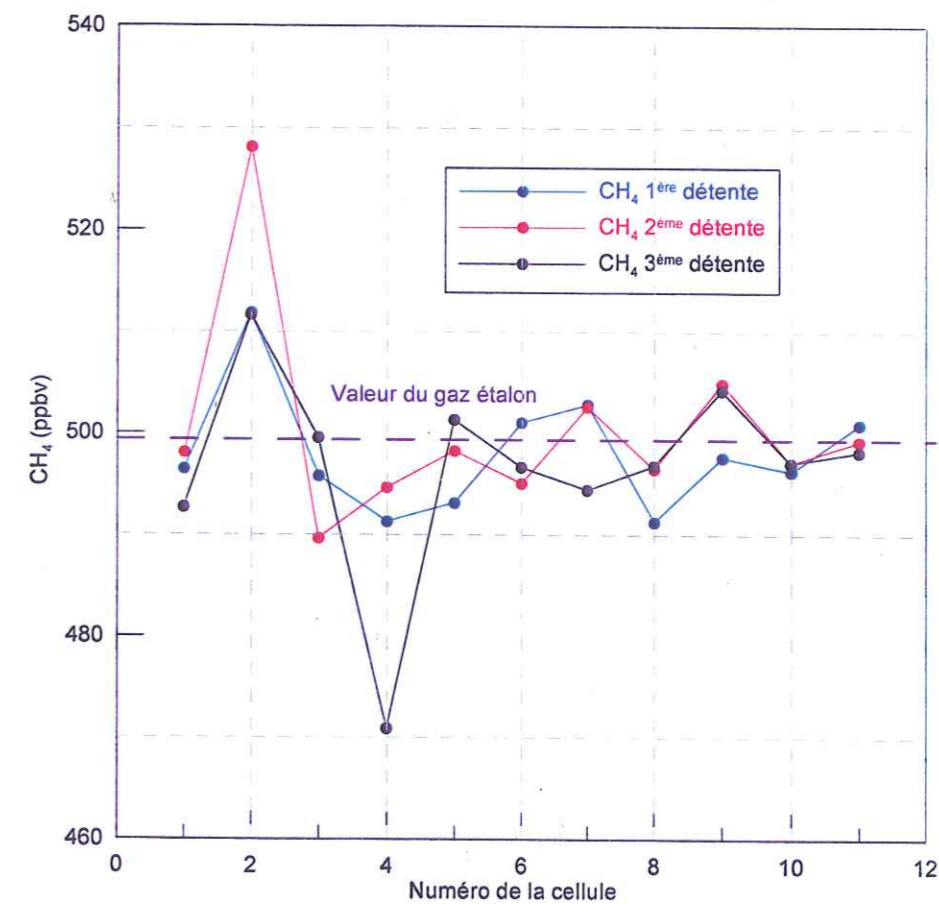


Figure III.12- Comparaison des valeurs en CH₄ sur les trois détentes d'un test de glace sans bulle

L'incertitude (2σ) Q_c sur les résultats des tests est une source d'incertitude qui se rajoute à celle de l'étalonnage donnée précédemment dans [4]. Elle s'écrit :

$$\Delta C_c = C_c * \Delta \frac{\sum P_{CH_4} * V + (2\sigma Q_c)}{\sum P_{CH_4} * V - Q_c} \quad [8]$$

En conclusion, la méthode d'extraction du gaz CH₄ introduit une contamination estimée à 11,6 ppbv de moyenne, dans les conditions de cette thèse. L'incertitude sur cette contamination est meilleure (~5 ppbv) que celle des études précédentes (12.5 ppbv) et améliore donc notre précision expérimentale sur les mesures de glace naturelle.

Dans l'ensemble, ces tests montrent une nette amélioration du système analytique en comparaison à l'ancien système manuel. La réduction du nombre de degrés de liberté grâce à l'automatisme constitue la raison la plus probable de ce progrès.

Finalement, lorsque l'on compare ces valeurs de contamination aux valeurs obtenues par d'autres équipes, nous constatons qu'elles sont inférieures aux blancs de l'Institut de Berne (21 ± 17 ppbv) [Chappellaz *et al.*, 1997], ou de l'Université de Washington [Brook *et al.*, 2000] qui obtenaient des blancs de 16 ± 4 (2σ) ppbv.

III.4- Intercomparaison

Nos mesures réalisées avec le même appareillage, le même gaz étalon et durant la même période de temps combinées à une distribution aléatoire des échantillons analysés, peuvent se suffire à elles-mêmes quand il s'agit de discuter les tendances ou de comparer les enregistrements groenlandais et antarctiques. En revanche, un travail d'intercomparaison est nécessaire afin d'éventuellement combiner nos résultats avec ceux obtenus précédemment au LGGE avec une autre méthode ou par d'autres laboratoires sur les mêmes carottes.

III. 4a- La méthode de comparaison

Pour le CH₄ comme pour le CO₂, la méthode consiste en une comparaison des teneurs mesurées sur les sections voisines des carottes de glace étudiées (ou BAG) afin de s'affranchir des incertitudes liées à la variabilité temporelle du signal. Cette comparaison donne lieu à un nuage de points où une fonction de régression met en relation les teneurs mesurées à Grenoble et les teneurs mesurées dans un autre laboratoire.

Lorsque l'on réalise une régression linéaire du type $y=a*x+b$, on suppose de façon à simplifier, que les valeurs x sont les valeurs références. Dès lors, on amoindrit les valeurs en y pour obtenir une régression linéaire. Dans notre cas, nous ne savons pas quelles valeurs sont à considérer comme références, c'est pourquoi nous réalisons une régression $y=f(x)$ où les x sont les valeurs références, et une régression $x=f(y)$ où les y sont les valeurs références. Si nous obtenons une pente de la droite différente de 1, nous pouvons alors suspecter que ce sont les échelles d'étalonnage qui sont trop différentes et cela nécessite alors une intercalibration de chacun des gaz étalons utilisés ; si la pente est proche de 1, et l'ordonnée à l'origine différente de 0, il est probable qu'une contamination se soit produite avant ou pendant l'analyse du gaz. La droite $y = x$ permet d'estimer l'écart entre ces droites de régression et la droite représentant l'égalité parfaite entre les deux variables.

Les carottes concernées pour l'intercomparaison du méthane sont la carotte de GRIP (forage au Groenland), EPICA Dome C et Vostok (périodes Holocène et glaciaire). Deux types de comparaisons ont été réalisées : d'une part entre l'ancienne méthode et la nouvelle mises au point au LGGE c'est-à-dire entre une première série de valeurs (J. Chappellaz, données non publiées, 1999) et celles de cette thèse pour la carotte de Dome C EPICA, puis entre mes données et celles de J. Chappellaz publiées en 1997 (Chappellaz *et al.*, 1997) pour la carotte GRIP.

D'autre part, une comparaison a été effectuée entre les résultats de deux laboratoires différents c'est-à-dire entre les données obtenues au cours de cette thèse et celles obtenues par l'Institut de Physique de Berne sur la carotte de Dome C, et une intercalibration à partir d'échantillons prélevés sur la même section de glace de la carotte de Vostok.

Concernant le dioxyde de carbone, la comparaison porte sur nos analyses et celles de l'Institut de Physique de Berne à partir du forage EPICA Dome C.

III. 4b- Résultats

☑ Comparaison ancienne méthode-nouvelle méthode de l'analyse du CH₄*Dome C*

La comparaison repose sur 23 échantillons d'âge holocène et de la dernière transition climatique. Les abscisses correspondent aux teneurs mesurées pendant cette thèse, les ordonnées aux teneurs mesurées en 1999 par J. Chappellaz avec l'ancienne ligne d'extraction (7 échantillons par run au lieu de 11 avec l'actuelle) [cf. fig. III.13]. L'équation s'écrit alors :

$$CH_{4JC} = \alpha * CH_{4BB} + \beta$$

$$\text{avec } \alpha = 0.96 \text{ et } \beta = 1.23$$

Nous pouvons observer que les points de comparaison sont systématiquement sous la droite $y=x$ de nos régressions linéaires, à deux exceptions près (cf. fig. III.13). Les concentrations moyennes sur les 23 échantillons sont de 537,8 ppbv et 519,5 ppbv pour nos mesures et celles de J. Chappellaz respectivement. Statistiquement, la pente entre les deux séries n'est pas différente de 1, mais le biais de 18 ppbv environ entre les valeurs moyennes, n'est pas négligeable et nous pouvons alors supposer que cette différence est liée à une contamination des échantillons lors des analyses, ou de la ligne.

Il est intéressant de noter que ce biais de 18 ppbv (avec des résultats plus bas à partir de l'ancienne série) est comparable à l'écart observé entre une série de mesures sur la carotte de Vostok, en utilisant le même système analytique, et des mesures conjointes réalisées à l'Université de Washington (Delmotte *et al.*, sous presse). Cela suggère que la correction de contamination appliquée aux anciennes séries de mesure réalisées en 1998 et 1999 était surestimée. Par la suite, nous choisissons de ne pas utiliser l'ensemble des deux séries de mesures sur la carotte EPICA mais seulement nos données obtenues au cours de cette thèse, soit 182 points de mesure.

GRIP

La répartition initiale des échantillons GRIP a été faite de manière à mesurer un niveau sur deux à Berne et un sur deux à Grenoble. Ces données publiées en 1997 montraient un bon accord entre les deux laboratoires. Nous pouvons ici comparer les valeurs obtenues durant cette thèse et celles mesurées à Grenoble au milieu des années 90 (Chappellaz *et al.*, 1997). Cela représente 71 niveaux répartis sur l'Holocène. L'équation résultante est :

$$CH_{4JC} = 0.97 * CH_{4BB} + 10.36$$

avec une erreur sur la pente de 0,079. La pente est donc proche de 1, de plus, la valeur du carré de la moyenne résiduelle (RMS pour Residual Mean Square en anglais) est de 300.4 ppbv soit une différence moyenne entre nos valeurs de 17.33 ppbv, ce qui compte tenu des erreurs analytiques respectives de 11 et 15 ppbv, nous permet d'estimer que nos résultats ne sont pas significativement différents et que nos données sont identiques. Cette caractéristique est observable lorsque l'on regarde leur répartition par rapport à la droite $y=x$ de nos valeurs (cf. fig. III.14). Les teneurs moyennes sont de 657,1 ppbv et 650,3 ppbv, respectivement cette thèse et J. Chappellaz [1997].

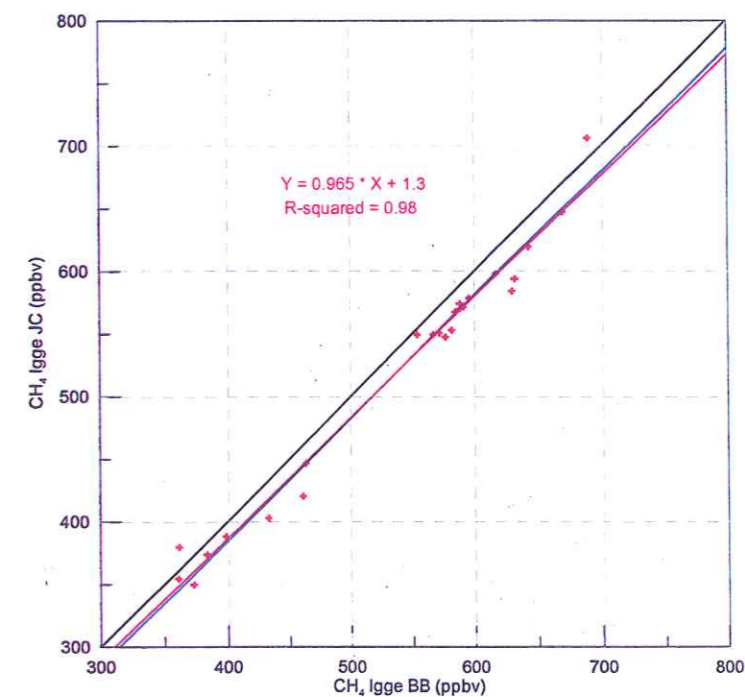


Figure III.13- Intercomparaison des données de CH₄ sur Dome C au LGGE

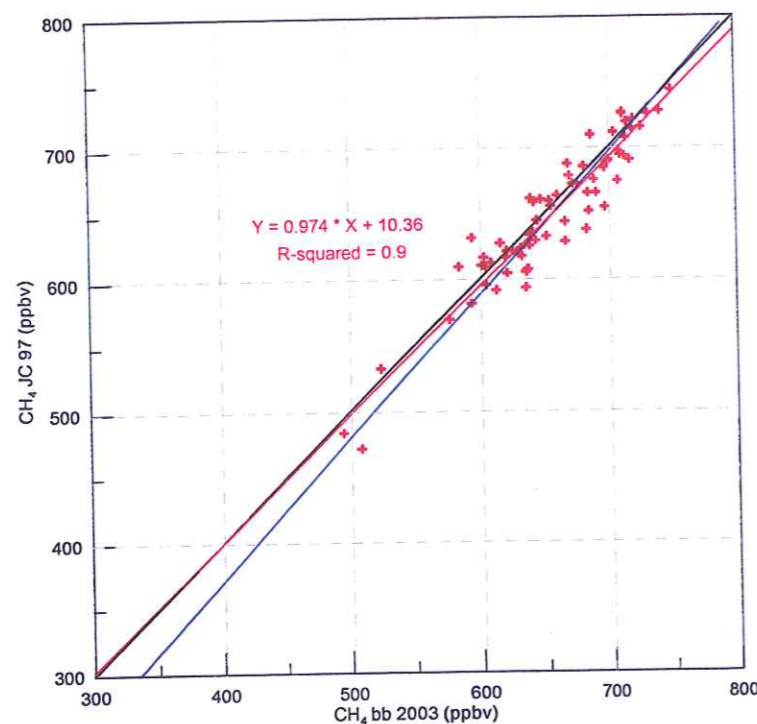


Figure III.14- Intercomparaison des données de CH₄ sur GRIP au LGGE

La courbe rouge correspondant à la droite de régression $y=f(x)$, la courbe bleue, $x=f(y)$ et la courbe noire, $y=x$.

La comparaison entre les résultats obtenus avec l'ancienne et la nouvelle méthode d'analyse du CH₄ développées au LGGE, montre une différence significative en ce qui concerne les points mesurés sur la carotte de Dome C, ce qui n'est pas le cas pour le forage GRIP. Cette différence sur Dome C repose probablement sur une contamination permanente des mesures entraînant un biais systématique des valeurs par rapport à celles que nous effectuons au cours de cette thèse avec la nouvelle méthode, qui, comme nous le verrons par la suite, sont comparables aux résultats de l'Institut de Physique de Berne. Ceci implique alors que la comparaison entre les forages GRIP et Dome C sera valable si l'on ne tient compte que des résultats obtenus avec la nouvelle méthode. Cependant, les comparaisons sur le forage GRIP entre les deux méthodes sont valides et nous permettent de combiner l'ensemble des valeurs de CH₄ GRIP et de les comparer aux valeurs de CH₄ du forage Dome C.

☑ Comparaison des valeurs en CH₄ entre Grenoble et Berne

Dome C

Une seconde comparaison porte sur les valeurs obtenues dans cette thèse et celles de l'Institut de Physique de Berne obtenues aussi sur les sections de carotte EPICA Dome C (Flückiger *et al.*, 2002). Nous disposons de 56 échantillons communs, tous d'âge Holocène. L'équation linéaire s'écrit :

$$CH_4 \text{ Berne} = 0,93 * CH_4 \text{ BB} + 40,6$$

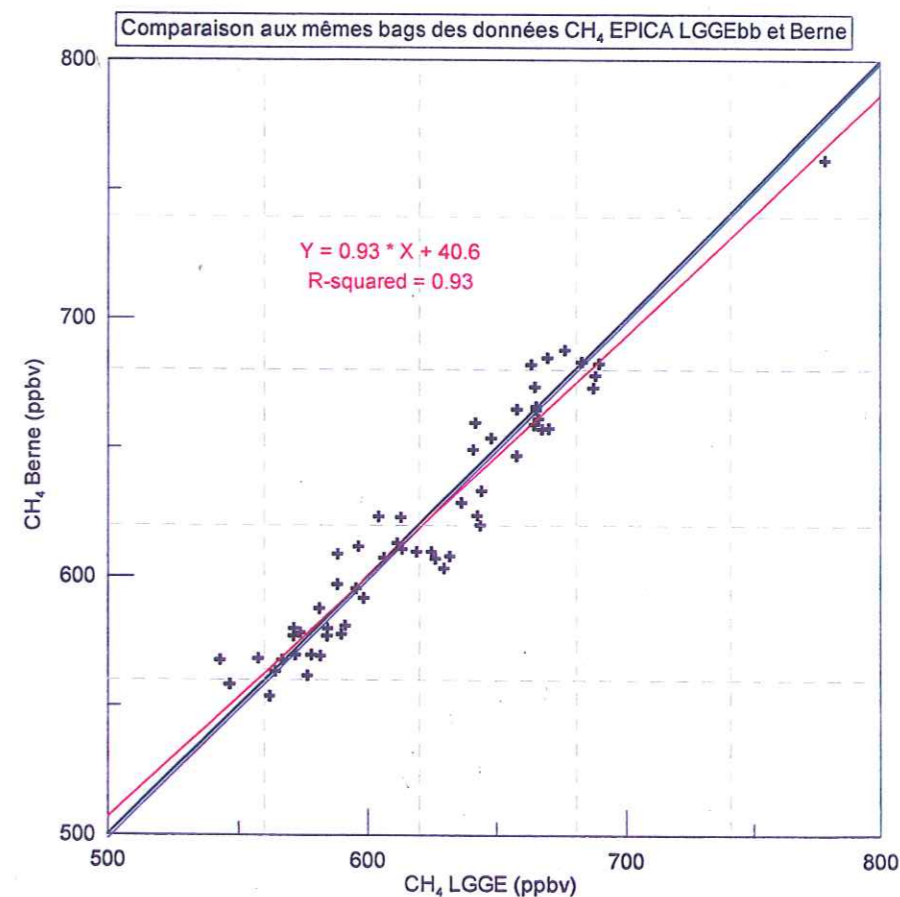


Figure III.15- Intercomparaison des données de CH₄ sur Dome C entre LGGE et Berne

L'erreur sur la pente est de 0,0685, ce qui permet d'estimer que la pente de régression ne diffère pas de 1. Les valeurs moyennes respectives sont de 622,07 ppbv et 620,38 ppbv, la

valeur du RMS est de 142.6 ppbv soit une différence moyenne de 11.9 ppbv, ce qui confirme la bonne corrélation entre nos deux laboratoires compte tenu des erreurs analytiques dans les différents laboratoires (14 et 10 ppbv respectivement) [cf. fig. III.15].

Vostok

Une récente intercalibration sur des niveaux holocène et glaciaire a été réalisée sur la carotte de Vostok, au LGGE et à Berne (R. Spahni, com. pers.). 8 échantillons de glace de la carotte de BH7 (noté Vk 99) et la longue carotte de Vostok (noté Vk1572), ont été mesurés pour leur teneur en CH₄. Les concentrations moyennes respectives, LGGE et Berne, sont de 648,22 ($\sigma = 10$) ppbv et 666,91 ($\sigma = 9$) ppbv. De même, pour Vk 1572, les valeurs moyennes sont de 507,75 ($\sigma = 7.5$) et 519,95 ($\sigma = 6.3$) ppbv respectivement dont l'erreur moyenne est de $6,89 \cdot 10^{-2}$.

En effet, la constatation générale est une différence entre nos valeurs et celles de Berne qui est plus forte sur les échantillons de la période interglaciaire que sur la période glaciaire avec un écart moyen de 15 ppbv. Une seconde remarque porte sur une teneur moyenne inférieure à celle de Berne alors que jusqu'à présent, nous avons des valeurs moyennes supérieures aux leurs (cf. §III.4b). Cette différence s'explique difficilement. La possibilité de l'impact du gaz étalon sur les mesures respectives des deux laboratoires, n'est pas à exclure (J. Chappellaz, com. pers.).

A la vue de ces séries d'intercomparaison, nous pouvons conclure que nos données obtenues au cours de cette thèse, sont valides et peuvent donc être utilisées que ce soit sur les mesures de GRIP, que sur les mesures de Dome C EPICA. L'existence d'un écart entre nos valeurs moyennes et celles de J. Chappellaz (18 ppbv sur EPICA, valeurs que nous ne combinerons pas, et 7 ppbv sur GRIP) ou l'Institut de Physique de Berne (~ 2 ppbv sur EPICA Dome C), nous confortent dans l'idée que nous pouvons les inclure dans un ensemble de données et ainsi réaliser l'estimation de la différence interpolaire entre les données globales ou interlaboratoires, de GRIP et Dome C EPICA (cf. chap. IV).

CO₂ Dome C

Une telle intercomparaison de 35 niveaux a été effectuée sur les mesures de CO₂ réalisées dans le cadre de cette thèse et celles faites par Monnin *et al.* (2001). Nous obtenons une relation linéaire qui s'écrit :

$$CO_2 \text{ Berne} = 0.99 * CO_2 \text{ BB} + 2.83 \text{ (cf. fig. III.17)}$$

L'erreur sur la pente est de 0.033, équivalent à dire que la pente de la droite de régression n'est pas différente de 1 donc que nos valeurs sont statistiquement identiques. La répartition autour de la droite $y=x$ des teneurs en CO₂ de nos deux laboratoires ainsi que les valeurs moyennes de 250.7 ppmv et 250,8 ppmv respectivement et une différence moyenne résiduelle de 3.56 ppmv (RMS = 12.68 ppmv), confirme la représentativité de nos mesures (cf. fig. III-16).

La validité de nos résultats en CO₂ repose sur le fait qu'au cours de nos mesures, nous nous sommes aperçus de la dérive du gaz étalon que nous utilisons (Air liquide valeur définie de 258 ppmv). En effet, lorsque nous avons comparé les premiers résultats que nous obtenions, avec les valeurs suisses (Monnin *et al.*, 2001 ; Flückiger *et al.*, 2002), nos teneurs étaient systématiquement inférieures à leurs teneurs (~8 ppmv en moyenne). Un problème d'étalonnage pouvait être responsable de ce décalage. Nous avons alors intercalibré notre gaz étalon avec deux bouteilles de gaz CSIRO fabriquées par D. Haan au cours de sa thèse (D. Haan, 1996). Il s'est avéré que notre gaz étalon contient du CO₂ de concentration égale à 260 ppmv. Cette dérive est probablement liée à la quantité d'air restant dans notre bouteille qui peut avoir été contaminée par l'air ambiant et aussi de la période d'utilisation de cette dernière ; en effet, ce gaz étalon est resté inchangé depuis le début de la thèse de L. Pépin (1997). Une correction a donc été effectuée sur nos premières valeurs qui sont alors représentatives versus les teneurs mesurées à Berne.

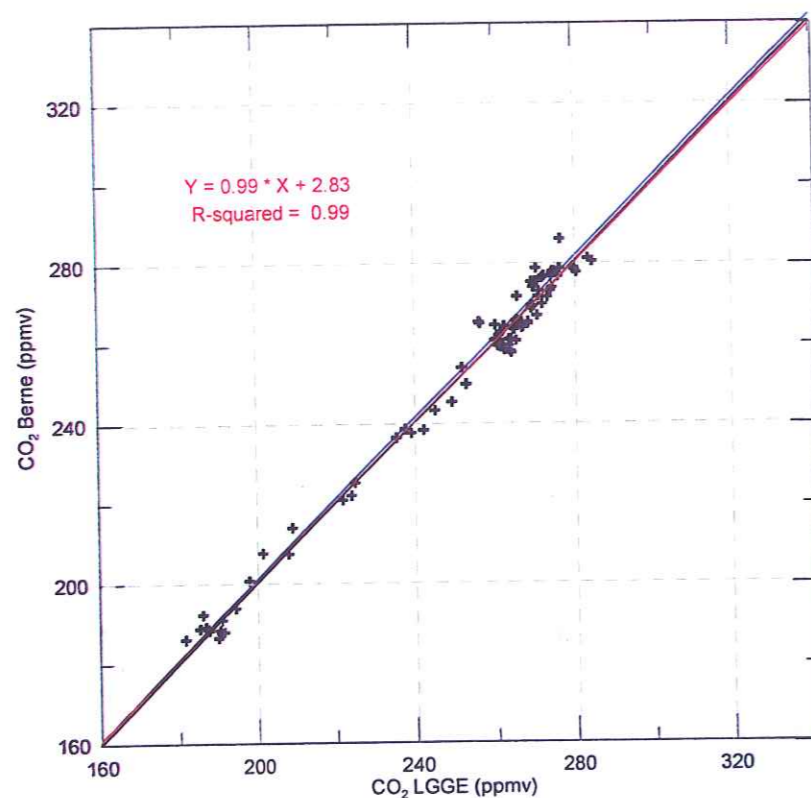


Figure III-16 : Intercomparaison des données de CO₂ sur Dome C entre LGGE et Berne

III.5- Isotopes du CO₂

Nous avons rapidement décrit en introduction de cette thèse (cf. chap. I), l'intérêt de l'étude des isotopes du CO₂, qui apporte une information sur le cycle global du carbone, en particulier sur le cycle du CO₂ entre les réservoirs terrestres et océaniques. Ce chapitre présente un état des lieux expérimental sur le rapport isotopique ¹³CO₂ de la glace puis la méthode isotopique que nous avons tenté de mettre au point au LGGE.

III.5a- Introduction aux méthodes de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (MS) est intimement liée à la découverte des isotopes composant les éléments naturels sur la Terre. Cette technique de mesure a été initialement appliquée aux propriétés physiques de la matière (début du siècle dernier). Aujourd'hui, les

spectromètres de masse sont essentiellement utilisés pour des analyses sur les composés organiques et biologiques.

Les principaux éléments dont les isotopes sont mesurés en routine, sont le carbone (¹³C, ¹²C et ¹⁴C), l'oxygène (¹⁶O, ¹⁸O, ¹⁷O), l'hydrogène (¹H, ²H), l'azote (¹⁴N, ¹⁵N), et le soufre (³⁴S, ³²S, ³³S et ³⁶S). Ainsi les gaz les plus communément analysés sont le CO₂, H₂, N₂ et SO₂.

Ces mesures isotopiques requièrent une technique d'analyse de grande précision et de grande sensibilité car les isotopes d'un élément, longtemps considérés comme une quantité invariable, connaissent des variations infimes lors de fractionnements isotopiques* à l'équilibre ou cinétique. C'est une des raisons pour laquelle la spectrométrie de masse a connu de nombreuses évolutions au cours du siècle dernier, notamment depuis les années 1950.

Le système d'introduction du gaz le plus souvent utilisé, est une analyse par volumes variables ou « Dual Inlet System ». Cette méthode consiste à introduire la substance à analyser (au préalable éventuellement transformée chimiquement en une molécule mesurable par spectrométrie de masse) vers la source ionique du spectromètre, via un volume interne à ce dernier, et connecté à la source ionique par un tube capillaire.

En parallèle, un second volume est prescrit pour un gaz dit « référence » qui va permettre l'analyse relative du gaz échantillon (Kinney *et al.*, 1950). Une injection alternative des gaz référence et échantillon est alors réalisée et permet d'obtenir un rapport isotopique ¹³CO₂/¹²CO₂ par exemple, avec une précision d'environ 10 ppm par rapport au standard.

Cependant, ce système présente des inconvénients pour notre cas d'étude que sont les glaces polaires. L'échantillon est en effet entraîné par fuite capillaire vers la source ionique ce qui nécessite plusieurs millibars du composé à l'entrée du capillaire (soit plusieurs μL si on utilise un microvolume). Or, pour une telle quantité de gaz, une grande quantité de glace est requise (typiquement 1 kg de glace naturelle préindustrielle contient ~30μL de CO₂). Nous travaillons actuellement avec des échantillons de 40 à 50 g soit une teneur en gaz d'environ 5 cm³ STP (pour pression et température standard) extrait.

A cela viennent se greffer les problèmes de linéarité du système qui rend délicate la comparaison échantillon-standard avec des intensités de signal très différentes.

* Un fractionnement isotopique est une différenciation que peut exercer un processus physico-chimique sur les variétés isotopiques d'une même espèce.

Un moyen de circonvenir à ce problème de quantité d'échantillon est de l'introduire en une seule fois dans la source ionique, à l'aide d'un gaz vecteur. C'est la méthode dite en flux continu (GC-irMS). Avantage de cette technique : on peut alors coupler le spectromètre à un chromatographe en phase gazeuse (GC) et ainsi assurer en ligne la purification du composé à analyser, par les techniques habituelles de la chromatographie. Le couplage GC/MS a son origine chez Sano *et al.* [1976] pour l'étude de l'aspirine et de ses métabolites (Sano *et al.*, 1976).

En 1978, Matthews et Hayes ont appliqué cette technique à l'analyse de molécules organiques dans les sédiments marins (Matthews et Hayes, 1978). Depuis le début de la décennie 90, des versions commerciales du système développé à l'Université d'Indiana chez John Hayes sont disponibles et cette méthode est désormais utilisée par de nombreux laboratoires. L'éventuelle transformation chimique de l'analyte avant introduction dans le spectromètre est également assurée en ligne, entre le chromatographe et le spectromètre. Par exemple, le méthane sera transformé en CO₂ pour l'analyse de son rapport isotopique ¹³CH₄/¹²CH₄, grâce à la mesure du rapport ⁴⁵/₄₄ (Aballain, 2002). Une combustion des effluents sortant du chromatographe est réalisée grâce à un interface combustion placé à la sortie de ce dernier qui est composé d'un tube en céramique d'alumine comprenant un fil de Platine (Pt), des fils d'oxydes de cuivre et de nickel (CuO et NiO) portés à une température de 980 °C. Ce four permet la combustion de pratiquement tout composé organique (Brand, 1996). En série se situe un four à réduction (600°C) qui transforme les oxydes azotés en N₂ et donc évite les interférences isobariques avec le CO₂ (Brand, 1996).

L'ensemble sous flux continu d'hélium, permet aujourd'hui de mesurer des signaux avec haute précision et sensibilité, le tout de façon linéaire. L'inconvénient principal reste le fait qu'une seule injection de gaz peut être réalisée par le gaz vecteur. Du gain de temps a été acquis mais nous avons perdu en statistique sur la mesure du gaz échantillon auparavant injecté plusieurs fois en alternance avec le gaz référence.

III.5b- Etat de l'art du δ¹³CO₂ dans les glaces

Le contexte de l'augmentation du CO₂ au cours des deux derniers siècles, a poussé les scientifiques à étudier l'évolution de son rapport isotopique en parallèle à sa concentration dans l'atmosphère.

Friedli *et al.* [1986] sont les premiers à effectuer de telles mesures grâce à la méthode des volumes variables (Friedli *et al.*, 1986). L'étude portait sur l'analyse de la carotte de glace de Siple Station en Antarctique, forée en 1983-1984. La période de temps considérée portait sur les 200 dernières années (de 1740 à 1953). La préparation de l'échantillon en amont du spectromètre de masse consistait en une extraction par broyage utilisée par l'Institut de Physique de Berne (cf. §III.1a) de 700 g de glace à -20°C. Environ 80 mL d'air STP étaient collectés par condensation à 14K dans un petit cylindre fermé. Une petite quantité de CO₂ était utilisée pour l'analyse chromatographique (à ± 3 ppm), le reste du gaz était piégé à l'azote liquide dans une ligne en métal sous vide pour être connecté ensuite au spectromètre de masse. La précision sur les mesures du δ¹³C a atteint ± 0,10 ‰.

En 2000, une étude similaire a été réalisée par Kawamura *et al.* [2000] sur les 250 dernières années, sur la carotte antarctique H15. Un système d'extraction sèche à -20°C a permis la mise en forme de l'échantillon (350 g de glace transformé en poudre fine). Un cryopompage a piégé le CO₂ dans un tube, analysé par chromatographie gazeuse après une attente de 1 à 2 jours (pour homogénéiser les composés) [Nakazawa *et al.*, 1993]. Le spectromètre de masse MAT Finnigan delta S a permis ensuite l'analyse du δ¹³CO₂ avec une précision expérimentale de ± 0,05 ‰.

L'intérêt de l'ère pré-industrielle s'est étendu aux périodes plus anciennes. Francey *et al.*, en 1999, ont mesuré le δ¹³CO₂ dans l'air du névé et la glace de Cape Grim (Antarctique) couvrant au total les derniers 1000 ans. La méthode classique est employée et donne des erreurs de ± 0,05 ‰ (Francey *et al.*, 1999).

Leuenberger *et al.*, en 1992, ont mesuré la composition isotopique du CO₂ au Dernier Maximum Glaciaire, grâce à l'analyse du forage Byrd en Antarctique (Leuenberger *et al.*,

1992). L'air analysé est extrait de 500 g de glace par broyage et le CO₂ résiduel est mesuré par volumétrie. Le spectromètre de masse (MAT 250) a permis d'estimer la valeur moyenne de l'âge glaciaire en $\delta^{13}\text{C}$ ($-6,84 \pm 0,12 \text{ ‰}$) et une augmentation de ce rapport de 0 à 0,3 ‰ vers l'Holocène.

Plus récemment, Indermühle *et al.* [1999], ont étudié l'évolution du $\delta^{13}\text{CO}_2$ dans la glace antarctique de Dome Taylor sur la période Holocène (11000 aBP). Les principales observations sont une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ de 0,3 ‰ de 11000 à 8000 aBP et une baisse de 0,2 ‰ pendant les 7000 ans suivants. Soit une évolution opposée à celle des teneurs en CO₂ dans l'atmosphère. 200 g de glace sous vide sont broyés à -26°C et le CO₂ collecté est piégé dans un tube en pyrex refroidi à -196°C , pour une analyse par volumes variables dans un spectromètre de masse VG Prism II (Indermühle *et al.*, 1999).

L'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ atmosphérique a donc été mis en évidence essentiellement grâce à l'utilisation de la méthode des volumes variables et atteignant une précision maximum de $\pm 0,05 \text{ ‰}$ (Francey *et al.*, 1999). Une des difficultés de cette méthode réside dans la correction d'interférence isobarique générée par le N₂O (il possède les mêmes masses 44, 45 et 46 que le CO₂).

C'est en 2000 que sont publiées les premières mesures sur de petits échantillons d'air sous flux continu d'hélium pur, du $\delta^{13}\text{CO}_2$ (Ferretti *et al.*, 2000). Cette technique a permis de s'affranchir des corrections N₂O grâce à une séparation chromatographique CO₂-N₂O (colonne Porapak Q portée à 41°C sous un débit d'hélium de 3 mL/min) en amont du spectromètre de masse.

Cette méthode GC-irMS améliore la limite du bruit théorique de l'appareil à la fois pour les analyses des gaz références mais aussi des gaz échantillons. La précision a atteint $\pm 0,02 \text{ ‰}$ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et surtout, une mesure dure environ 40 min, c'est-à-dire autant qu'une mesure classique mais en étant plus précis et sans perturbations du N₂O.

A l'instar de Ferretti *et al.*, Leuenberger et ses collègues [2003] ont mis au point une nouvelle méthode GC-irMS sur des échantillons d'air de moins de 10 cm³ (Leuenberger *et al.*, 2003). Cela correspond à 5-10 g de glace contenant 0,5 à 1 mL STP d'air soit 0,1 à 0,3 μL de CO₂. La ligne d'extraction est combinée à un spectromètre de masse Thermofinnigan

Deltaplus XL. Après une traversée de différents pièges froids, le CO₂ est préconcentré sur un petit capillaire puis il est poussé par un flux d'hélium de $\sim 1\text{mL}/\text{min}$, vers le spectromètre de masse. Les tests sur glace ont été réalisés avec des échantillons de Dome C EPICA. La reproductibilité est de $\pm 0,12 \text{ ‰}$ (1σ) et donc légèrement moins bonne que les méthodes classiques. L'avantage est qu'elle nécessite beaucoup moins de glace que ces dernières et c'est une technique qu'il est encore possible d'améliorer.

En conclusion, il existe à l'heure actuelle de nombreuses études de mesure du rapport isotopique du CO₂ atmosphérique, sur la glace ou l'air ambiant du névé. Les résultats récents obtenus avec la méthode en flux continu indiquent que cette méthode, avec encore quelques améliorations, est susceptible d'être adaptée aux mesures du $\delta^{13}\text{CO}_2$ dans la glace parallèlement aux mesures de rapports de mélange. Nous avons au cours de cette thèse réalisé les premiers tests de mise au point de la technique GC-irMS au LGGE, à partir de la ligne existante créée pour les analyses du $\delta^{13}\text{CH}_4$ par O. Aballain (Thèse, 2002).

III.5c- La méthode développée au LGGE : préconcentration et analyse isotopique

Le système en flux continu disponible au LGGE fait intervenir trois phases majeures dans la manipulation de l'échantillon : une phase de préconcentration du composé à analyser isotopiquement, une phase de transfert vers le spectromètre de masse, et la phase d'analyse proprement dite. Cette analyse est réalisée avec un spectromètre de masse type Finnigan MAT 252. Avant nos tests, le système avait été mis au point pour l'analyse des isotopes du carbone du méthane et une deuxième ligne de préconcentration avait été créée pour l'analyse des isotopes du carbone du monoxyde de carbone (J. Mak, 2002). Nos travaux ont porté sur des modifications de la ligne dédiée au méthane.

III.5c₁- La phase de préconcentration de l'échantillon gazeux

Cette phase est destinée à séparer le CO₂ des composés majoritaires présents dans notre gaz

échantillon (N_2 , O_2 , Ar). En effet, le flux de gaz vecteur dans l'interface conduisant au spectromètre de masse n'est que de 1 à 3 mL/min et ne permet donc pas une injection concentrée dans le temps d'un échantillon ayant un volume de quelques mL.

D'autre part, le potentiel d'ionisation du CO_2 dans la source ionique dépend largement de la présence de molécules étrangères comme N_2 et O_2 , il convient donc d'en minimiser la présence dans la source au moment de l'injection du CO_2 .

Le principe général consiste à détendre notre échantillon dans une boucle d'échantillonnage de 10 mL sous vide. La pression généralement introduite dans la ligne varie entre 10 et 40 mbars afin d'obtenir un signal sur le rapport m/z 44 de l'ordre de 2V. L'échantillon est ensuite entraîné par la circulation d'un courant d'hélium (He qualité 6.0 ; débit de 30 mL/min) vers une colonne (Haysep D, $1/8^{\text{ème}}$ de pouce, 20 cm de long) maintenue à température négative (-100°C), afin que le CO_2 soit retenu quantitativement sur la colonne et que les gaz majoritaires soient entraînés vers l'extérieur du système (cf. fig. III-17).

Au bout d'une minute, on réchauffe le piège, entraînant la désorption des gaz qui sont alors entraînés par un autre gaz vecteur (hélium qualité 6.0, débit de 1 à 3 mL/min) vers une colonne capillaire (du même type que la colonne chromatographique principale ; GS-Q, 0,32 mm de diamètre, 2 m de long) également refroidie à -100°C . Cette étape va permettre de reconcentrer les gaz issus de la première phase de préconcentration et donc d'obtenir les pics les plus fins possibles.

La libération des gaz ainsi piégés (dont le CO_2) est réalisée par le réchauffement de la colonne capillaire dans un bain d'eau chaude. On produit ainsi ce que l'on appelle une injection « flash » car le gaz est libéré instantanément vers le chromatographe. Une fois ces deux gaz majeurs isolés du reste de l'échantillon, ils sont introduits dans la colonne chromatographique type Porapak (colonne GS-Q en silice fondue de 30 m de longueur et 0,32 mm de diamètre interne dont les parois sont tapissées de particules de Porapak Q de $10\mu\text{m}$ (Merritt *et al.*, 1995)). Elle est maintenue à 100°C pour obtenir une séparation de l'air résiduel et du CO_2 tout en permettant une élution rapide de la vapeur d'eau (préférable à une élution longue, synonyme de bruit de fond important en eau dans le spectromètre et d'interférence isobarique par formation de l'ion HCO_2^+).

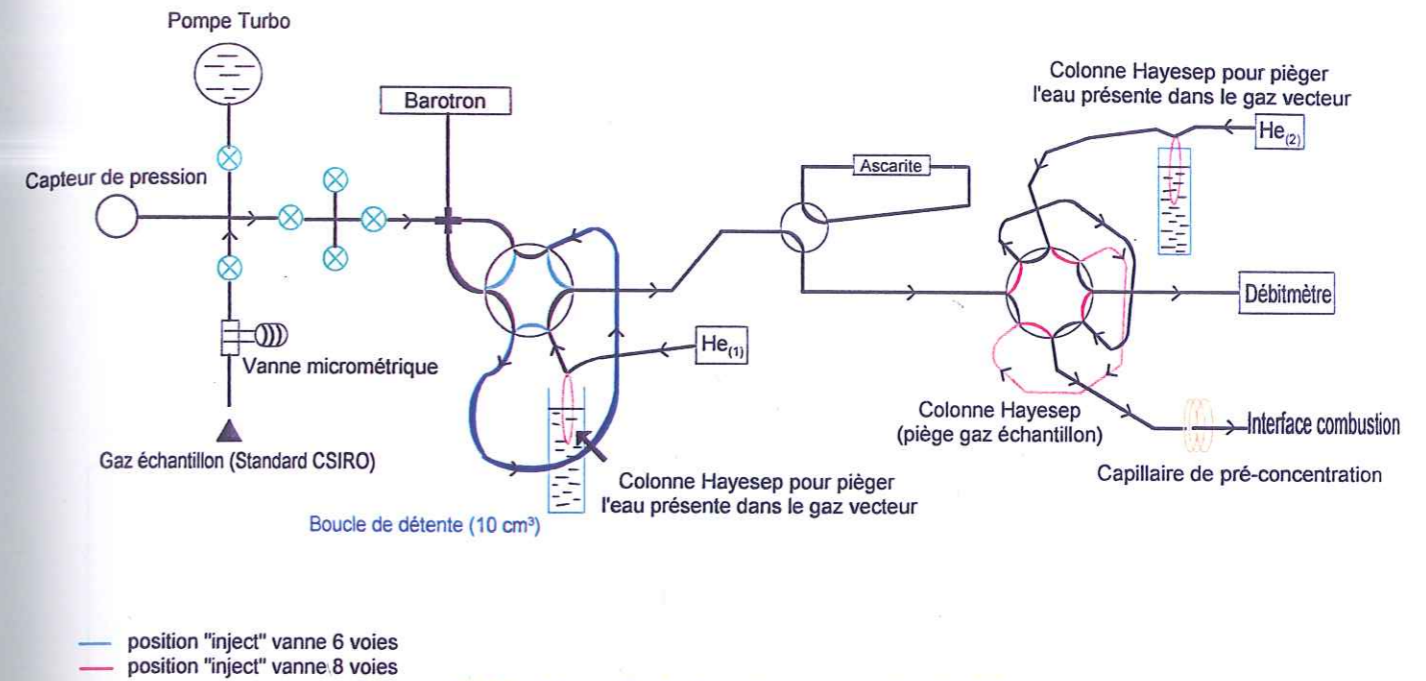


Figure III.17- Ligne finale de préconcentration du CO_2

Les éluents de la colonne traversent une membrane perméable Nafion (polymère balayé par un contre courant d'hélium sec) qui permet de réduire la quantité de vapeur d'eau présente dans le système. Le gaz traverse ensuite un système d'open-split permettant de stabiliser la pression en entrée du spectromètre et d'éventuellement dériver à l'atmosphère les éluents du système. Il s'agit d'un tube en verre balayé par un courant d'hélium pur et dans lequel le capillaire allant au spectromètre peut se déplacer (cf. Aballain, 2002). Un second open-split relié en permanence au spectromètre est en place pour introduire le gaz de référence (cf. fig. III-18). Les fours à oxydation et réduction ne sont pas utilisés dans notre étude car ils sont destinés à transformer le CH_4 en CO_2 pour l'analyse du $^{13}CH_4$. Nous avons à cette fin installé un système de by-pass constitué de deux vannes Valco 4 voies manuelles, permettant de connecter directement la sortie de la colonne chromatographique et le tube Nafion.

III.5c₂- La mesure isotopique

Le spectromètre de masse est composé de trois parties distinctes (cf. fig. III-19) : la source, le déflecteur et le détecteur. Il permet l'analyse du composé gazeux sur la base d'une séparation de ses différentes masses.

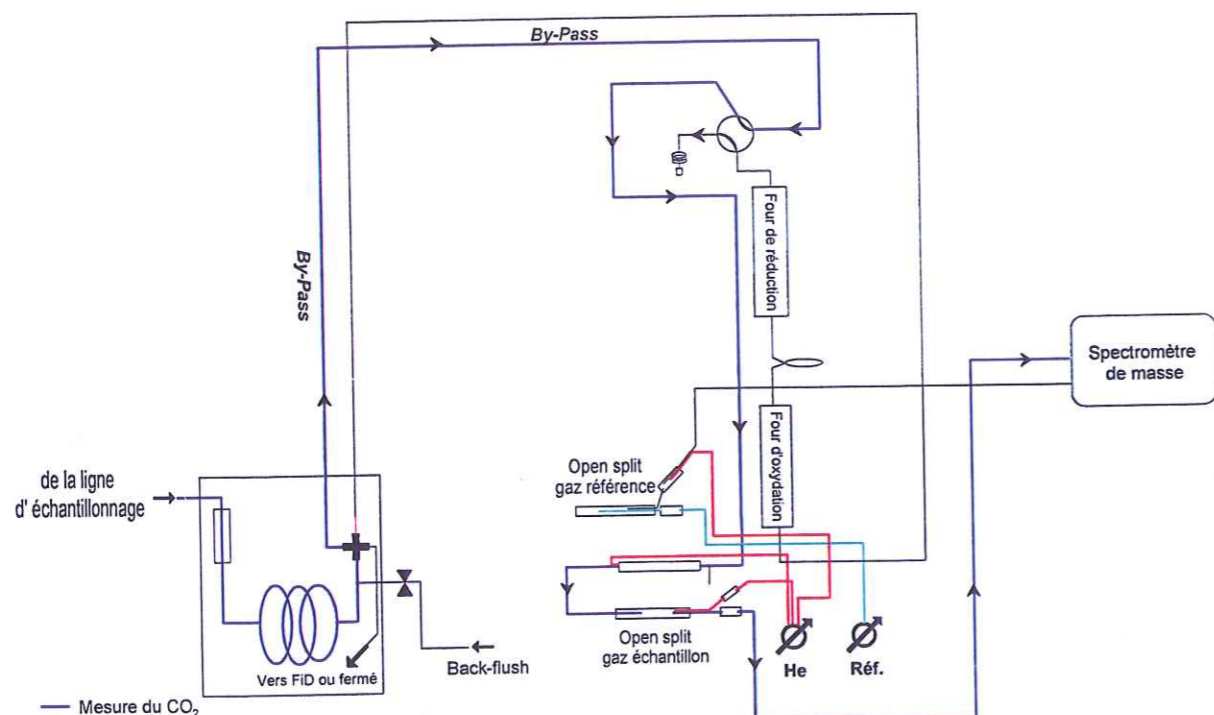


Figure III-18 : Ligne de l'interface de combustion

La première étape consiste à produire des ions par impact électronique ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$) au sein d'un vide élevé. En général, sont formés des ions à charge +e.

Ces ions sont ensuite accélérés par l'existence d'un champ électrostatique, jusqu'à une énergie de 10 keV et sont concentrés par des lentilles électroniques pour former un faisceau ionique concentré. Une fois focalisé, ce faisceau d'ions est entraîné vers un électro-aimant (le déflecteur). Le champ magnétique généré par celui-ci, sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge ; ces ions sont ensuite comptés sur des collecteurs (détecteurs à cage de Faraday). Afin de réduire autant que possible la perte d'ions par collision avec des molécules étrangères, l'ensemble est maintenu sous vide poussé ($5 \cdot 10^{-6}$ mbars sous flux continu, 10^{-9} mbars sans introduction d'échantillon) par des pompes turbomoléculaires.

Quand du CO_2 est introduit dans la source, les ions majeurs suivants se forment : CO_2^+ , CO^+ , C^+ , O^+ et CO_2^{2+} . La probabilité de former le premier est plus grande que pour un autre et c'est l'ion que l'on utilise pour calculer ensuite l'abondance relative des isotopes ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O et ^{18}O . Les contributions aux ions 44, 45 et 46, comprennent les isotopologues suivants :

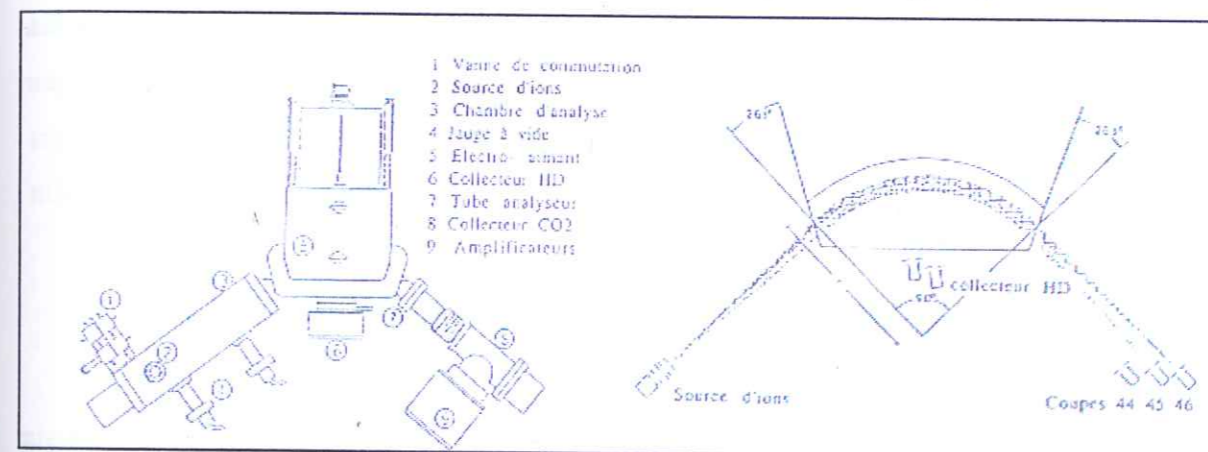
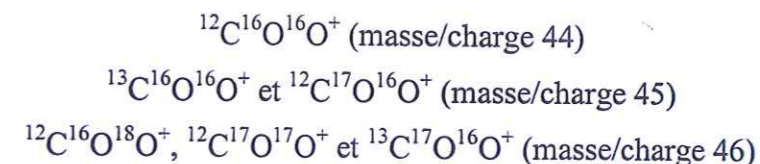


Figure III.19- Vue d'ensemble du spectromètre de masse et trajet du faisceau ionique

Le rapport $^{13}C/^{12}C$ est déduit par la mesure du rapport 45/44 associé au rapport 46/44 et grâce au fait que les molécules $^{13}C^{16}O_2$ et $^{12}C^{16}O^{17}O$ sont les deux seuls composants de la masse 45. Le rapport $^{18}O/^{16}O$ peut aussi être déterminé en comparant les pics 44 et 46. Pour le rapport de 45/44 noté ^{45}R , nous avons donc :

$$^{45}R = \frac{^{13}C^{16}O_2 + ^{12}C^{17}O^{16}O + ^{12}C^{16}O^{17}O}{^{12}C^{16}O_2} = ^{13}R + 2^{17}R$$

avec $^{13}R = ^{13}C/^{12}C$ et $^{17}R, ^{17}O/^{16}O$.

^{17}R est connu via le rapport $^{18}O/^{16}O$ grâce à la mesure du rapport 46/44 où s'applique les lois de fractionnement liant l' ^{18}O à l' ^{17}O . Dans notre cas, nous utilisons l'algorithme développé par Santrock *et al.* (1985) qui permet de lier la contribution de l'oxygène 17 à celle de l'oxygène 18 tout en évitant une corrélation entre les valeurs de $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$. La relation s'écrit :

$${}^{17}R = {}^{18}R^a * K$$

$$\text{avec } {}^{17}R = \left({}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} \right) / \left({}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2 \right)$$

$${}^{18}R = \left({}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right) / \left({}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2 \right)$$

$$a = 0.516$$

$$K = 0.0099235$$

Ainsi, la mesure du rapport 46/44 permet de déduire la contribution du ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ au signal $m/z = 45$. En raison de la différence d'abondance (d'environ 1 à 100) entre les isotopes ${}^{12}\text{C}$ et ${}^{13}\text{C}$, le collecteur $m/z = 45$ est 100 fois plus sensible que le collecteur 44. La décharge d'ions dans chaque collecteur induit un courant électrique transformé en tension par la loi d'ohm ($R_{44} = 3.10^8 \Omega$; $R_{45} = 3.10^{10} \Omega$; $R_{46} = 10^{11} \Omega$).

III.5d- La méthode mise au point pour l'application au CO_2

La mise au point de la méthode $\delta^{13}\text{CO}_2$ est inspirée de celle réalisée par O. Aballain sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ (O. Aballain, 2002) et J. Mak (com. pers.) pour le $\delta^{13}\text{CO}$. Il s'agissait dans un premier temps de déterminer les performances du système avec le montage existant, avant d'envisager éventuellement dans un deuxième temps une refonte de l'ensemble analytique permettant l'analyse conjointe des différents rapports isotopiques d'intérêt au LGGE.

La méthode consiste à réaliser une série de tests sur diverses étapes du gaz le long du système analytique, en utilisant un gaz standard contenant de l'air à rapport de mélange et composition isotopique connue pour le CO_2 . Il s'agit en l'occurrence d'un standard atmosphérique préparé par Denis Haan (Haan, 1996) au CSIRO en Australie. Ce standard comprend 355 ppmv de CO_2 avec une signature isotopique de -7.99 ‰ (par rapport au standard PeeDeeBelemnite avec un rapport ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ égal à 0.0112372 représentant les carbonates des fonds marins, Gonfiantini, 1978) en $\delta^{13}\text{CO}_2$ et -17.923 ‰ en $\delta^{18}\text{CO}_2$. Dans les sections suivantes, nous abordons certains de ces tests en mettant l'accent sur les conclusions émergentes.

➤ Introduction du gaz

L'échantillon d'air atmosphérique étant introduit depuis une bouteille sous pression dans une ligne sous vide, une perte de charge est générée entre les deux volumes à l'aide d'une vanne micrométrique Air Liquide. Un tel transfert dynamique, sans équilibration entre les deux volumes, est susceptible de fractionner isotopiquement le gaz transféré par rapport au gaz initial, par différence de vitesse de diffusion des différents isotopologues. Afin de caractériser cet effet potentiel, nous avons procédé à un test consistant à introduire le gaz selon la procédure normale (pression souhaitée dans la ligne à vide obtenue en ~10s) ou en exagérant largement le temps de transfert (1 min). Nous n'avons pas observé de différence significative entre les deux mesures. Ceci rend donc un effet de fractionnement via la vanne micrométrique peu probable.

➤ Conditionnement du gaz vecteur

La détente de l'échantillon d'air une fois réalisée dans la boucle d'échantillonnage de 10 cm^3 , un gaz vecteur introduit par manœuvre d'une vanne Valco, va circuler dans la ligne et pousser notre gaz échantillon vers les colonnes d'adsorption en aval du circuit. Ce gaz vecteur est un gaz Hélium de qualité 6.5 c'est-à-dire qu'il est pur à 99,99995 %, donc très « propre ». Cependant, des fuites au niveau des connections peuvent se produire et de l'air ambiant peut alors modifier la qualité de l'hélium, comme la vapeur d'eau. Par la suite, sa présence peut avoir pour conséquence un fractionnement entre les isotopes de l'oxygène de l'eau et du CO_2 .

Afin de nous soustraire à ce possible impact, nous avons plongé les tubes en inox provenant des bouteilles de gaz vecteur (au nombre de deux car le circuit global d'analyse nécessite deux bouteilles – cf. fig. III.18) dans des bains d'azote liquide (-196°C) qui permettent de piéger les gaz indésirables non issus de l'échantillon présents dans l'hélium. De plus, avant chaque analyse des échantillons, nous avons suivi la procédure normale sans injecter du gaz (test à vide ou « blanc ») afin d'évaluer la quantité de CO_2 introduit par le système et le gaz vecteur. Des tests réalisés par John Mak pour l'étude du rapport isotopique du CO ont montré que le débit d'hélium doit être fixé à 30 mL/min car au-delà, le CO (et le CO_2) ne s'adsorbe pas sur les pièges froids.

► Colonne de focalisation

Trois types de tests ont été menés à bien : sur la température de la colonne au moment du piégeage, sur les conditions d'élution du CO₂ depuis cette colonne en vue d'éventuellement injecter ce CO₂ en plusieurs phases séparées dans le temps, et enfin sur la durée du transfert vers la colonne capillaire.

✓ Température de colonne

L'objectif ici est de déterminer la température de colonne de préconcentration aboutissant à un piégeage quantitatif (c'est-à-dire à 100%) du CO₂ tout en limitant la co-adsorption de résidus d'air perturbant ensuite la ligne de base du spectromètre et/ou le signal durant l'élution du CO₂.

Nous avons donc mené des tests en faisant varier cette température de -130°C à -50°C. Les résultats moyens sont représentés dans la figure III-20 en fonction de la température. On constate qu'à des températures supérieures à -50°C, le CO₂ n'est plus quantitativement piégé sur la colonne Haysep D.

Pour les températures inférieures, le piégeage est quantitatif mais on observe également une perturbation du signal m/z 44 qui augmente lorsque la température diminue. En observant le signal m/z 14 (correspondant à l'ion N⁺) durant l'élution de la perturbation, nous avons eu confirmation qu'il s'agissait bien de résidus d'air co-piégés avec le CO₂ sur la colonne Haysep D. Nous avons donc choisi de travailler à une température de -100°C, assurant un transfert quantitatif du CO₂ et un effet peu important de l'air résiduel.

✓ Conditions d'élution du CO₂

La mesure isotopique en flux continu souffre d'un désavantage par rapport à la technique conventionnelle d'introduction de l'échantillon par volumes variables : l'échantillon est introduit une seule fois dans le spectromètre et on ne peut donc pas s'appuyer sur une statistique de comparaison standard-échantillon pour obtenir la meilleure précision possible.

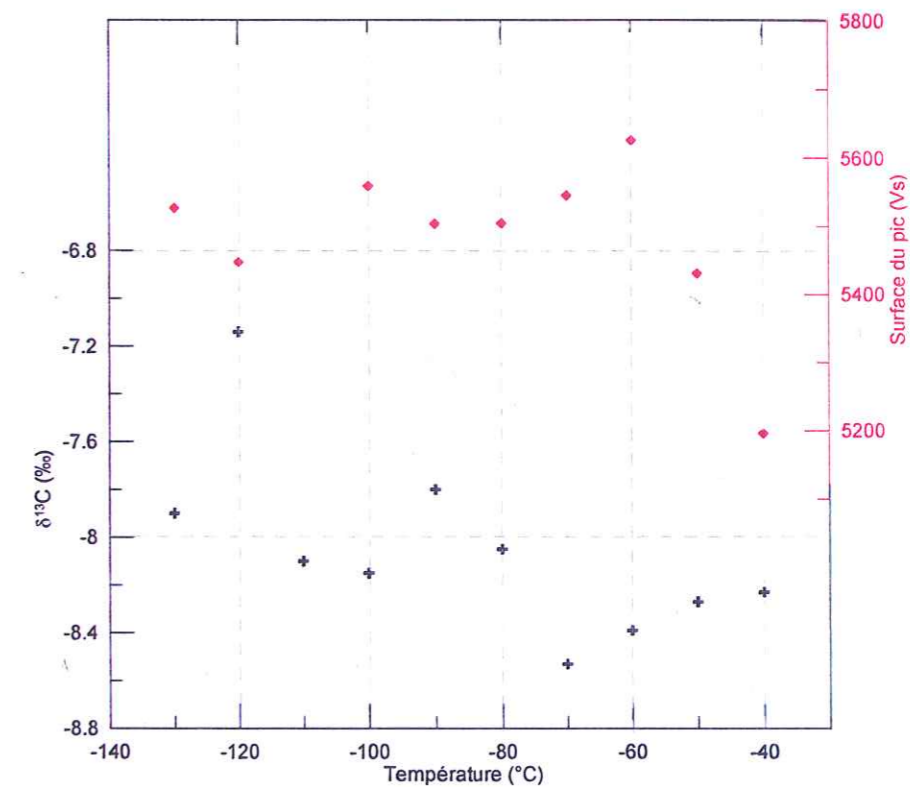


Figure III.20- δ¹³C et surface du pic du CO₂ pour des températures s'échelonnant de -40 à -130 °C

Nous avons donc tenté d'établir des conditions de désorption du CO₂ de telle sorte qu'on puisse injecter à plusieurs reprises et consécutivement ce CO₂ dans le flux d'hélium conduisant au spectromètre. Ces tests se sont déroulés en utilisant un TCD et un détecteur infrarouge LiCor (tous les deux très sensibles au CO₂ en aval de la colonne). La colonne Haysep D est alors remplacée par un tube inox vide de 30 cm de long refroidi à l'azote liquide. Le paramètre libre permettant d'ajuster la durée d'élution du CO₂ est le débit du gaz vecteur au cours de la désorption.

Le protocole expérimental consiste à piéger pendant 5 min du gaz carbonique sur une colonne vide plongée dans l'azote liquide pendant que le pic d'air est détecté par le Tcd (premier pic sur la figure III.21). Une fois le retour à la ligne de base du signal, le piège de CO₂ est réchauffé pour permettre sa désorption et sa détection par le Tcd (cf. fig. III.21).

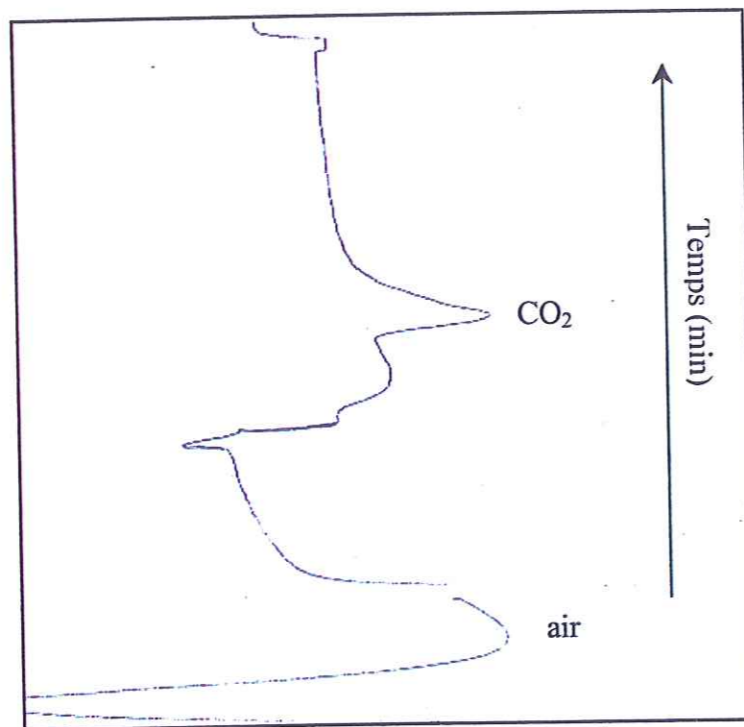


Figure III.21- Profil temporel du signal détecté par le TcD lors de la désorption sous un débit d'hélium de 5 mL/min (échelle : 1cm=1 min)

La largeur du pic de CO_2 est alors évaluée afin de compter le nombre d'injections possibles que nous pouvons par la suite effectuer pour l'analyse de son rapport isotopique. Des débits de 30 et 10 mL/min à la sortie de la colonne se révèlent inadéquats pour un pic de CO_2 suffisamment large. Sous 5 mL/min d'hélium le CO_2 élué en 4 min, permettant en principe l'injection à 4 reprises du gaz élué, durant 50 s et avec 10 s d'attente entre injections consécutives.

Nous avons donc testé cette configuration avec cette fois-ci l'interface et le spectromètre en ligne. Mais l'élargissement du pic de CO_2 durant son transfert le long des 30 m de colonne chromatographique et des ~2m d'interface conduit alors les pics à être intégrés de manière partiellement fusionnée par le spectromètre de masse.

Ces premiers essais de transfert multiple du même échantillon n'ont pas été approfondis mais ils demeurent une piste intéressante à poursuivre à l'avenir.

✓ Temps de transfert vers la colonne capillaire

Une fois le CO_2 piégé sur la colonne de focalisation, il s'agit de le transférer quantitativement vers la deuxième colonne (capillaire) de pré-concentration, et de façon efficace d'un point de vue temps. Nous avons donc réalisé deux séries de mesure en faisant varier le temps de transfert entre 1 min et 5 min. Les résultats en terme de surface de pic CO_2 , $\delta^{13}\text{CO}_2$ et $\delta\text{C}^{18}\text{O}_2$ sont représentés dans la figure III.22.

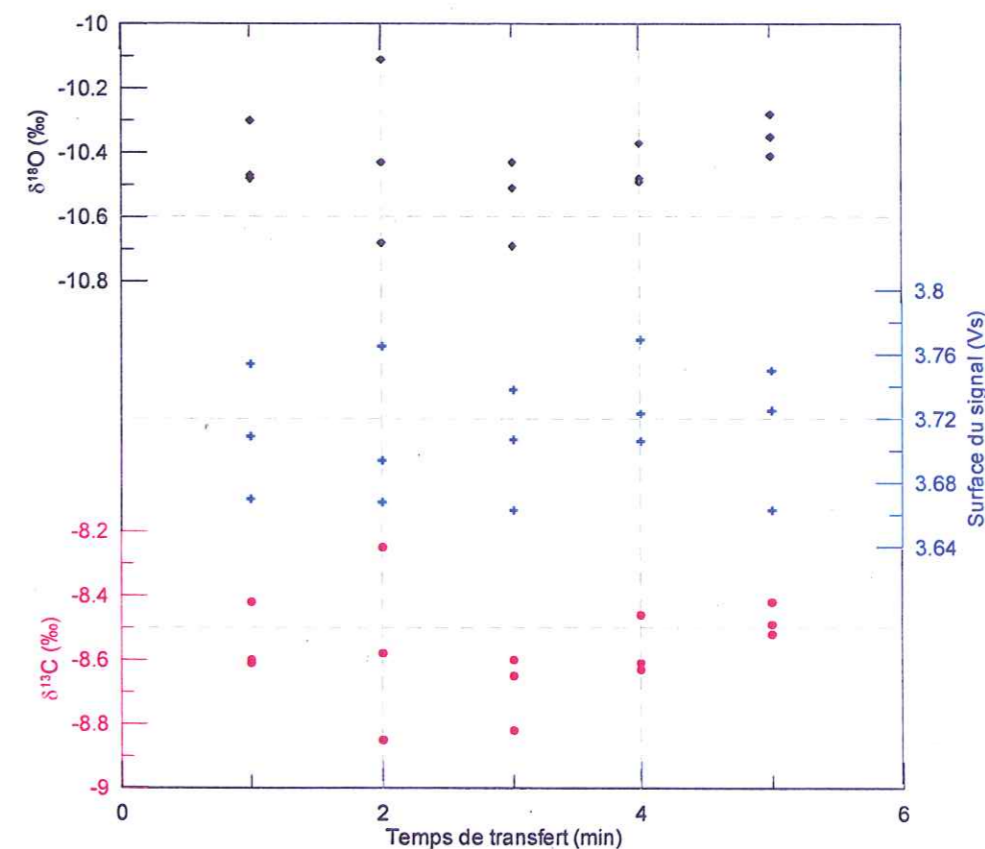


Figure III.22- Rappports isotopiques du CO_2 et surface du signal en fonction du temps de transfert entre les colonnes de focalisation et de préconcentration

Ces tests indiquent que dès 1 min de temps de transfert, le CO_2 a été quantitativement transféré dans la colonne capillaire, sans effet significatif sur le rapport isotopique du carbone.

► Colonne capillaire de préconcentration

La colonne de préconcentration est placée en aval de la colonne de focalisation (haysep D) de façon à reconcentrer le gaz CO₂ c'est-à-dire de regrouper les molécules de ce gaz qui, dans l'étape précédente (adsorption du CO₂ sur la colonne Haysep et se débarrasser des autres constituants de notre échantillon d'air), ont été dispersés sur l'ensemble de la colonne de focalisation.

La colonne de préconcentration correspond aux deux premiers mètres de la colonne chromatographique (qui permet d'obtenir un pic fin et bien résolu) et elle est plongée dans un bain de pentane refroidi à -130°C, température où tout fractionnement isotopique était évité en ce qui concerne les isotopes du CH₄ d'après les tests réalisés par Aballain (2002). Cependant, des tests identiques pour le transfert des molécules de CO₂ entre les deux colonnes, ont été nécessaires. Les résultats obtenus à la température de -130°C sont proches de la valeur isotopique attendue (-7,99‰) mais nous avons observé en amont du pic de CO₂, la présence d'un pic d'eau qui disparaît pour un bain à la température de -110°C. Cependant, les valeurs sont trop peu reproductibles et nécessitent de déterminer de manière plus précise les conditions d'intégration des différents pics.

► Séparation chromatographique et artefacts dûs à la présence d'eau

Malgré les multiples précautions que nous prenons vis-à-vis des différents gaz présents dans notre échantillon d'air, et notamment vis-à-vis de la vapeur d'eau, il est possible que l'eau soit encore présente dans le système et soit transférée avec le CO₂ vers le chromatographe à phase gazeuse.

Les tests réalisés par Aballain (2002) sur la colonne capillaire chromatographique ont montré qu'une colonne PLOT (Porous Layer Open Tubular) GS-Q en silice fondue de 30 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre interne où des particules de Porapak Q constituent la phase stationnaire, permet de retenir le méthane sans effet mémoire et reste peu sensible à la présence d'eau quand elle est maintenue à 30°C.

Cependant, en ce qui concerne le CO₂, cette température s'est avérée insuffisante pour s'affranchir de l'eau. Nous avons donc conditionné la colonne chromatographique à 100°C et les résultats ont montré des valeurs du rapport isotopique H₂¹⁸O/¹⁶O avec toujours un

fractionnement non négligeable. Nous avons alors testé une autre alternative : le *mode combustion* qui est une méthode utilisant des fours à réduction et à oxydation (portés à très haute température) que l'échantillon traverse avant d'être poussé dans le spectromètre de masse (méthode d'analyse des isotopes du CH₄ ; Aballain, 2002).

Les résultats ici montrent une nette amélioration des rapports isotopiques de l'oxygène et du carbone, mais cet artefact dû à la présence d'eau dans le système est loin d'être résolu et des pièges spécifiques à la vapeur d'eau doivent être développés afin de supprimer le fractionnement isotopique induit par cette dernière.

► Linéarité du spectromètre de masse

En fonction des réglages du spectromètre de masse, on peut obtenir une linéarité optimale avec une sensibilité moyenne ou au contraire une sensibilité optimale avec une linéarité dégradée. Nous avons caractérisé la réponse du spectromètre Mat 252 durant la période de tests pour les isotopes du CO₂ en privilégiant la linéarité. En effet la technique en flux continu conduit à des amplitudes de pic « échantillon » variables en fonction de la qualité de l'injection flash en entrée de chromatographe. Même si l'amplitude obtenue avec le standard de CO₂ pur est réglée de manière à s'approcher au mieux de celle des échantillons, il est quand même préférable de limiter les possibilités de biais isotopique dû à une mauvaise linéarité.

En premier lieu, ce contrôle de linéarité est réalisé en mode « dual-inlet », en introduisant un standard CO₂ dans l'un des volumes puis en faisant varier l'intensité du signal m/z 44 par variation de ce volume. On en déduit une linéarité de 0.048 ‰/V, tout à fait satisfaisante pour notre application dans laquelle la différence d'amplitude standard-échantillon est généralement inférieure à 0,5 V. En deuxième lieu, le contrôle de linéarité est réalisé en introduisant le standard de CO₂ pur en flux continu, via l'open-split de référence. On fait alors varier la pression en amont du capillaire d'alimentation en CO₂ pour obtenir une amplitude de signal m/z 44 variable. Ces mesures sont obtenues par des injections de 20 s, toutes les 40 s. Nous obtenons alors une pente de - 0.04‰/volts, également tout à fait satisfaisante pour notre application.

III.5e- Conclusion et perspective

Nos tests préliminaires ont permis de mettre en évidence que la mesure isotopique sur le CO₂ était possible avec le système existant et de très petites quantités d'échantillons. Ils ont aussi permis d'optimiser certains des paramètres expérimentaux. Il n'en demeure pas moins que nous avons été confrontés à plusieurs reprises à des problèmes de reproductibilité des mesures et à des valeurs isotopiques anormalement faibles par rapport aux valeurs attendues, qui sont a priori à mettre sur le compte d'un bruit de fond élevé et variable en vapeur d'eau.

Compte-tenu du temps important nécessaire pour progresser dans cette mise au point et des impératifs liés à la finalisation d'une thèse, nous avons donc choisi d'interrompre en l'état cette mise au point.

Entre temps des pièges automatisables ont été conçus par une ingénieur d'étude du LGGE (Patricia Sassin) permettant un contrôle de température dans une gamme allant de -150°C à +200°C. Les prochains tests seront probablement conduits avec ces pièges, qui permettront en particulier d'effectuer une désorption du CO₂ à température négative et ainsi de réduire les problèmes liés à la vapeur d'eau.

III-6. Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes étapes expérimentales pour aboutir à la mesure des gaz traces CO₂ et CH₄ piégés dans les glaces polaires. Nous pouvons dire que les deux méthodes d'extraction de ces gaz développées au LGGE (broyage et fusion-regel) permettent de reconstruire de façon précise et fidèle leurs variations dans l'atmosphère passée, notamment après comparaison entre nos données et celles obtenues en d'autres laboratoires avec des incertitudes qui sont comparables (± 1 ppmv pour le CO₂, ± 10 ppbv en moyenne pour le CH₄) à celles des autres équipes.

L'étude des blancs analytiques ont en particulier, démontré que l'automatisation de l'analyse du méthane a permis d'amoindrir d'un facteur 2, la contamination de la méthode d'extraction

du gaz CH₄ (elle introduit une contamination estimée à 11,6 ppbv en moyenne au lieu de 20 ppbv précédemment). L'incertitude sur cette contamination est meilleure que celle des études précédentes et améliore donc notre précision expérimentale sur les mesures de glace naturelle.

Nous avons montré que la méthode d'analyse isotopique du CO₂ est applicable avec le système développée au LGGE mais de nombreux paramètres doivent être maîtrisés, notamment la vapeur d'eau qui génère un bruit de fond non négligeable.

Chapitre IV

Les variations du CO₂ et du CH₄ durant l'Holocène

IV. 1- Introduction

Le CO₂ et le CH₄ ont varié sur toutes les échelles de temps durant l'Histoire de la Terre. Les glaces de l'Antarctique ont permis en particulier de reconstruire leur évolution sur les derniers 420000 ans (Petit *et al.*, 1999) et de mettre en évidence la relation entre ces gaz à effet de serre et le climat [cf. chap.I].

En ce qui concerne la période Holocène, les premiers profils réalisés (cf. synthèse fig. IV.1) montrent que les variations naturelles du CO₂ et du CH₄ sur ces derniers 10000 ans ont été faibles par comparaison à celles enregistrées pendant les cycles glaciaires-interglaciaires. De plus, cette période de temps correspond au climat chaud qui perdure actuellement.

Les teneurs en CO₂ ont peu varié durant cette période (~20 ppmv) et présentent un minimum il y a 8000 ans, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre les valeurs préindustrielles (Indermühle *et al.*, 1999 ; Flückiger *et al.*, 2002) [cf. fig. IV.1].

Les données de CH₄ obtenues sur deux carottes antarctiques (D47 et Byrd) et un forage au Groenland (GRIP) montrent qu'il existe un gradient interhémisphérique entre les concentrations sud, toujours plus basses, et les concentrations nord (Blunier *et al.*, 1995 ; Chappellaz *et al.*, 1997).

Cette différence latitudinale est due à l'importance prépondérante des sources de CH₄ situées dans l'hémisphère nord. L'interprétation des variations de ce gradient de CH₄ en terme de contribution relative des sources situées aux basses latitudes et aux hautes latitudes de l'hémisphère nord fait apparaître une baisse des sources basses latitudes tout au long de l'Holocène et une tendance inverse pour la période la plus récente.

En ce qui concerne l'évolution du N₂O, elle présente les mêmes tendances que le gaz carbonique (minimum à 8000 aBP). Les teneurs varient peu à l'instar du CO₂ (~10 ppbv) et faiblement par rapport à l'augmentation liée aux activités humaines (~45 ppbv) [Flückiger *et al.*, 2002].

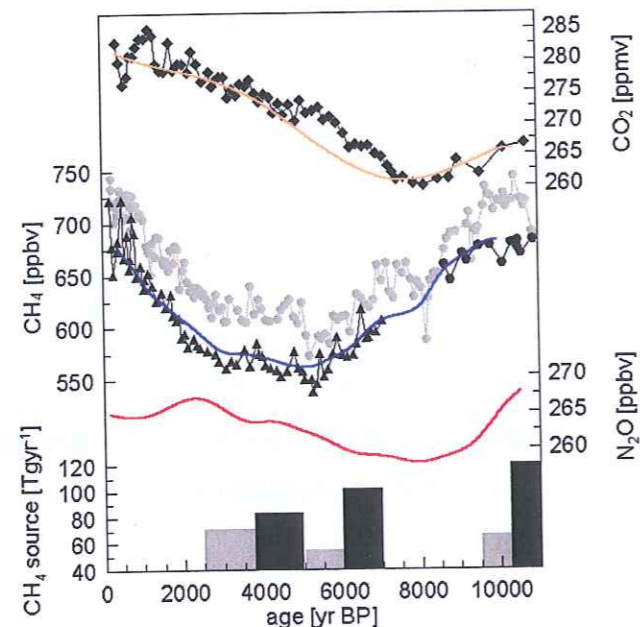


Figure IV.1- Evolution des teneurs des gaz à effet de serre au cours de l'Holocène et estimation des sources de CH₄ sur cette période (Flückiger *et al.*, 2002) [les deux courbes de CH₄ représentant les teneurs de ce gaz dans les glaces du Groenland (gris) et d'Antarctique (noir), les colonnes grises correspondant aux estimations des sources Nord, les colonnes noires, aux sources tropicales]

Ces données nous informent sur la sensibilité du climat vis-à-vis des gaz traces CO₂ et CH₄ sous des conditions climatiques variables. Cependant, il est nécessaire, pour pouvoir comprendre les mécanismes qui agiront sur le système climatique à venir, d'étudier l'Holocène car c'est la période temporelle où s'insère la perturbation anthropique : l'Anthropocène. Les questions qui se posent aujourd'hui sont les suivantes :

- Les variations observées étant de faible amplitude, sont elles réelles ou sont elles dues à des artefacts liés à la glace ? Il est donc nécessaire d'avoir plusieurs profils à partir de carottes ayant des caractéristiques différentes
- L'Holocène est-il différent des autres interglaciaires et à partir de quand l'influence anthropique s'est-elle faite sentir ? Il pourra être comparé avec l'enregistrement de Vostok
- Pourquoi le CO₂ et le CH₄ varient-ils de la même façon pendant l'Holocène inférieur (10000-7000 aBP) en parallèle avec la température antarctique et de façon disjointe à partir de 7.000 ans BP ?
- Quels sont donc les mécanismes qui gouvernent ces variations et quelle est la part relative de l'océan et de la biosphère terrestre sur ces émissions de gaz à effet de serre ?

Pour aider à répondre à ces dernières questions, des mesures du rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ ont été effectuées sur la carotte de Dome Taylor par Indermühle *et al.* (1999). Elles suggèrent une augmentation de ce rapport de 0,3‰ entre 10500 et 8200 aBP puis une diminution de celui-ci de 0,2‰ pendant les 7000 ans suivants (Indermühle *et al.*, 1999). Un modèle inverse du cycle du carbone, suggère que ces variations sont liées à des changements de la biomasse terrestre et de la température de surface de la mer (Indermühle *et al.*, 1999). Néanmoins, ces mesures n'ont pas été confirmées par des résultats ultérieurs obtenus sur la carotte de Dome C (Eyer *et al.*, en prép.). Des études supplémentaires sont nécessaires pour vérifier la représentativité atmosphérique des résultats et pour obtenir un profil fiable du rapport $\delta^{13}\text{C}$.

Cependant, le méthane et son gradient interpolaire peuvent apporter des informations sur l'importance des sources de ce gaz et leur répartition latitudinale et ainsi aider à la compréhension du cycle du carbone. C'est pourquoi l'étude de ces deux derniers paramètres couplée à celle du CO₂ font l'objet de ma thèse.

IV. 2- Les résultats

Les résultats qui sont présentés dans ce chapitre ont été obtenus par l'analyse de différentes carottes de glace. Les concentrations en CO₂ ont été mesurées sur des échantillons prélevés sur la carotte de Dome C en Antarctique, dans le cadre du programme européen EPICA (European Programme on Ice Coring in Antarctica) ; elles sont comparées aux valeurs obtenues par l'Institut de Physique de Berne sur la même carotte et aux valeurs obtenues sur d'autres carottes antarctiques (BH7, D47 et Dome Taylor). En ce qui concerne le méthane, les forages d'EPICA et de GRIP (Groenland) ont permis d'analyser l'Holocène avec précision et d'estimer la différence interpolaire résultante. De même, ces résultats sont comparés aux résultats précédents obtenus tant à Berne qu'à Grenoble.

IV.2.a- Localisation et caractéristiques des sites de forage

Les forages EPICA ont été réalisés en Antarctique durant les saisons 97-98 et 98-99, l'un sur le plateau central à Dome C qui devrait couvrir les 800000 dernières années, le second étant réalisé en Terre de la Reine Maud pour couvrir le dernier cycle glaciaire.

Le carottage GRIP au Groenland a pris place au sommet de la calotte groenlandaise entre 1989 et 1992 et a permis de remonter jusqu'au précédent interglaciaire. Il représente avec GISP2 (réalisé en 1993), le meilleur enregistrement de l'atmosphère passée de l'Hémisphère Nord.

Ces deux forages ont fait l'objet de mesures effectuées au cours de cette thèse. Les résultats sont donc comparés aux données obtenues sur les carottes de Dome Taylor, BH7 et D47. L'ensemble des caractéristiques les concernant est récapitulé dans le tableau suivant (cf. tableau IV.1).

SITE	Dome C EPICA	GRIP	DomeTaylor	BH7	D47
Localisation	75°06'06''S, 123°23'42''E	72°34'N, 37°37'W	77°48'S, 158°43'E	78°106'E	68°S, 137°E
Altitude	3233 m asl	3230 m asl	2374 m asl	3488 m	1550 m
T°C moy.ann.	-51.1°C	-31 °C	-42°C	-55°C	- 25.8°C
Accumulation (g.cm ² /an)	2.7	20.9	7	2.2	20-22
Δage Holocène	~2000 ans	~250 ans	300 ans (selon Brook)	2500 ans	210 ans
Profondeur du Close-off	96-100 m	63-71 m	72 m	86-96 m	69-79 m
Profondeur du forage	788 m	3029 m	554 m	251 m	871 m
Nombre de niveaux analysés	90 CO ₂ 193 CH ₄ (cette thèse)	123 CH ₄ (cette thèse)	69 CO ₂ (Indermühle <i>et</i> <i>al.</i> , 1999)	65 CO ₂ (Barnola, com.pers.)	80 (Pépin, 2000)
Gamme des profondeurs	100 à 570 m	120 à 1780 m	100 à 360 m	95 à 250 m	108-871 m
Période couverte	150 à 21110 aBP	210 à 14700 aBP	390 à 11103 a BP	200 à 7800 a BP	200 à 7800 a BP
Résolution temporelle	100 à 300 a CO ₂ CH ₄ :100 ans en moyenne, 10 ans autour de 8 ka	CH ₄ : 200 ans jusqu'à 7ka ; 5 à 50 ans de 7ka à 9ka; 10 à 200 ans de 9 à 14ka	120 ans en moyenne	120 ans en moyenne	95 ans

Tableau IV.1- Localisations et caractéristiques des différents sites d'étude au Groenland et en Antarctique

IV.2.b- Description des profils CO₂

Le profil suivant (cf. fig. IV.2) est porté en fonction de la profondeur de chaque échantillon.

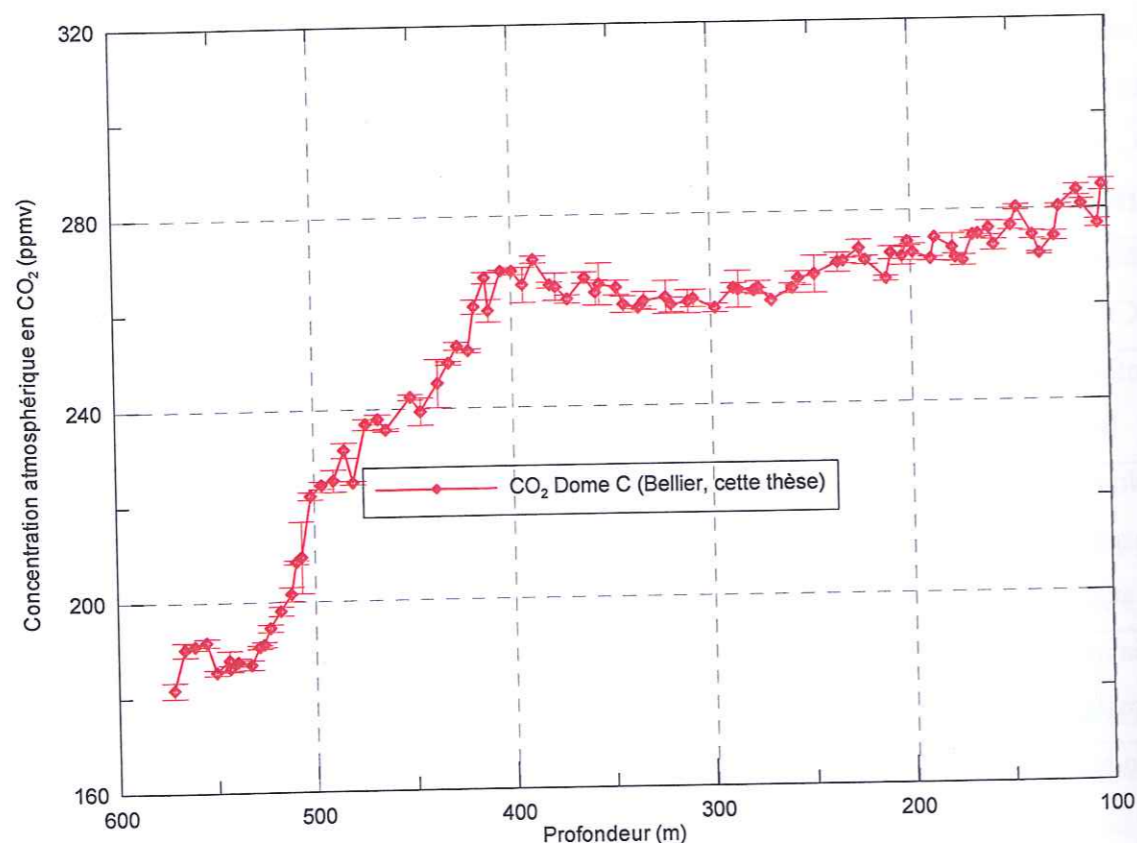


Figure IV.2- Profil de CO₂ atmosphérique enregistré à Dome C en fonction de la profondeur

La résolution spatiale du profil est d'environ un échantillon tous les 4-5 m, valeur similaire à l'épaisseur de la zone de close-off ce qui permet d'avoir un enregistrement quasi continu des teneurs en CO₂.

Pour dater notre profil, nous avons utilisé la chronologie EDC1 proposée par Schwander *et al.* (2001). Elle est basée sur une modélisation simple de l'écoulement de la glace et de densification du névé. Le premier modèle permet de déterminer l'âge de la glace contenant le gaz occlus dans les bulles d'air, le second à calculer la différence d'âge entre l'air piégé au fond du névé et celui de la glace (Δ age). Ce Δ age dépend principalement de la température et du taux d'accumulation (Barnola *et al.*, 1991 ; Schwander *et al.*, 1997). Des

marqueurs temporels tels les couches de cendres volcaniques, la fin du Younger Dryas (11530 aBP), combinés à la localisation en profondeur et en âge du pic de béryllium 10 daté à 41000 aBP (événement de Laschamps), permettent de calibrer les paramètres du modèle (Schwander *et al.* 2001) et de dater l'ensemble de la carotte.

Les incertitudes de la chronologie glace sont estimées à ± 10 ans de 0 à 700 aBP et ± 200 ans jusqu'à 10000 aBP.

Ces mesures des concentrations en gaz carbonique effectuées à Grenoble, concernent l'Holocène ainsi que la dernière transition climatique. Cette dernière période temporelle ayant été analysée en détail par l'équipe de l'Institut de Physique de Berne (Monnin *et al.*, 2001), j'ai pu réaliser l'intercomparaison des mesures CO₂ présentée dans le chapitre précédent (cf. §III.4). Cette intercomparaison sur les mêmes niveaux analysés (cf. chap.III) ayant montré que nos valeurs étaient équivalentes à celles de Berne, nous pourrions les porter directement sur un même graphique (cf. fig. IV.3). Nos valeurs sont plus dispersées que celles obtenues à Berne et semblent être inférieures (2 ppmv, sigma de 3.6 ppmv) aux valeurs suisses entre 1 000 et 4 000 aBP alors qu'elles semblent légèrement supérieures (2 ppmv, sigma de 2.5 ppmv) entre 6 000 et 10 000 aBP.

La figure suivante (cf. fig. IV.3) est donc une figure composite, c'est-à-dire l'ensemble des données CO₂ mesurées sur la carotte de Dome C, soit les données de cette thèse associées à celles de Monnin *et al.* (soumis). Elle présente également le profil de δ D de la glace de Dome C (Jouzel *et al.*, 2001). En effet, les rapports isotopiques D/H (δ D) et ¹⁸O/¹⁶O (δ ¹⁸O) dans la neige sont reliés de façon linéaire à la température locale du site d'étude (pente de 6.5‰/°C) (Ciais *et al.*, 1994, Masson *et al.*, 2000). Cette composition isotopique dépend également de la température de condensation du site, du trajet de la masse de vapeur d'eau depuis sa constitution au-dessus de l'océan source et des conditions d'évaporation en surface de l'océan. La relation δ D-T°C est applicable au passé si on suppose que la température de condensation annuelle covarie avec la température de surface annuelle du site, et que les conditions d'évaporation à la source (océan de surface) ne changent pas (le δ ¹⁸O de l'eau de mer reste constant) (Jouzel *et al.*, 1997). En ce qui concerne l'Holocène, des changements du signal isotopique δ ¹⁸O de l'eau de mer ont été

observés au début de cette période et sont liés à la déglaciation (Masson *et al.*, 2000). Ainsi, une correction liée à la composition isotopique de l'océan de surface est réalisée (pour le début de l'Holocène en particulier) afin d'interpréter les variations isotopiques en terme de variations de température (Stenni *et al.*, 2001).

La comparaison δD (T°C)-CO₂ montre ainsi une corrélation CO₂-climat qui a déjà été évoquée précédemment (cf. chap.I). En effet, pendant la déglaciation, le CO₂ suit l'évolution de la température antarctique sauf pendant l'Antarctic Cold Reversal (ACR), l'événement froid situé au milieu de la déglaciation, pendant lequel le CO₂ continue à augmenter. Au début de l'Holocène le gaz carbonique est en retard d'environ 800 ans par rapport à la température antarctique (Stenni *et al.*, 2001). Jusqu'à 8000 aBP, les deux profils sont parallèles et diminuent pour ensuite évoluer de façon différente. Alors que la température continue de baisser, le CO₂ se stabilise puis augmente progressivement dès 7000 aBP sous forme de palier tandis que la température reste quasi-stable.

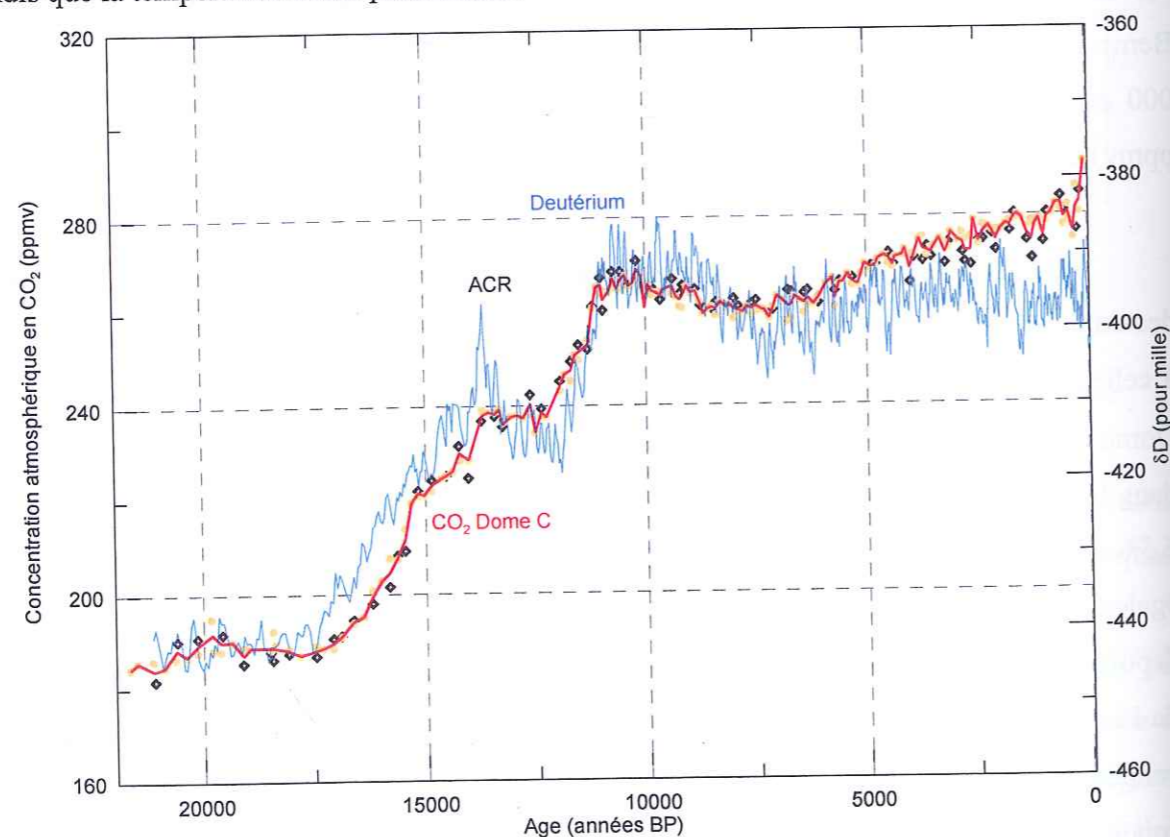


Figure IV.3- Profil de CO₂ atmosphérique et du δD (proxy de la température) enregistrés à Dome C en fonction de l'âge (les points de Grenoble (en noir) et ceux de Monnin *et al.* (soumis, en orange) sont portés pour comparaison.)

Dans la suite de ce travail, les résultats obtenus sur la carotte de Dome C EPICA seront présentés en fonction de l'âge EDC1 et seulement sur la période Holocène.

IV.2.b₁- Les variations du CO₂

L'analyse des concentrations en CO₂ au cours de l'Holocène (cf. fig. IV.3) confirme les observations effectuées précédemment (Indermühle *et al.*, 1999 ; Monnin *et al.*, 2001 ; Flückiger *et al.*, 2002), c'est-à-dire une absence de grandes variations de CO₂ comparables avec les variations observées au cours des quatre derniers cycles climatiques (Petit *et al.*, 1999).

L'optimum holocène (~11000 aBP) coïncide avec le niveau maximum des teneurs de CO₂ de l'Holocène inférieur (265 ppmv). Cette teneur atmosphérique en gaz carbonique perd environ 5 ppmv entre 10500 et 8200 aBP. D'un point de vue climatique, nous avons toujours l'évolution en phase entre CO₂ et climat car cette décroissance du CO₂ est corrélée avec des valeurs plus négatives du signal isotopique δD , ce qui correspond à un refroidissement du climat local. L'Holocène supérieur est caractérisé par une augmentation des concentrations de CO₂ dès 7000 aBP d'environ 20 ppmv, ce qui représente en terme de cycle du carbone, une augmentation de ~3 ppb par an ce qui est infime par rapport à la vitesse de variation actuelle de 1.5 ppm par an.

Cette période est stable d'un point de vue température car les enregistrements du δD holocène dans les carottes antarctiques (Dome B, Dome C, Taylor Dome, Vostok ou encore Byrd) montrent des petites fluctuations isotopiques mais significatives (10‰) ce qui indique une stabilité du climat antarctique sur les derniers 10000 ans comparés aux cycles glaciaire-interglaciaire où les variations atteignaient 40‰ (Masson *et al.* 2000). Cette stabilité du climat laisse alors apparaître un découplage des deux paramètres qu'il s'agira d'interpréter dans le prochain chapitre.

IV.2.b₂- Comparaison des données CO₂ Dome C avec d'autres données existantes

L'enregistrement du CO₂ de Dome C peut être comparé à ceux issus d'autres forages couvrant tout ou une grande partie de l'Holocène. Les principaux sites ont été répertoriés plus haut dans ce chapitre (cf. tableau IV.1). Sur la figure IV.4 apparaissent les variations de CO₂ Dome C comparées aux enregistrements provenant de Dome Taylor (Indermühle *et al.*, 1999 ; Smith *et al.*, 1999), BH7 (Vostok, 2000) et D47 (Pépin, 2000). Ce dernier site permet une comparaison seulement sur les derniers 6000 ans car au-delà, la présence de clathrates, modifie les teneurs de CO₂ initiales (Pépin, 2000).

La comparaison de ces différents profils montre un bon accord entre les divers sites antarctiques. Néanmoins, les mesures sur Dome Taylor présentent des teneurs plus élevées de 6 ppmv dans l'intervalle 7000-5000 aBP et de 2 ppmv en moyenne entre 5000 et 2000 aBP. L'hypothèse retenue pour expliquer ce décalage est discutée dans la partie suivante.

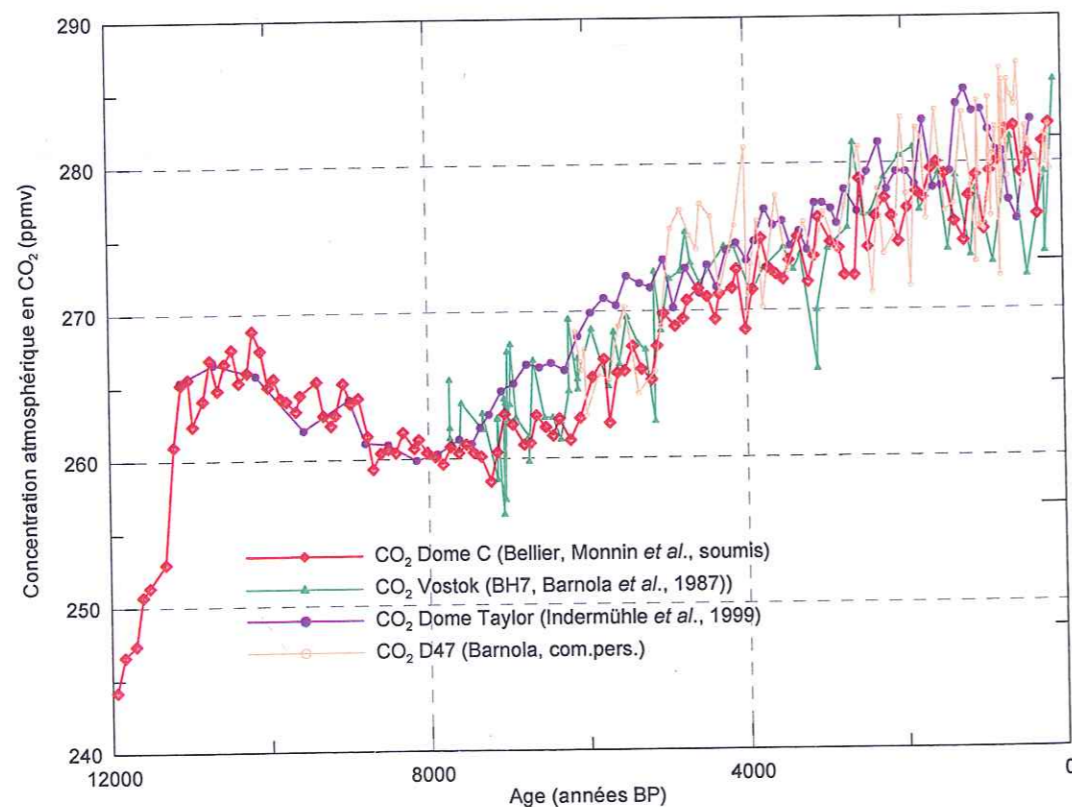


Figure IV.4- Comparaison des profils de concentration en CO₂ atmosphérique enregistrés en plusieurs sites antarctiques

IV.2.b₃- Comparaison Dome Taylor et Dome C

Ce sujet fait l'objet d'un article en préparation par E. Monnin qui compare ses données obtenues récemment sur la carotte de Dome C pour l'Holocène et de Dronning Maud Land pour la période récente (Monnin *et al.*, sous presse en annexe 6), aux données de Dome Taylor au cours des 12000 dernières années. Nos données sont obtenues par une méthode différente de Monnin *et al.* et ne sont pas considérées directement dans ce papier. Cependant, nous avons réalisé une synchronisation entre l'échelle de temps de Dome C (EDC1) et celle de Dome Taylor car l'hypothèse principale responsable du décalage entre les données respectives, est basée sur les chronologies.

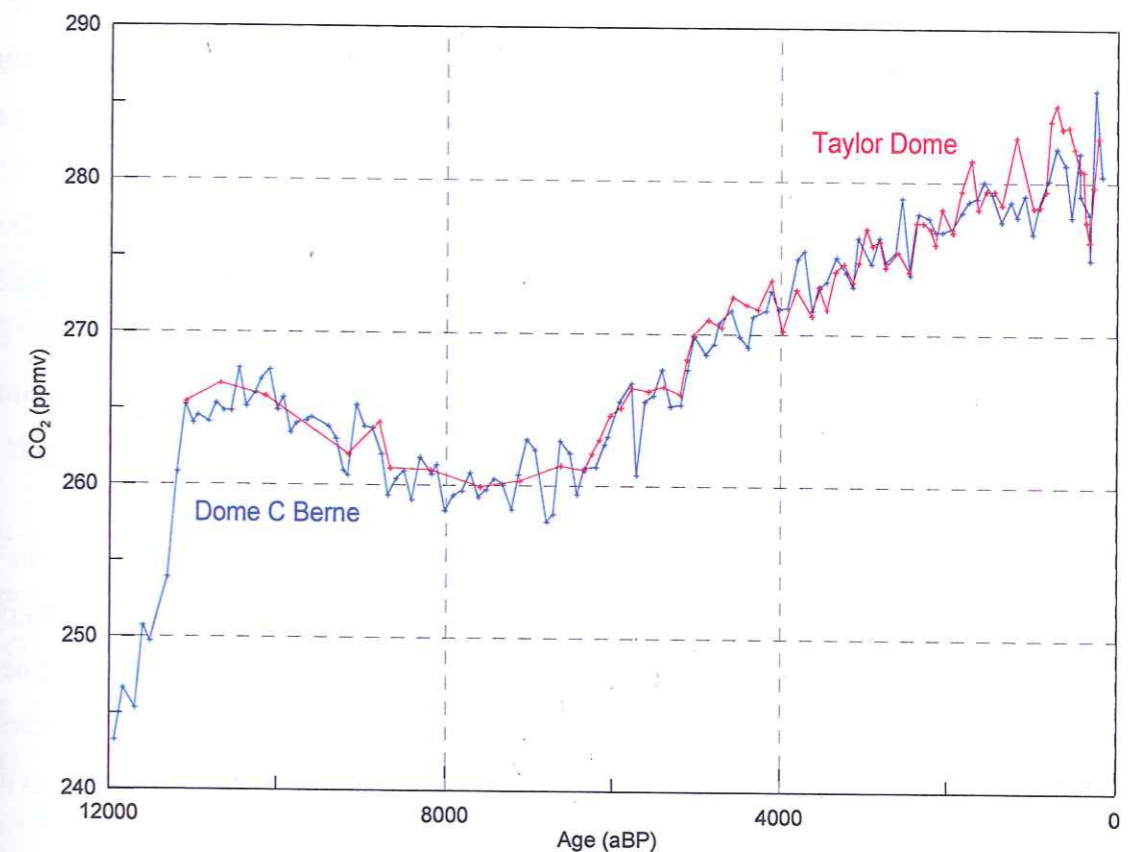


Figure IV.5- Profil CO₂ enregistré à Dome Taylor calé sur le profil CO₂ à Dome C (Monnin *et al.*, soumis.) par calage de la chronologie de Dome Taylor sur celle de Dome C (EDC1)

Un premier calage a été effectué entre les valeurs de Dome C obtenues par Monnin *et al.* (sous presse) et les valeurs de Dome Taylor (cf. fig.IV.5). La méthode appliquée consiste

en un calage de l'échelle de temps de Dome Taylor sur EDC1 par interpolation linéaire (cf. fig. IV.5). 18 points ont été identifiés par glissement de la courbe de Dome Taylor sur celle de Dome C pour que les deux profils soient sur une même échelle d'âge, en l'occurrence l'échelle EDC1 (cf. annexe 2-2). Ce choix reste subjectif et peut être discutable. Cependant, l'application de cette interpolation génère une différence d'âge moyenne entre les profils de Dome C et Dome Taylor, de 1200 ans environ entre 4000 et 7000 aBP, zone de temps où le décalage est important. La pente de la relation linéaire entre le nouvel âge de Dome Taylor et l'âge de Dome C est proche de 1 et nous obtenons un coefficient de corrélation de 0.96.

Etant donné que nos valeurs de Dome C sont compatibles avec les valeurs de Berne, nous avons utilisé l'enregistrement combiné du CO₂ de Dome C (Grenoble+Berne) qui est comparé à Dome Taylor (cf. fig. IV.6). Il s'avère que le calage par interpolation linéaire est plus précis et permet d'obtenir une pente de 1 entre les âges Dome C - Dome Taylor pour la relation linéaire ainsi qu'une corrélation R de 0.99. Ce résultat apparaît meilleur que celui obtenu par Monnin *et al.*, qui combine trois méthodes d'interpolation pour ce calage (R=0,98) (cf. annexe 6). Ils interprètent ce résultat par un changement du taux d'accumulation à Dome Taylor entre 6000 et 2000 aBP. En effet, ils estiment que le taux d'accumulation a augmenté de 0.03 à 0.06 g.cm².an. Cependant, ce constat apparaît en contradiction avec le taux d'accumulation estimé à partir du signal de Be¹⁰ dans la glace qui évalue un maximum d'accumulation à 7000 aBP puis une décroissance durant l'Holocène supérieur (Steig *et al.*, 1998).

La variation du taux d'accumulation estimée d'un facteur deux signifie que les précipitations ou l'ablation ont changé pendant l'Holocène et se présente en contradiction avec l'évolution de la température (Monnin *et al.*, sous presse). Cette information permet de supposer que pour les sites côtiers tel que Dome Taylor, les précipitations neigeuses ne dépendent pas uniquement de la température du site mais d'autres facteurs comme l'activité cyclonique ou la couverture de glaces de mer (Steig *et al.*, 2000).

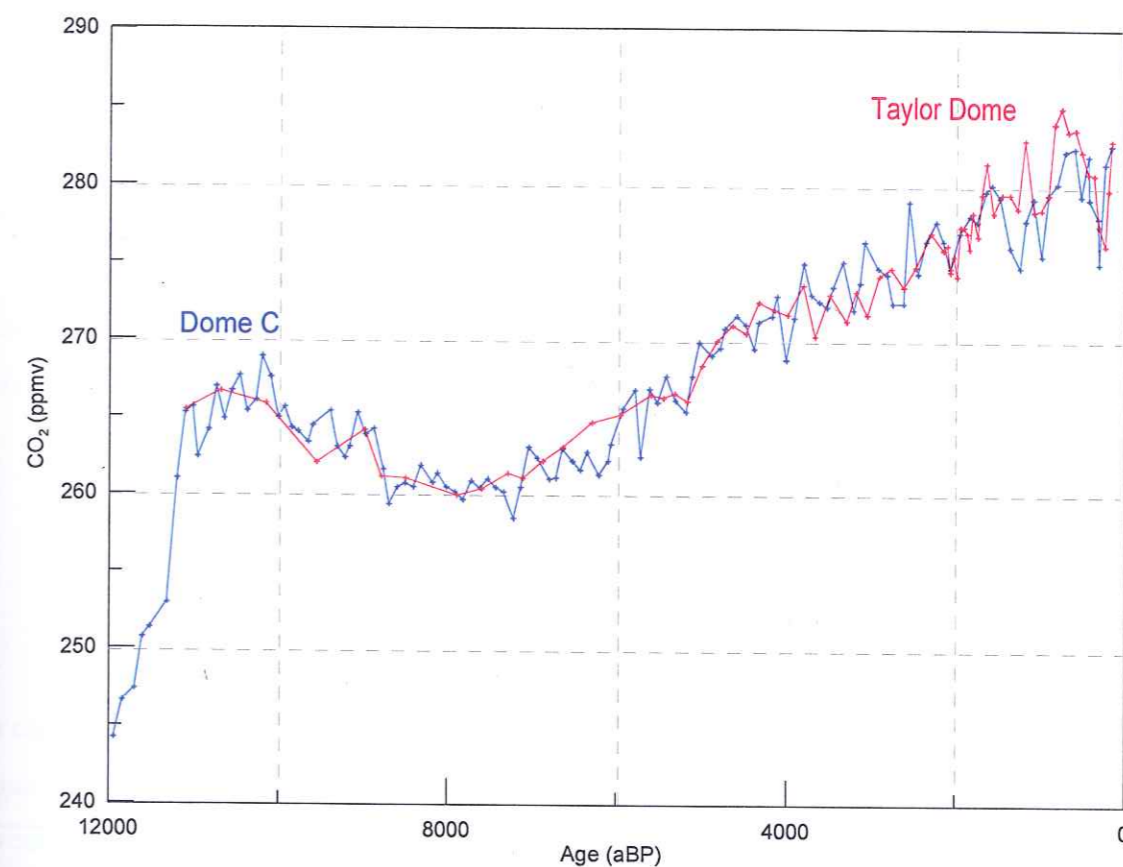


Figure IV.6- Profil CO₂ enregistré à Dome Taylor calé sur le profil CO₂ combiné, à Dome C (cette thèse et Monnin *et al.*, soumis) par calage de la chronologie de Dome Taylor sur celle de Dome C (EDC1)

Néanmoins, lorsque l'on interpole de manière linéaire les profondeurs des échantillons mesurés à Dome C sur l'échelle des profondeurs de GRIP (SS09), chronologie considérée comme absolue (cf. §IV.2.4) et que l'on compare ce nouveau profil Dome C calé sur l'échelle de GRIP, au profil de Dome Taylor, la courbe de CO₂ à Dome Taylor doit être plus décalée en âge pour que ses variations soient en phase avec celles de la courbe CO₂ à Dome C calé sur GRIP (cf. fig. IV.7). En effet, l'écart entre les âges de Dome Taylor et Dome C calé sur GRIP est d'environ 1400 ans (1200 ans pour la chronologie EDC1) pour la période 7000-4000 aBP. En terme d'accumulation, cela signifie que le taux d'accumulation a beaucoup plus varié à cette période par rapport aux suppositions de Monnin *et al.* (sous presse).

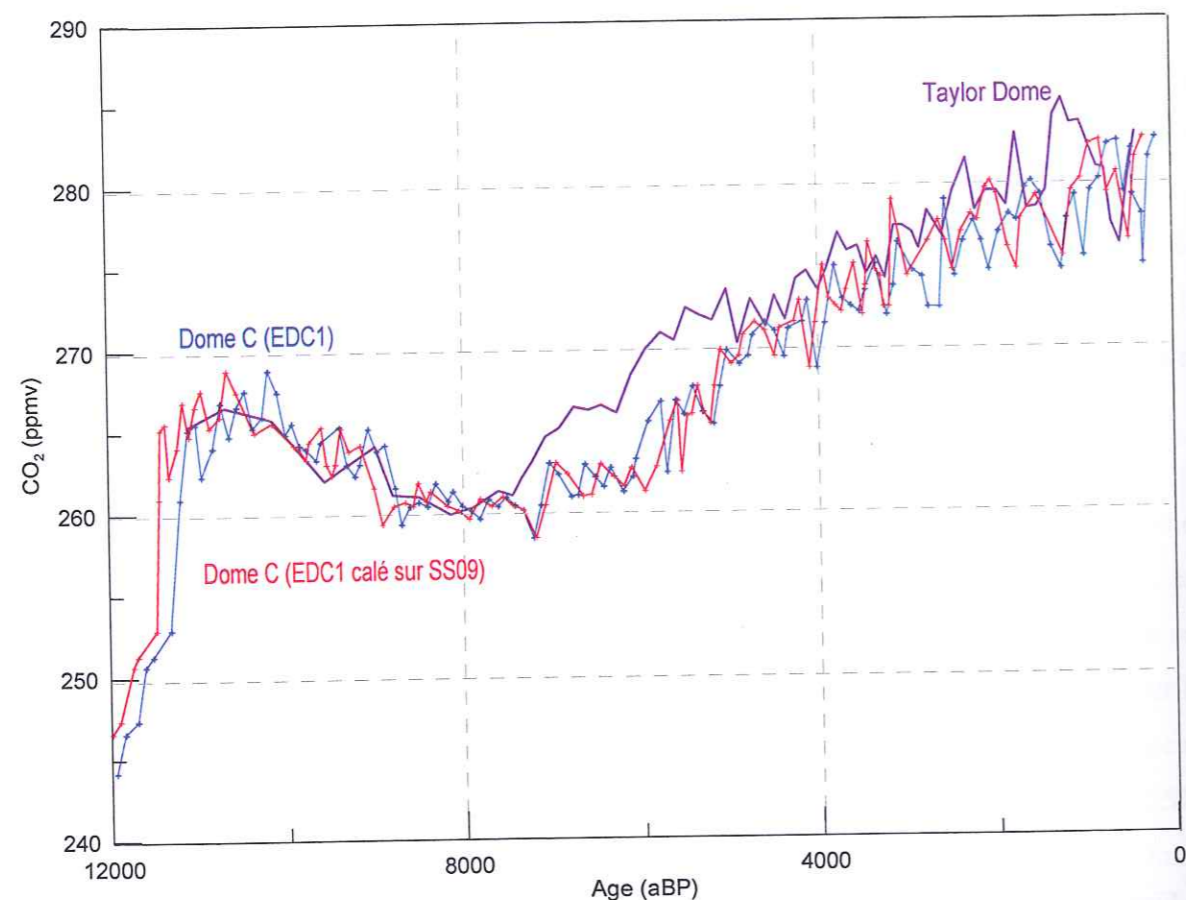


Figure IV.7- Comparaison des profils CO₂ à Dome Taylor et Dome C après calage des chronologies EDC1-SS09 (le profil Dome C avec la chronologie EDC1 est porté pour comparaison)

Etant donné que la chronologie du forage GRIP est une datation considérée comme absolue (Johnsen *et al.*, 1995), nous considérons l'échelle d'âge EDC1 calée sur SS09 valide et nous nous focaliserons sur l'évolution du CO₂ atmosphérique enregistré à Dome C pour pouvoir la comparer à l'évolution d'un second gaz impliqué dans le cycle du carbone à l'Holocène : le méthane. Des mesures du rapport isotopique n'ayant pu être réalisées dans le cadre de cette thèse (cf. chap.III), l'étude des variations de CH₄ au cours de cette période va en effet nous permettre de contraindre avec plus de précision les variations des échanges de carbone entre les divers réservoirs terrestres (atmosphère, océan et biosphère).

IV.2.c- Description des profils de CH₄

Les résultats sur les concentrations de CH₄ concernent les carottes de glace EPICA Dome C et GRIP. Nous détaillerons alors les données obtenues sur ces forages conjointement en fonction de l'âge, exprimant l'évolution du CH₄ atmosphérique au cours des derniers 20000 et 15000 ans BP respectivement, puis nous nous focaliserons rapidement sur l'Holocène.

IV.2.c₁- Rappels

L'échelle d'âge du gaz à Dome C est la même que celle que nous avons décrite pour les concentrations en CO₂ atmosphérique (cf. §IV.2.2), soit EDC1.

Nous avons effectué 219 mesures de concentrations en CH₄ dans la glace EPICA, dans 193 niveaux compris entre les profondeurs de 100 et 570 mètres, ce qui représente une échelle temporelle de 20000 ans environ. Sur la majorité du profil Dome C, le pas d'échantillonnage permet d'analyser un échantillon tous les 100 ans et peut atteindre 10 ans dans certaines zones de la période Holocène qui étaient à obtenir et à détailler par rapport aux résultats pré-existants (Chappellaz *et al.*, 1997), notamment autour de l'évènement froid daté à 8200 ans BP.

L'échelle d'âge utilisée pour le forage GRIP provient du modèle glaciologique de GRIP (Dansgaard *et al.*, 1993 ; Johnsen *et al.*, 1995). Pour la période Holocène, l'échelle de temps est modifiée afin d'obtenir la meilleure correspondance entre les marqueurs stratigraphiques. La datation de l'air est réalisée avec un modèle de densification du névé (Barnola *et al.*, 1991). Le Δ age est estimé à 210 ans en moyenne pour cette période de temps (Schwander *et al.*, 1993b).

Nous considérons pour ce travail de thèse une échelle de profondeur s'étendant de 120 m à 1780 m, soit en âge, 200 à 15000 ans environ. 115 échantillons de glace ont été étudiés avec une haute résolution temporelle (~100 ans en moyenne sur l'ensemble du profil sauf entre 9000 et 7500 aBP où elle atteint 50 ans).

IV.2.c₂- Les variations de CH₄

La tendance générale des deux profils (cf. fig. IV.8) est une augmentation rapide des teneurs en CH₄ du Dernier Maximum Glaciaire (~350 ppbv) jusqu'à la période chaude du Bölling-Alleröd enregistrée dans l'Hémisphère nord en phase avec l'événement froid ACR (« Antarctic Cold Reversal ») enregistré dans l'Hémisphère sud. Puis les teneurs connaissent une forte diminution liée à un brusque refroidissement dans l'Hémisphère Nord cette fois, c'est le Dryas Récent (« Younger Dryas », daté à ~12700 aBP).

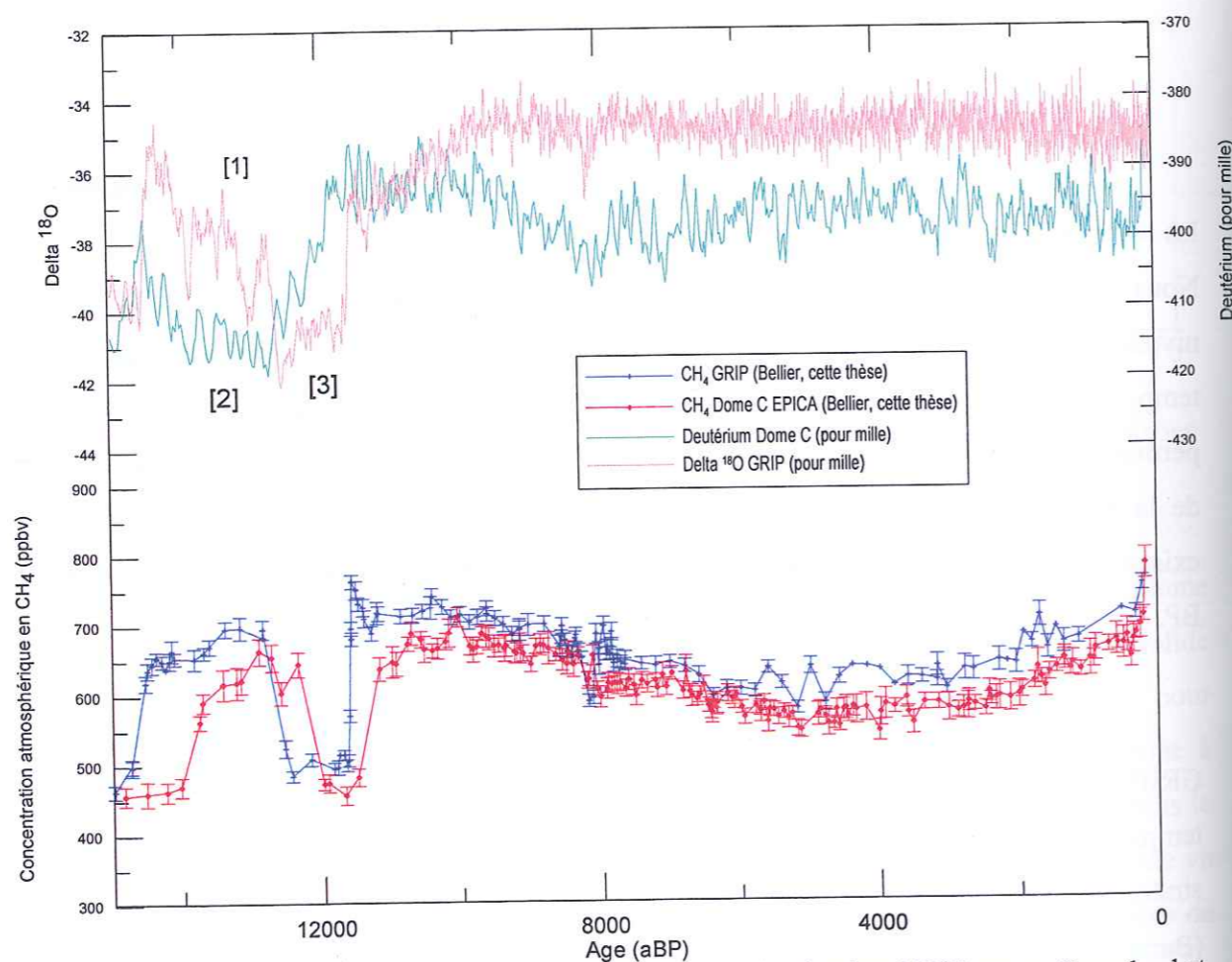


Figure IV. 8- Variations des concentrations de CH₄ au cours des derniers 15000 ans au Groenland et en Antarctique en parallèle des variations du δD et $\delta^{18}O$ de la glace.

L'étude des rapports isotopiques du deutérium (delta D) et de l'oxygène (delta ¹⁸O) dans la glace met en évidence le décalage des événements climatiques entre le Nord et le Sud à travers des événements particuliers : le Bölling-Alleröd [1], l'Antarctic Cold Reversal [2] et le Younger Dryas [3]. En ce qui concerne les courbes de CH₄, sachant qu'il s'agit d'un signal global, cette figure met en évidence un décalage lié aux chronologies des deux forages d'étude.

La phase de réchauffement qui a lieu à ~11500 aBP, a également été brutale et a conduit à une augmentation de 7°C en quelques décennies au centre du Groenland (Alley *et al.*, 1993 ; Taylor *et al.*, 1993 ; Hammer *et al.*, 1997). Elle correspond à une croissance des concentrations de CH₄ dans l'atmosphère de 450 à 700 ppbv, teneur la plus élevée de l'Holocène avant la période récente.

La période de la déglaciation que nous venons de décrire, montre que le signal atmosphérique du méthane est un signal global. Il représente les variations que connaît l'hémisphère nord de par son temps de résidence dans l'atmosphère (~8.4 ans ; IPCC, 2001) qui permet des échanges rapides et une homogénéité du signal entre les deux hémisphères (cf. chap.I).

Le début de l'Holocène est marqué par un pic des concentrations de CH₄ caractérisant la fin de la déglaciation. Celle-ci n'est pas observée sur le profil CH₄ de Dome C (peut être lié à la résolution) mais les pics qui suivent sont présents dans les deux profils, qui montrent une stabilité des teneurs à 700 ppbv en phase avec l'Optimum Climatique Holocène.

Une diminution graduelle des teneurs est observée à partir de 9000 aBP en phase avec la température enregistrée au Groenland, interrompue par une baisse brutale correspondant à un épisode froid enregistré dans la carotte de GRIP daté à 8200 aBP. Cet événement à 8200 aBP est plus lissé à Dome C (cf. fig. IV.9). Ce lissage est probablement dû à un taux d'accumulation plus faible en ce site (3 cm/an) [Flückiger *et al.*, 2002].

Cette hypothèse est confirmée par les résultats d'un nouveau modèle de diffusion et de fermeture des pores (modification du modèle à une dimension de Schwander *et al.* ; 1993) qui montre que le signal atmosphérique est atténué de 41 % par les processus de diffusion et de fermeture des pores à Dome C et seulement de 13% à GRIP (Sphani *et al.*, 2003). La fin de l'Holocène moyen est marquée par une lente décroissance du CH₄ jusqu'à 5500 aBP~.

L'Holocène supérieur correspond à une croissance des teneurs en CH₄ dans l'atmosphère. A partir de 5500 aBP, il existe un déphasage entre les variations du CH₄ et la température qui se stabilise au cours du temps (Jouzel *et al.*, 2001). L'augmentation des concentrations de CH₄ s'accélère à partir de 3000 aBP environ pour atteindre les valeurs pré-industrielles (800 ppbv).

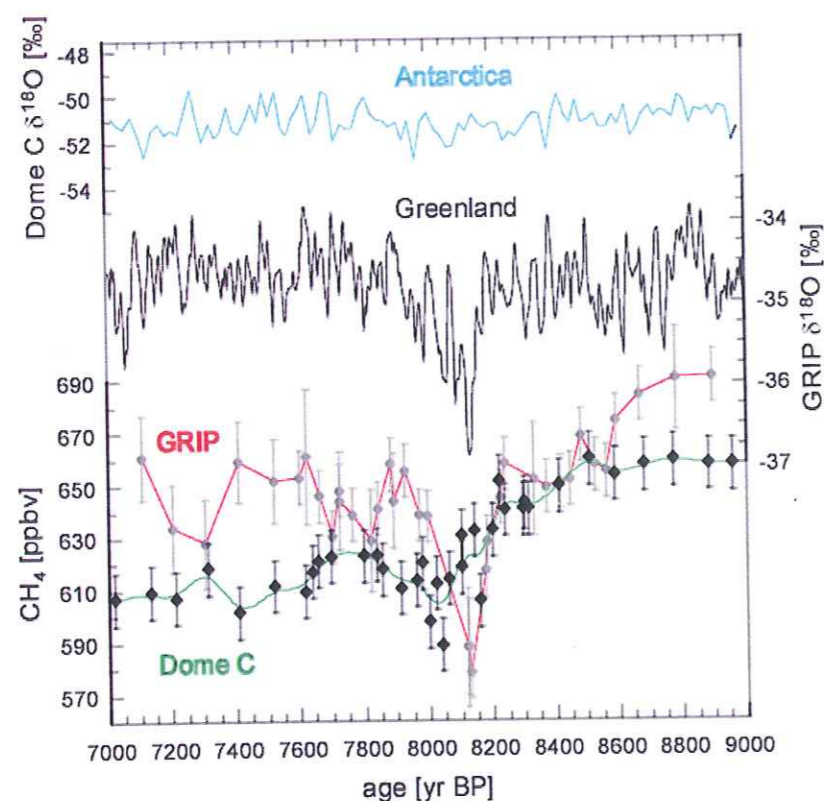


Figure IV.9- Enregistrement de l'événement climatique brusque daté à 8200 aBP et des concentrations en CH₄ correspondantes dans GRIP et EPICA Dome C où le signal est atténué entre 34 et 59% (Spahni *et al.*, 2003).

Les profils des mesures isotopiques de la glace sont également portés et mettent en évidence que ce refroidissement n'existe pas en Antarctique comme au Groenland, ce qui expliquerait des conditions de piégeage différentes à cette époque.

IV. 2.c₃- Comparaison avec d'autres profils de CH₄

Une intercomparaison entre ces nouvelles données et les données pré-existantes, a été réalisée (cf. chap. III), notamment entre les données de cette thèse et celles obtenues par J. Chappellaz sur GRIP (Chappellaz *et al.*, 1997) et Dome C (Chappellaz, com.pers.). Elle nous permet de constater que les deux profils CH₄ GRIP sont en bon accord, nous poussant alors à les combiner pour augmenter la résolution temporelle de GRIP. Les données de Dome C ne nous autorisent pas une combinaison des résultats car les points de mesure antérieurs à ce travail montrent des valeurs systématiquement inférieures aux miennes.

La figure suivante est une comparaison entre les résultats combinés du CH₄ sur GRIP et sur Dome C obtenus à Grenoble, et les profils de CH₄ obtenus à Berne (cf. fig. IV.10). Nous pouvons constater un bon accord entre chaque courbe particulière à chacun des forages. Nos mesures à haute résolution permettent de confirmer les conclusions antérieures sur l'existence d'un gradient interpolaire de méthane (Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Brook *et al.*, 2000), et une meilleure estimation (cf. chap.V) des causes de ces variations au cours de l'Holocène. Cette différence interpolaire serait la conséquence d'une distribution en latitude hétérogène des sources du méthane, combinée avec un temps de résidence atmosphérique d'un ordre de grandeur plus long que le temps d'échange interhémisphérique (cf. chap.I).

Afin d'estimer la valeur de ce gradient de CH₄ au cours de l'Holocène, une synchronisation des profils a été réalisée grâce à une interpolation linéaire des âges Dome C sur les âges GRIP.

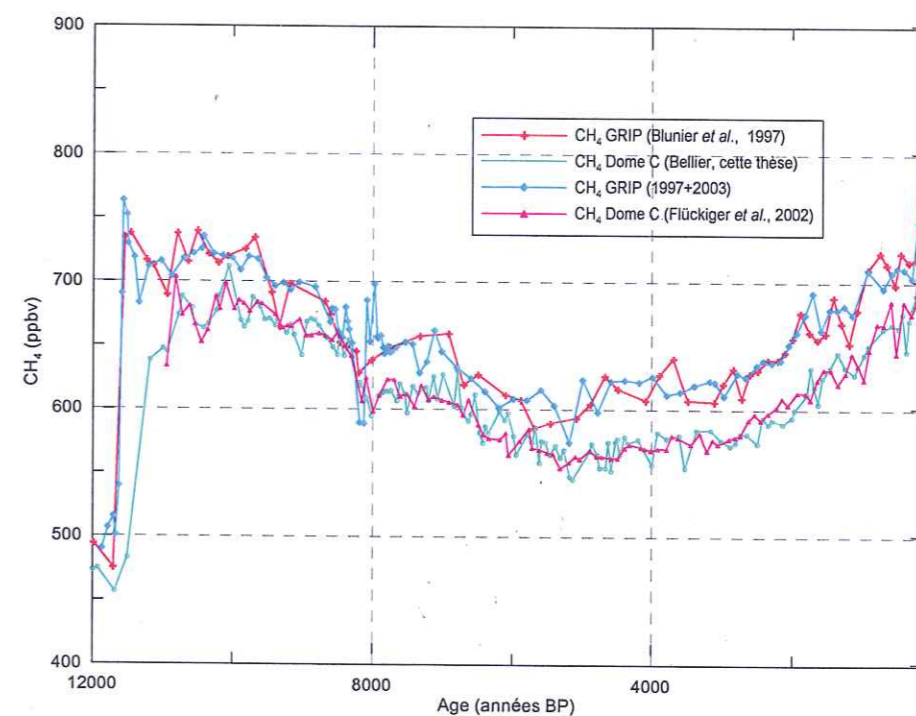


Figure IV.10- Variations des concentrations du CH₄ atmosphérique au cours de l'Holocène dans GRIP et EPICA et mesurées à Grenoble et Berne

IV.2.d- Le gradient interpolaire (ou interhémisphérique) de CH₄ au cours de l'Holocène

IV.2.d₁- Méthode

Pour estimer la valeur du gradient interpolaire de méthane pendant l'Holocène, une synchronisation des échelles d'âge de chaque profil, a été réalisée grâce à la méthode d'interpolation linéaire mise au point par Paillard *et al.* (1996) et remise à jour en 2000. Ce logiciel (Analyseries 1.2) consiste à mettre sur une même échelle d'âge, le profil de référence, ici le profil GRIP, et le profil à synchroniser, Dome C dans notre étude. Ce calage est basé sur de nombreux points ou zones de calage issus de variations rapides que l'on observe sur les deux courbes de CH₄ tels que les épisodes du Dryas Récent (~ 13500 aBP), l'événement daté à 8200 aBP et le minimum des teneurs en CH₄ à 5500 aBP. Nous prenons ici comme référence la chronologie de GRIP SS09 de Johnsen *et al.* (1995) car elle repose en partie sur un comptage des couches annuelles jusqu'à 15000 aBP et a une incertitude de ±70ans à 11550 aBP (fin du Dryas Récent) [Blunier *et al.*, 1998]. Le tableau IV.2 résume les points de calage en âge utilisés pour réaliser cette interpolation.

Deux synchronisations ont été effectuées pour comparaison, l'une avec seulement les données de méthane obtenues à Grenoble (GRIP, Dome C : seulement les résultats de cette thèse (= données seules LGGE) pour effectuer une étude basée sur des données obtenues à la même période de temps et dans les mêmes conditions d'analyse, dès lors la combinaison avec les résultats de Chappellaz *et al.* (1997) ne s'y prête pas), l'autre incluant l'ensemble des données CH₄ (profils composites) obtenues à Grenoble et à Berne à l'Institut de Physique (GRIP : Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Dome C : Flückiger *et al.*, 2002), pour la dernière déglaciation et l'Holocène.

Le logiciel Analyseries permet de rechercher une corrélation maximale entre les enregistrements. L'interpolation de Dome C sur GRIP dans le premier cas (utilisation des données LGGE seules) présente un coefficient de corrélation de 0,988 (R²) au lieu de 0,958 avant le calage des deux profils. De même, la corrélation entre les profils composites (étude de cas n°2) est de 0,987 (au lieu de 0,970). Ces deux synchronisations sont relativement

identiques (cf. fig. IV.11). La plus forte résolution conséquente de l'ensemble des résultats sur les carottes GRIP et Dome C, reste la plus précise. Elle est par exemple de 53±28 aBP (1σ) entre 8500 et 7000 aBP, à la différence de la synchronisation des données seules LGGE, où pour la même période de temps, la résolution est de 72±40 aBP (1σ).

Cette résolution temporelle semble suffisante pour reconstruire un profil continu de la différence interhémisphérique. L'estimation de cette différence entre les deux enregistrements est estimée après un ré-échantillonnage tous les 10 ans puis un lissage par moyenne glissante avec une fenêtre gaussienne de largeur à mi-hauteur de 200 ans de chacun des profils nord (GRIP) et sud (Dome C). Elle est calculée en soustrayant la concentration moyenne antarctique de la concentration moyenne au Groenland. L'enveloppe des incertitudes est le résultat de 100 lissages des profils mesurés sur lesquels on a modifié aléatoirement les teneurs dans la fourchette de leur incertitude.

Points de calage 1				Points de calage 2			
Prof. (m) GRIP	Age GRIP (ss09)	Prof. (m) Dome C	Age Dome C (EDC1)	Prof. (m) GRIP	Age GRIP (ss09)	Prof. (m) Dome C	Age Dome C (EDC1)
124,90	216	102,65	166	111,10	175	99,53	62
152,14	319	108,99	384	198,56	543	108,99	384
385,80	1479	137,92	1358	231,58	713	113,22	528
473,64	1947	148,93	1747	331,09	1195	126,80	987
496,34	2058	156,34	2015	418,56	1649	130,99	1125
795,50	3788	198,39	3527	441,09	1763	135,39	1272
945,90	4783	212,00	4009	517,64	2170	148,95	1747
1000,94	5186	232,18	4741	617,09	2719	165,42	2347
1082,70	5797	244,28	5180	683,05	3111	169,61	2500
1158,80	6401	265,18	5946	746,34	3481	189,67	3217
1183,80	6606	278,33	6433	841,56	4088	212,11	4013
1256,10	7234	289,38	6835	943,79	4772	229,96	4658
1304,90	7671	308,55	7509	1000,75	5185	243,07	5135
1364,50	8185	322,30	8018	1068,66	5685	265,18	5946
1386,00	8430	327,33	8202	1133,54	6201	278,33	6433
1402,70	8605	335,83	8502	1357,91	8185	322,30	8018
1464,10	9281	350,95	9014	1377,59	8382	325,14	8123
1497,30	9640	372,93	9710	1399,58	8601	334,92	8470
1563,01	10423	384,04	10059	1469,08	9334	350,95	9014
1598,60	10871	398,98	10540	1519,05	9891	377,08	9840
1626,10	11296	411,06	10941	1568,07	10509	384,04	10059
1645,28	11583	418,21	11184	1601,07	10944	396,43	10456
1656,12	11845	431,45	11683	1628,02	11343	412,70	10997
1665,10	12450	438,48	11999	1649,53	11662	427,00	11502
1689,10	12859	445,83	12361	1656,10	11867	431,45	11683
1711,29	13395	456,80	12916	1672,60	12251	437,01	11930
1733,29	13835	463,35	13238	1674,23	12450	438,48	11999
1765,30	14376	467,30	13433	1683,57	12794	445,83	12361
1809,50	14736	480,06	14038	1695,13	12938	450,66	12609
				1700,22	13198	453,30	12738
				1711,25	13398	456,80	12916
				1733,18	13814	462,11	13175
				1770,59	14504	473,30	13722
				1780,94	14744	480,06	14038
				1843,07	16729	489,96	14528
				1876,07	17762	517,28	16181

Tableau IV.2- Identification des points de calage sur chaque chronologie des forages GRIP et Dome C dans les cas d'étude n°1 (utilisation des données LGGE seules : cette thèse) et le cas d'étude n°2 (utilisation des données composites : Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Flückiger *et al.*, 2002, cette thèse)

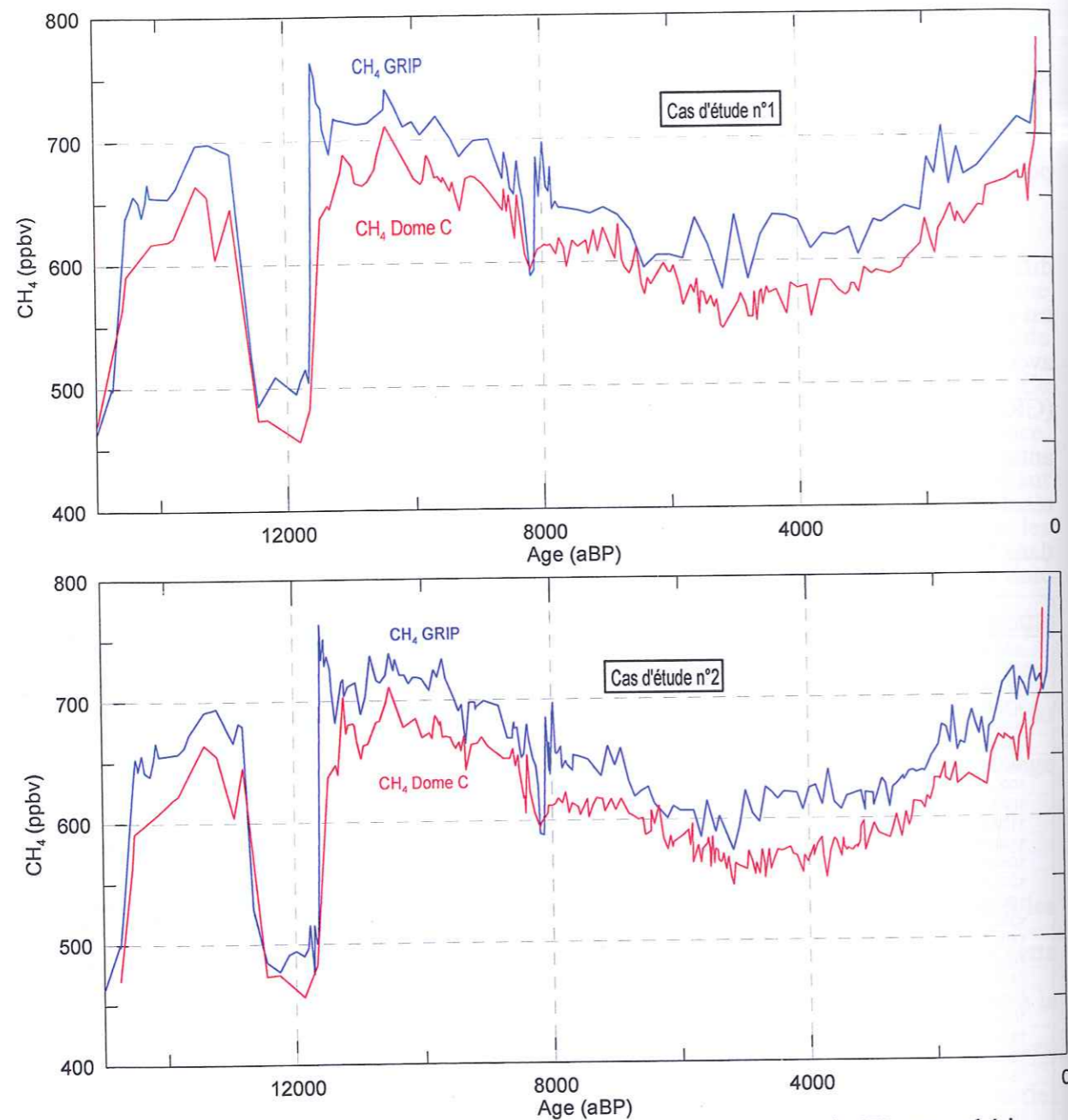


Figure IV.11- Chronologie commune des enregistrements des concentrations de CH₄ atmosphérique au Groenland et en Antarctique au cours des 15000 dernières années dans les cas d'études 1 et 2

IV.2.d₂- Résultats

La différence interpolaire fluctue entre 7 et 50 ppbv pour la période Holocène (10000 aBP) avec une valeur moyenne de 33±14 ppbv dans le premier cas (données LGGE seules).

La construction des profils composites montre une variation des différences interhémisphériques entre 2 et 86 ppbv avec une moyenne du gradient s'élevant à 30±11 ppbv sur l'ensemble de l'Holocène. Une comparaison avec les précédents résultats est présentée dans le tableau suivant (cf. tableau IV.3). Les différences interpolaires moyennes, minimales et maximales obtenues au cours de ce travail de thèse sont mises en parallèle aux données publiées de Chappellaz *et al.* (1997) qui avaient calculé le gradient de CH₄ pour des intervalles de temps particuliers (Chappellaz *et al.*, 1997). Sur l'ensemble des intervalles, les auteurs estiment la différence interhémisphérique moyenne de 44±7 ppbv, valeur plus élevée que notre valeur moyenne (33±14 ppbv) mais cette dernière porte sur l'ensemble des profils, notamment elle prend en compte la période de temps 7000-9500, ce qui n'est pas le cas dans les résultats précédents. Néanmoins, si nous nous référons aux mêmes intervalles, c'est-à-dire 0-7000 aBP et 9500-11500 aBP, notre valeur moyenne est de 34±11 ppbv.

Intervalle de temps (ka BP)	0.25-1	0.25-1	2.5-5	2.5-5	5-7	5-7	9.5-11.5	9.5-11.5
Concentration moyenne de CH ₄ (ppbv) Groenland	710	699 [706]	617	619 [616]	608	612 [608]	718	712 [712]
Déviatoin standard moyenne (ppbv)	2	7 [5]	2	7 [5]	5	7 [5]	3	7 [4]
Concentration moyenne de CH ₄ (ppbv) Antarctique	675	670 [678]	567	579 [578]	575	586 [588]	674	678 [679]
Déviatoin standard moyenne (ppbv)	6	8 [6]	2	7 [6]	5	6 [5]	3	7 [6]
Différence interpolaire et incertitude 1 sigma (ppbv)	35±7	29±4 [31±9]	50±3	40±9 [37±7]	33±7	25±13 [20±5]	44±4	34±17 [33±14]
Différence interpolaire minimale	28	24 [2]	47	26 [26]	26	7 [12]	40	16 [20]
Différence interpolaire maximale	42	34 [39]	53	61 [46]	40	49 [35]	48	97 [86]

Tableau IV.3- Caractéristiques des enregistrements de CH₄ au Groenland et en Antarctique sur des intervalles de temps de l'Holocène

Sont portées dans ce tableau les valeurs moyennes des teneurs et des gradients interpolaires (moyen, minimal et maximal) en CH₄ pour chaque intervalle de temps avec les incertitudes (1σ) associées à ces valeurs. Les caractères en noir les résultats de Chappellaz *et al.* (1997), en rouge les résultats de cette thèse, les caractères entre crochets représentant le cas d'étude des profils composites.

Globalement, nos résultats sont en très bon accord avec les mesures précédentes sur les quatre intervalles de temps, et dans les deux cas d'étude que nous proposons (avec nos données seules et les données composites représentées entre crochets dans le tableau IV.3).

Par rapport aux résultats antérieurs, ce travail de thèse apporte des précisions sur le gradient interpolaire sur la période 7000-9500 aBP car celle-ci n'est pas considérée par Chappellaz *et al.* du fait de l'absence de données validées correspondant à cette période de temps (zone de fractures de la glace de la station antarctique Byrd) [Gow, 1968 ; Chappellaz *et al.*, 1997].

La figure IV.12 présente l'évolution lissée (tous les 100 ans) des teneurs en CH₄ atmosphériques associées au gradient interpolaire correspondant au cours des 10000 dernières années. Les deux cas de notre étude sont présentés. La tendance du gradient est une décroissance à partir de 10000 aBP (28±5 ppbv) jusqu'à 6000 aBP ce qui reste en phase avec les faibles teneurs de CH₄ dans l'atmosphère. L'événement daté à 8200 aBP (rapide décroissance des concentrations puis rapide augmentation) est très marqué dans le cas d'étude n°1 (données LGGE seules) alors que dans le second cas, cette différence interpolaire est moindre. Elle augmente dès 8650 aBP à l'inverse de notre étude n°1 où le gradient s'accroît à partir de 8000 aBP.

Ce décalage des courbes du gradient entre les deux cas d'étude est probablement lié au lissage des deux profils et à la présence de points supplémentaires dans le cas n°2 qui moyennent les teneurs de méthane vers des concentrations plus élevées. Par exemple, le pic marqué à 9300 aBP environ dans les teneurs de CH₄ sur le profil GRIP dans le cas d'étude n°1, est amoindri dans le cas n°2. La différence interpolaire résultante est de ce fait plus forte dans le cas 1 et se traduit par une augmentation de la tendance du profil du gradient (cf. fig. IV.12). Ce phénomène est récurrent à 8200 aBP ainsi que sur la totalité du profil. La quantité de points supplémentaires (cas 2) permet un lissage plus souple des deux profils nord et sud, et un calcul du gradient plus réaliste avec des enveloppes d'incertitudes 15% plus faibles que dans le cas n°1. Cette constatation rejoint la première remarque faite au-dessus à propos des différentes résolutions temporelles et l'avantage du cas n°2. Nous choisissons donc par la suite de décrire les résultats du cas d'étude n°2 (profils composites). Nous pouvons donc observer sur l'ensemble de l'Holocène deux tendances générales :

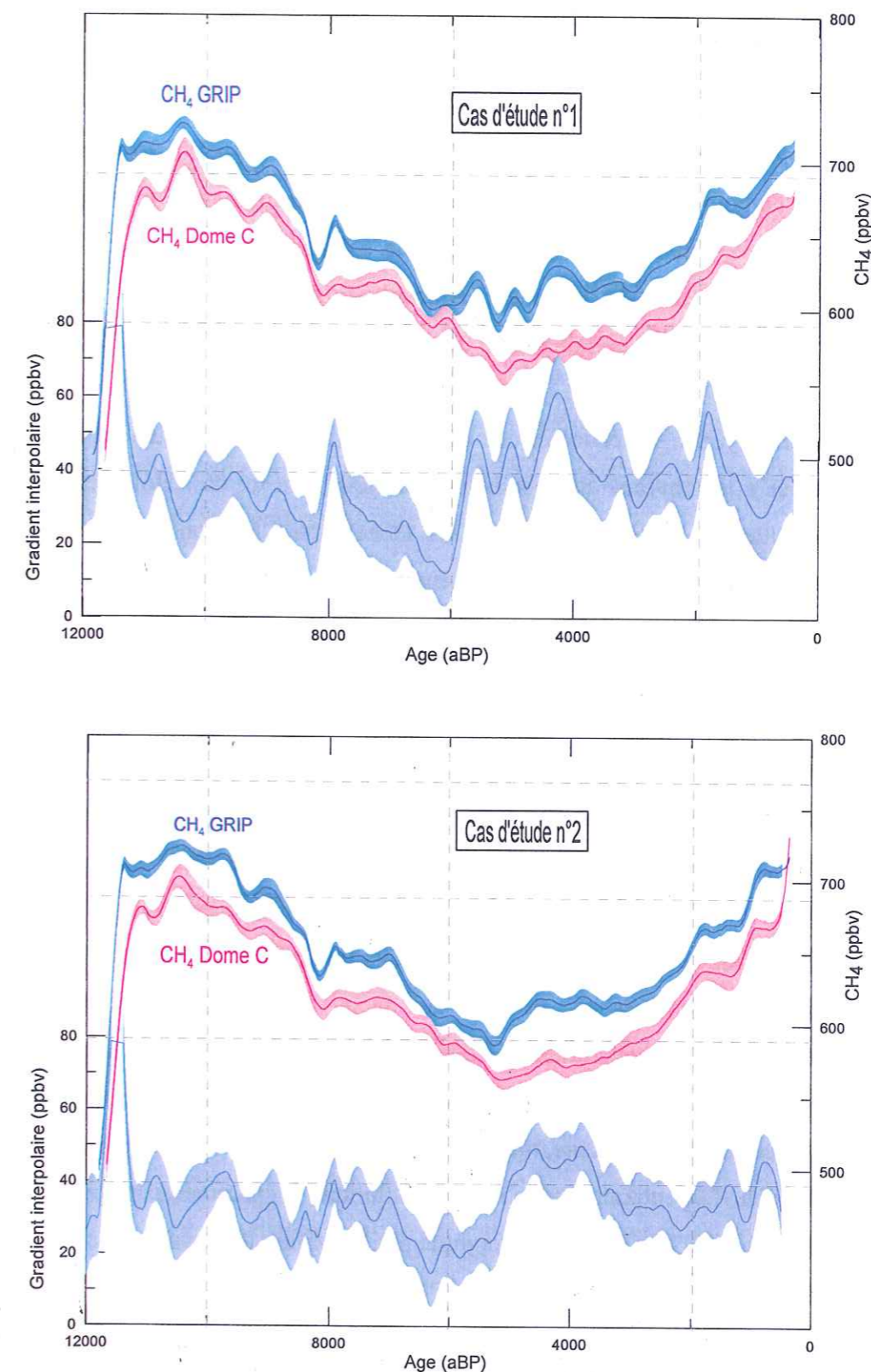


Figure IV.12- Variations des concentrations de méthane au cours de l'Holocène et évolution du gradient interpolaire en CH₄ correspondant (comparaison des deux études de cas)

1- La différence interpolaire, hormis l'épisode froid daté à 8200 aBP, décroît de 10000 à 6000 aBP, entre des valeurs de gradient de l'ordre de 29 ppbv et ~12 ppbv.

2- L'Holocène moyen et supérieur (7000-5200 aBP et 5200-500 aBP respectivement) est caractérisé d'un point de vue gradient de méthane, par une augmentation initiale lente (~10 ppbv) puis à partir de 5500 aBP, c'est une brusque élévation du gradient qui est observée, marquant une forte augmentation des teneurs atmosphériques de CH₄ dans les enregistrements nord (GRIP) et sud (Dome C), et notamment une croissance marquée des concentrations nord.

La valeur moyenne sur cette période de temps (Holocène supérieur) est de 32±8 ppbv (8 ppbv supérieur à la moyenne de l'Holocène inférieur). La fin de l'Holocène montre une décroissance rapide de la différence entre les teneurs de CH₄ dans l'atmosphère. Cette caractéristique reflète la hausse rapide des teneurs en CH₄ qui atteignent des valeurs de l'atmosphère pré-industrielle (700 ppbv ~) et ne sera pas interprétée compte tenu de la difficulté du calage des profils Nord et Sud de CH₄ pour cette période récente.

L'interprétation de ces résultats (Holocène inférieur : baisse du gradient interhémisphérique du méthane en phase avec une décroissance des concentrations de CH₄ dans l'atmosphère ; Holocène supérieur : dès 6000 aBP~, augmentation du gradient (8 ppbv en moyenne) en avance d'environ 500 aBP sur la hausse des concentrations atmosphériques de CH₄), est à exprimer en terme de sources et puits du gaz méthane. Ces deux paramètres (source-puits) sont distribués en latitude de façon hétérogène mais se répartissent essentiellement dans les hautes latitudes nord et les basses latitudes (Chappellaz *et al.*, 1993).

Chappellaz *et al.*, en 1997, ont estimé que les sources tropicales ont joué un rôle prépondérant au cours de l'Holocène, tout en étant modulées par des variations significatives des sources boréales. Cependant, afin de mieux contraindre les paramètres responsables des variations passées du CH₄ (le cycle hydrologique par exemple), des profils plus détaillés et continus sont nécessaires.

C'est pourquoi les résultats obtenus au cours de cette thèse agrémentés des résultats précédents (Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Flückiger *et al.*, 2002), vont aider à

définir à résolution plus fine, les variations de ces sources sur les 10000 dernières années (cf. chapitre V).

IV.3- Synthèse

Dans la série de mesures réalisées sur les deux forages GRIP et Dome C EPICA, j'apporte des résultats nouveaux sur les deux gaz à effet de serre que sont le CO₂ et le CH₄ sur une période interglaciaire considérée en terme de climat, comme stable : l'Holocène. L'analyse de l'air piégé au sein de ces glaces groenlandaises et antarctiques montre des variations significatives des teneurs atmosphériques de ces deux gaz pendant cette période, notamment pendant l'événement rapide daté à 8200 aBP.

Les mesures du CO₂ atmosphérique obtenues sur la carotte de glace de Dome C (résolution temporelle de 100 à 300 ans sur la période holocène) sont généralement en accord avec les précédents résultats sur ce même site (Monnin *et al.*, 2001 ; Monnin *et al.*, sous presse) et en d'autres sites antarctiques : Vostok (Barnola *et al.*, 1987), D47 (Pépin, 2000), Dome Taylor (Indermühle *et al.*, 1999). Le cas de Dome Taylor est particulier et montre un déphasage des tendances du CO₂ entre 7000 et 4000 aBP. Ce décalage semble reposer sur un retard de la chronologie de la carotte de Dome Taylor. Une variation du taux d'accumulation semble expliquer ce phénomène. En effet, le taux d'accumulation aurait augmenté de 0.03 m équivalent de glace par an entre 11500 et 8000 aBP, à 0.06 m équivalent de glace par an de 6000 à 1000 aBP. Une telle estimation implique que des variations importantes des précipitations neigeuses ou du processus d'ablation se sont plus ou moins amplifiés pendant l'Holocène.

Cette observation est inattendue pour une époque où le climat est supposé relativement stable, et remet en cause la relation entre le taux d'accumulation et la température du site, en particulier pour les sites côtiers (Monnin *et al.*, sous presse). Cependant, ces résultats sont en contradiction avec les évidences du profil de Be¹⁰ qui est un bon indicateur du taux d'accumulation (Steig *et al.*, 1997, 1998, 2000).

D'une manière générale, les variations du CO₂ sur ces différents profils antarctiques, sont caractérisées par une décroissance des teneurs entre 10000 et 7000 aBP en phase avec la température puis une hausse des concentrations dès 7000 aBP sous forme de paliers indépendamment de la température qui se stabilise (Jouzel *et al.*, 2001). L'augmentation des concentrations s'élève à 20 ppmv sur l'ensemble de l'Holocène et l'on suppose, liée à une modification des températures de surface de l'océan et de la biosphère terrestre (Monnin *et al.*, 2001 ; Indermühle *et al.*, 1999). L'étude du rapport isotopique ¹³C/¹²C n'ayant pu être réalisée pour des raisons techniques, un second paramètre est la mesure des teneurs de CH₄ à l'Holocène afin d'aider à la discrimination des variations du cycle du carbone auquel il participe (cf. chap. I). Une reconstruction des variations du CH₄ a été réalisée dans ce but, à partir des forages de GRIP et Dome C (couvrant la dernière déglaciation et les derniers 10000 ans) [cf. §IV.2.3].

Les variations des concentrations de CH₄ sont significatives, notamment au Dryas Récent (~12000 aBP) et à 8200 aBP qui sont des événements de brusque refroidissement en phase avec une rapide décroissance des teneurs de CH₄ dans l'atmosphère, et ceci sur quelques centaines d'années. A partir de 5500 aBP, la concentration atmosphérique du méthane augmente rapidement pour atteindre les teneurs pré-industrielles. Ces variations Holocène sont identifiables sur le profil de Dome C et GRIP, avec un retard des événements marquants sur le profil de Dome C (transition Dryas Récent-Holocène où le décalage est de 350 aBP (Schwander *et al.*, 2001), et l'épisode de refroidissement à 8200 aBP où l'évolution du CH₄ accuse un retard de 35±50 ans (Spahni *et al.*, 2003). Une différence interpolaire est également observée, en moyenne de l'ordre de 33±14 ppbv, valeur identique aux précédents travaux sur ce sujet (Chappellaz *et al.*, 1997). Pour estimer ce gradient, il a été nécessaire de synchroniser les deux profils sur l'échelle d'âge du forage GRIP.

Ces profils sont synchronisés grâce à un calage linéaire (avec pour points de référence initiaux le Dryas Récent, l'événement à 8200 aBP mesuré à haute résolution dans cette thèse (33±18 aBP en moyenne) et le minimum des teneurs de CH₄ daté à 5500 aBP). Une comparaison a été effectuée entre des profils portant seulement les données obtenues au cours de cette thèse,

et des profils composites qui incluent l'ensemble des données existantes du CH₄ sur l'Holocène (cette thèse, Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Flückiger *et al.*, 2002). Cette comparaison induit le choix de se baser sur un profil de méthane GRIP/Dome C portant l'ensemble des données existantes aujourd'hui. Le gradient résultant évolue selon deux tendances essentielles : une diminution de 17 ppbv entre 10000 et 6000 aBP puis une augmentation de 10 ppbv de 6000 aBP à la fin de l'Holocène. La figure IV. 13 présente une compilation des enregistrements de CO₂ et CH₄ des forages Dome C et GRIP. Ces deux profils sont réalisés en fonction de la chronologie SS09 de GRIP. Ces deux gaz évoluent de manière synchrone jusqu'à 7000 aBP où le CH₄ diminue rapidement alors que le CO₂ diminue graduellement.

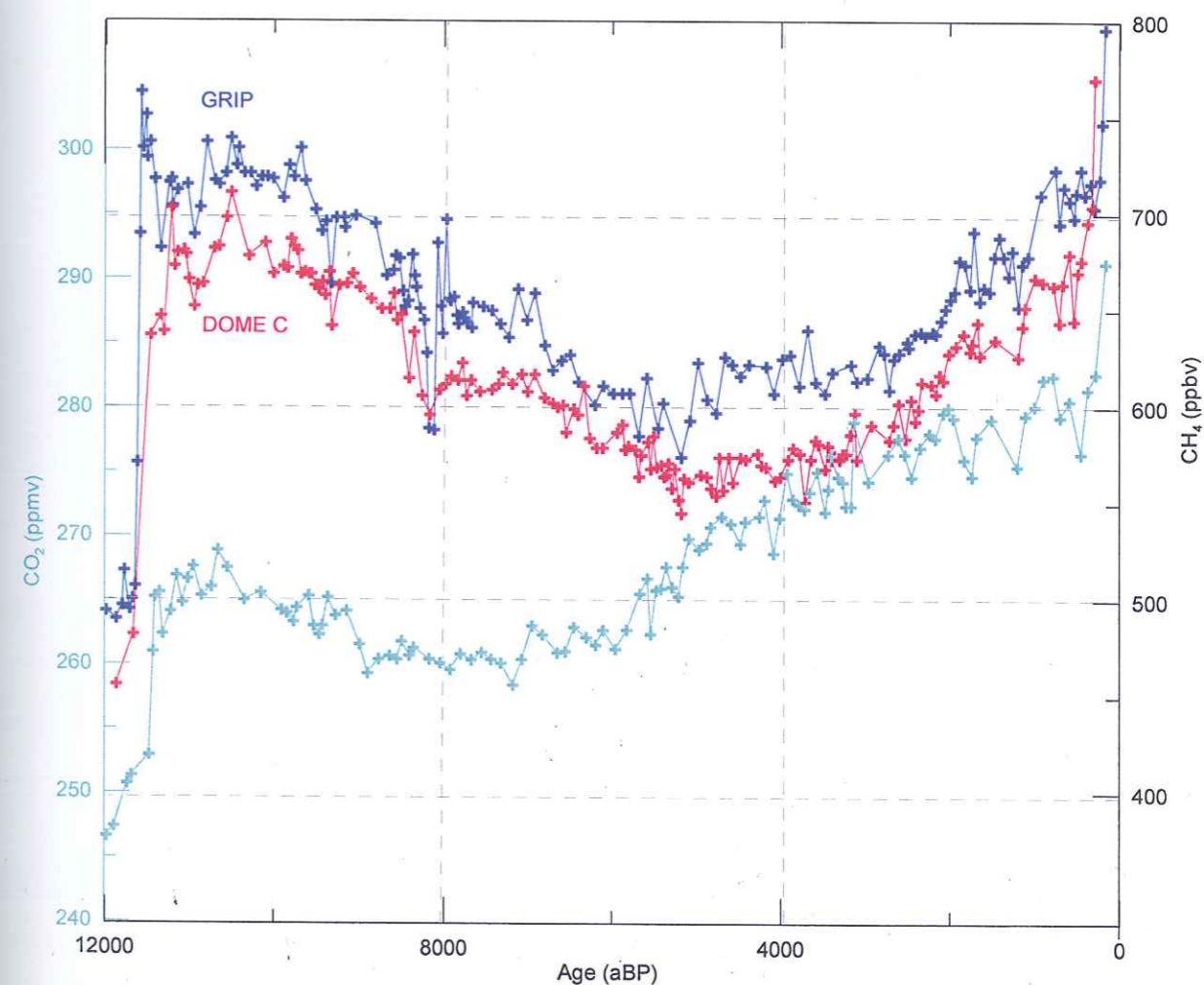


Figure IV.13- Enregistrements combinés du CO₂ et du CH₄ au cours de l'Holocène en fonction de la chronologie du forage GRIP (SS09, Johnsen *et al.*, 1993)

A partir de 7000 aBP, le CO₂ n'est plus en phase avec le CH₄ et commence à augmenter à la différence du CH₄ qui diminue jusqu'à 5500 aBP (en phase avec la température). Leur « coévolution » se reproduit sur le reste de l'Holocène où à cette période, la température est quasiment stable. L'interprétation de ces différentes évolutions va être appuyée par l'estimation des rôles des diverses sources et puits du CO₂ et du CH₄ qui sont responsables des échanges de ces deux gaz dans les systèmes terrestres, et ceci en étroite corrélation avec le gradient interpolaire que nous avons calculé grâce à nos données à haute résolution. Nous pourrions comprendre avec plus de précision les mécanismes individuels et couplés qui sont à l'origine de ces variations du dioxyde carbone et de méthane dans l'atmosphère, en d'autres termes, du cycle du carbone au cours de l'Holocène (et par conséquent pour mieux estimer l'impact de l'homme sur le cycle du carbone futur).

Chapitre V

Interprétation

Les tendances du dioxyde de carbone et du méthane reconstruites au cours de l'Holocène à partir des glaces polaires, montrent une augmentation générale de leurs concentrations atmosphériques pendant la deuxième moitié de cette période de temps. Plus particulièrement, les teneurs en CO₂ mesurées dans cette thèse confirment les précédentes (Indermühle *et al.*, 1999 ; Monnin *et al.*, soumis) et indiquent que le gaz carbonique a augmenté d'environ 20 ppmv entre 7000 aBP et la période pré-industrielle (cf. chap. IV). A partir de mesures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) du CO₂ de glaces antarctiques (Dome Taylor) et d'une version du modèle du cycle du carbone de Berne (Joos *et al.*, 1996) en mode inverse, Indermühle *et al.* (1999) suggèrent que cette augmentation est la conséquence d'une diminution de 195 ± 40 Gt (10^9 T) de Carbone stocké dans la biomasse terrestre durant cette époque. Ce modèle explique aussi la tendance à l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ du début de l'Holocène comme la conséquence du réchauffement des eaux de surface de l'océan tropical indien d'environ 0,5°C entre 9000 et 6000 aBP (valeur estimée relativement proche des reconstructions des paléotempératures de l'océan grâce aux alkénones (Bard *et al.*, 1997)) et d'un stockage de 110 ± 47 Gt de carbone au sein de la biosphère terrestre (Indermühle *et al.*, 1999). Ce scénario reste toutefois préliminaire car il se base sur des variations du $\delta^{13}\text{C}$ du même ordre de grandeur que la dispersion des mesures individuelles autour de la tendance moyenne. Plus récemment, les estimations issues du modèle CLIMBER-2 qui couple les systèmes atmosphère océan biosphère, indiquent qu'une partie de l'augmentation de 20 ppmv des teneurs atmosphériques en CO₂ serait liée à un réchauffement de l'océan de surface associée à une décroissance de la biomasse terrestre équivalente ici à 90 GtC (Brovkin *et al.*, 2002).

Cette explication est remise en question par Broecker et Clark [2003] qui suggèrent un autre scénario. L'augmentation de 20 ppmv du CO₂ dans l'atmosphère, serait la conséquence de la préservation des carbonates marins pendant l'Holocène inférieur avec un maximum daté à 9500 aBP (Broecker *et al.*, 2001 ; Broecker et Clark, 2003). Ce phénomène aurait été induit au départ par la croissance de la biosphère terrestre lors de la dernière déglaciation qui a alors extrait une partie du CO₂ piégé dans l'océan (Shackleton, 1977 ; Broecker *et al.*, 2001).

Cette extraction du gaz carbonique hors du réservoir océanique aurait généré une augmentation des ions HCO₃²⁻ dans les eaux marines (cf. Chap. I, les réactions 2, 3 et 4), et en conséquence une accumulation de carbonates de calcium dans les océans selon l'équilibre :

$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$. L'excès de ces plateformes carbonatées va engendrer la nécessité de rééquilibrer l'alcalinité des eaux et par là même une diminution des ions CO₃²⁻. Cet équilibre va impliquer une pression partielle de CO₂ plus élevée dans l'océan et dès lors, un dégazage de ce CO₂ vers l'atmosphère. Ce réajustement se déroulerait sur une période de 5000 ans, ce qui correspondrait à l'évolution graduelle qui est observée sur le profil CO₂ des 7000 dernières années.

Les auteurs concluent cependant que la baisse des concentrations en ions carbonates dans l'océan prévue par ce scénario, est plus grande qu'attendue expérimentalement et que de nouvelles mesures isotopiques plus détaillées et plus précises du CO₂ contenu dans l'air de la glace sont nécessaires.

Ruddiman (2003) propose d'expliquer l'essentiel de l'augmentation de 20 ppmv du CO₂ au cours des 7000 dernières années par l'action de l'homme sur la biomasse continentale. Il évoque les variations cycliques du CO₂ liées aux variations des paramètres orbitaux de la Terre au cours des derniers 400000 ans qui selon lui, devraient avoir pour conséquence une diminution du CO₂ pendant l'Holocène, ce qui n'est pas ce que l'on observe dans les glaces. Un second argument repose sur des preuves archéologiques et des reconstructions historiques et culturelles qui montrent que l'homme a développé l'agriculture en Eurasie et en Afrique il y a 8000 aBP (Ruddiman, 2003). Les variations de CO₂ du dernier millénaire sont selon Ruddiman, marquées par des phases d'abandon des terres cultivées (pour cause d'épidémies) que la forêt recolonisait, et vice versa. L'ensemble de ces hypothèses met en cause un forçage

anthropique sur l'évolution du CO₂ et invalide selon lui les hypothèses naturelles des variations de ce gaz pendant l'Holocène.

Finalement, des résultats récents de modélisation du cycle du carbone ont été obtenus par Joos *et al.*, (soumis) dans le but d'étudier la réponse du cycle du carbone à la variabilité climatique de l'Holocène. Les analyses effectuées grâce au modèle du cycle du carbone et du climat de Berne où sont couplés un modèle océan-atmosphère et un modèle de végétation dynamique (modèle LPJ : Lund-Potsdam-Jena) suggèrent que les 20 ppmv de croissance de CO₂ à partir de 7000 aBP sont liés à la contribution combinée des hypothèses citées au-dessus : dégazage de CO₂ par la biosphère terrestre associé à un réchauffement des eaux marines (leurs estimations favorisent une contribution plus importante que Brovkin *et al.* (2002)) et une compensation par les sédiments marins. Les auteurs suggèrent aussi le possible impact de l'activité humaine (déforestation) qui expliquerait quelques ppm d'augmentation.

De nouvelles mesures du rapport isotopique du ¹³δCO₂ enregistré dans les glaces polaires peuvent aider à faire la distinction entre sources continentales et océaniques, et confronter leur interprétation aux hypothèses « humaines » de Ruddiman.

Un des objectifs initiaux de ce travail de thèse était de réaliser le profil du δ¹³CO₂ au cours de l'Holocène sur la carotte de Dome C avec plus de précision et de résolution que sur Dome Taylor (Indermühle *et al.*, 1999). Mais les difficultés techniques ne nous ont pas permis d'aboutir (cf. chap. III). Une seconde approche pour contraindre les hypothèses citées précédemment, a consisté à mesurer l'évolution du méthane dans les enregistrements atmosphériques issus des carottes de glace groenlandaises et antarctiques afin de mieux contraindre l'évolution du réservoir biomasse continentale. Nos résultats sur la détermination de la différence interpolaire de méthane ont été présentés dans le chapitre précédent (cf. chap. IV) et confrontés aux études effectuées au préalable (Chappellaz *et al.*, 1997). Ces dernières font état d'une différence interpolaire de méthane variable qui s'explique comme la conséquence des variations de distribution des sources de CH₄ en latitudes. En supposant que le puits troposphérique de CH₄ et le temps d'échange interhémisphérique soient restés constants au cours de l'Holocène, on cherche à évaluer la contribution des

sources continentales à basse et haute latitudes qui rendent compte de la différence interpolaire observée. Globalement, les estimations issues d'un modèle en boîtes, suggèrent une forte émission des sources tropicales au début de l'Holocène, période de l'Optimum climatique à ces latitudes (période chaude et humide) [Chappellaz *et al.*, 1997]. La suite de l'interglaciaire se traduit par une diminution des sources tropicales (qui demeurent toutefois prédominantes) en phase avec un assèchement de ces zones, alors que sous l'effet de la disparition de la calotte Laurentide (qui a perduré jusqu'à 6000 aBP), des tourbières se sont fortement développées dans les régions boréales générant un gradient de méthane plus élevé dans l'atmosphère. La fin de l'Holocène est marquée par un apport majeur des sources tropicales et l'impact possible des activités humaines (élevage, ...).

Le scénario ainsi proposé serait cohérent avec une diminution importante de la biomasse terrestre qui expliquerait les teneurs croissantes du CO₂ atmosphérique depuis 7000 aBP. Seulement, Chappellaz *et al.* [1997] ont étudié l'Holocène en le découpant en 4 périodes de temps. Les auteurs notent les incertitudes relatives à la datation des carottes de glace utilisées ainsi que de certaines mesures éventuellement contaminées (carotte Byrd, cf. ci-dessous). Afin d'améliorer la précision des variations du CH₄ au cours de l'Holocène et estimer les paramètres responsables de ces variations à partir du gradient interpolaire obtenu (cf. chap.IV), j'ai effectué des mesures à haute résolution sur les profils des forages GRIP et EPICA Dome C.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, je vais interpréter la différence interpolaire des profils mesurés en CH₄ grâce à un modèle 3 boîtes pour tenter d'expliquer quelles sont les latitudes qui ont été les plus actives. Puis je comparerai les variations du CO₂ avec celles du CH₄ afin d'interpréter les causes de leurs évolutions tout en m'appuyant sur d'autres résultats obtenus à partir de proxies continentaux (pollens, diatomées..) et océaniques.

V.1- Interprétation de la différence interpolaire

Les variations du gradient interpolaire de méthane peuvent résulter de la variation de distribution des sources en fonction des latitudes, de la distribution des puits et du transport de ce gaz entre les deux hémisphères. Afin de prendre en compte ces différents paramètres, un modèle à 3 boîtes a été développé par Chappellaz *et al.*, (1997) d'après un modèle à 4 boîtes mis au point par Khalil et Rasmussen (1983). Différents tests de sensibilité de ce modèle ont été conduits par Brook *et al.* (2000) et sont discutés plus loin. Dans le cadre de cette thèse, nous avons repris les paramètres déjà utilisés par Chappellaz *et al.* (1997).

V.1a- Description du modèle

Ce modèle simple divise l'atmosphère en trois. Ces trois boîtes sont : une boîte nord qui englobe les latitudes comprises entre 90° et 30°N, une boîte tropicale comprenant les latitudes 30°N-30°S et une boîte sud représentant les régions entre 30°S et 90°S. (cf. fig. V.1). Ne disposant pas de données fiables en méthane atmosphérique dans les zones tropicales des deux hémisphères (Chappellaz *et al.*, 1997), une approche en quatre boîtes serait sous-contrainte.

Ainsi, pour dresser le bilan de matière de méthane pour chaque hémisphère ou boîte, nous utilisons l'équation V.1 suivante :

$$dC / dt = S - \Omega C \quad [V.1]$$

$$\text{avec } \Omega \text{ (a}^{-1}\text{)} = \begin{Bmatrix} \lambda_N + n_N & -n_N / 2 & 0 \\ -n_N & \lambda_T + (n_N + n_S) / 2 & -n_S \\ 0 & -n_S / 2 & \lambda_S + n_S \end{Bmatrix}$$

Le terme S représente la source de CH₄ dans chaque boîte, n_N et n_S l'inverse des temps de transport de la boîte nord à la boîte tropicale, et de la boîte sud à la boîte tropicale respectivement, et λ_x est l'inverse du temps de résidence du méthane dans chacune des boîtes.

Les variables de ce modèle ont été contraintes au préalable sur la période actuelle (1984-1990) en utilisant la distribution du méthane correspondant (Steele *et al.*, 1992) et une source à l'équilibre estimée à 440 Mt par an (Thompson *et al.*, 1992). La distribution des sources était évaluée à partir du meilleur scénario de Fung *et al.* (1991). L'ensemble de ces paramètres est récapitulé dans le tableau suivant (cf. tableau V.1).

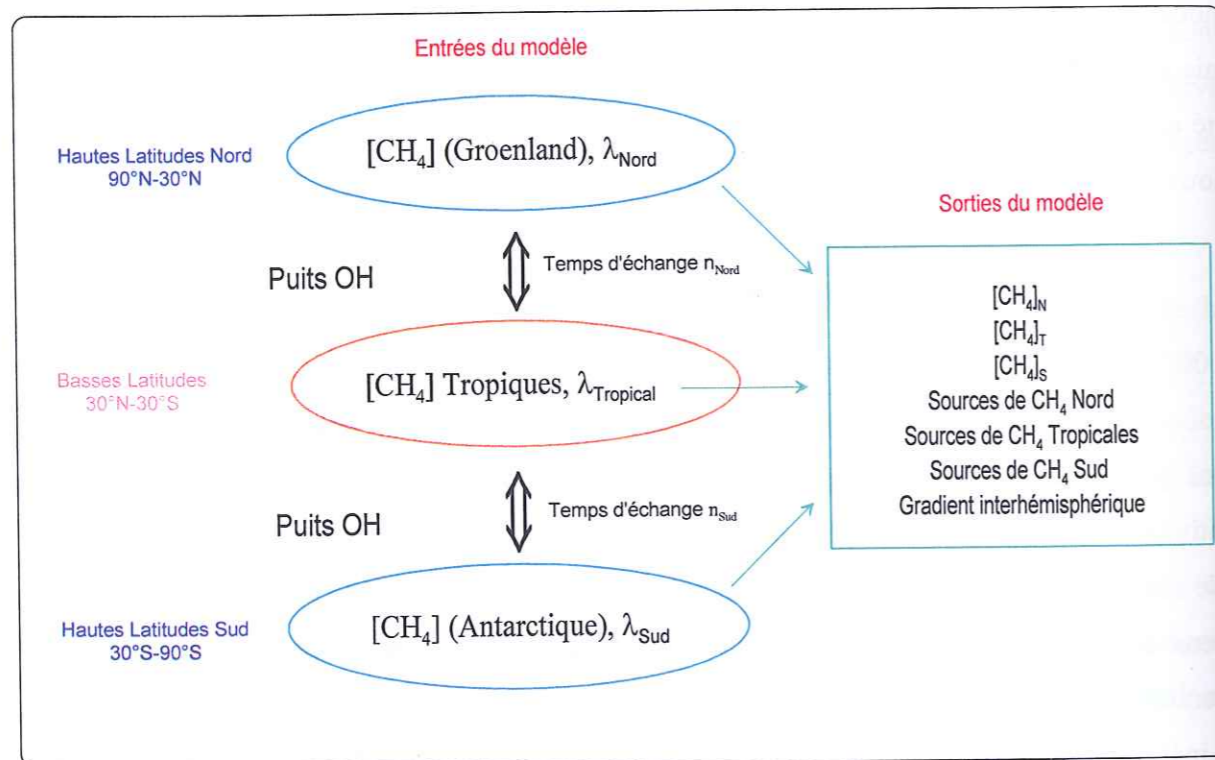


Figure V.1- Représentation schématique du modèle atmosphérique à 3 boîtes

Fung *et al.*, en 1991 ont estimé que la source naturelle sud produisait 15 Mt par an, de par le fait que la distribution des masses continentales dans cette zone est restreinte. Ainsi les teneurs de CH₄ atmosphérique dans la boîte tropicale sont ajustées de manière à obtenir une source sud de 15 Mt par an.

Dlugockenky *et al.* (1994) ont mesuré le profil actuel du CH₄ atmosphérique en latitude et montrent que les teneurs mesurées au Groenland ne correspondent pas à la moyenne de l'ensemble de la boîte nord ; en revanche les teneurs mesurées en Antarctique reflètent bien la moyenne des teneurs de la boîte sud.

Actuellement, la différence entre ces deux paramètres (Groenland-boîte nord) est environ égale à 13% de la différence interpolaire. Sur l'hypothèse que la différence entre le

Groenland et la boîte nord est proportionnelle au gradient interpolaire, ce facteur de proportionnalité a été estimé à 7% pour la période pré-industrielle (Chappellaz *et al.*, 1997). Le puits troposphérique du CH₄ est considéré comme n'ayant pas varié pendant l'Holocène pré-industriel, avec une concentration 20% plus forte des radicaux OH par rapport à leur teneur actuelle (Thompson, 1992).

Modèle atmosphérique	Source (Mt/an)	Puits:440 Mt/an	Temps de résidence λ (années)	Temps de transport (mois)
3 boîtes				
Boîte Nord	S _N	16%	15.6	↕
Boîte Tropicale	S _T	73%	6.8	↕
Boîte Sud	15	11%	22.4	↕

Tableau V.1- Estimation des paramètres d'entrée du modèle atmosphérique à 3 boîtes (Chappellaz *et al.*, 1997)

Le puits de 440 Mt/an est réparti suivant les trois boîtes selon Fung *et al.*, 1991. Les temps de transport entre deux boîtes voisines sont de 9 mois d'après une application du modèle aux données de krypton ⁸⁵Kr (Jacob *et al.*, 1987). Les temps de résidence du méthane sont calculés sur la base d'un puits troposphérique 20% plus élevé qu'aujourd'hui avec une moyenne de 9.9 ans.

Avec ces approximations, le paramètre qui va jouer sur la variation des teneurs atmosphériques de méthane et sur le gradient interpolaire que nous mesurons, est représenté par la distribution et l'estimation des variations des sources en latitudes.

Brook *et al.*, en 2000, ont réalisé des tests de sensibilité sur les temps de transport et de résidence du CH₄ supposés constants jusqu'alors dans chaque boîte. A partir d'un gradient interpolaire donné, au cours de la dernière période glaciaire, leurs résultats montrent que pour un temps de transport du CH₄ plus court que 9 mois, les sources des hautes latitudes nord sont plus fortes et les sources tropicales, plus faibles. De même, un test de sensibilité sur le temps de résidence du méthane dans les boîtes nord et tropicale au cours de la transition Dryas Récent-Préboréal, montre qu'une diminution des sources serait surestimée si le temps de résidence dans l'atmosphère augmentait, notamment dans la boîte tropicale.

Leurs tests reposent sur l'idée que notre modèle ne prend pas en compte les variations possibles du mélange atmosphérique ou du puits chimique que sont les OH, au cours des derniers 50000 ans. Ces variations sont possibles, en particulier pendant l'Holocène. En effet, le temps d'échange interhémisphérique du CH₄ est lié à la circulation atmosphérique globale. Or, au début de l'Holocène, une calotte de glace existait encore sur le continent canadien (Laurentide) et ceci jusqu'à 7000 aBP. Sa présence a pu avoir modifié la vitesse des vents dans l'hémisphère nord et donc accentué les échanges entre la boîte nord et les deux autres boîtes de notre modèle, à l'instar des tests de sensibilité de Brook *et al.* (2000) sur la période glaciaire. Cette modification pourrait expliquer le faible gradient interpolaire de CH₄ à cette époque.

De même, nous considérons que le temps de résidence du méthane dans chaque boîte est constant pendant l'Holocène et que les concentrations en radicaux OH sont élevées de 20 % par rapport à aujourd'hui et de façon homogène. Or les abondances atmosphériques en radical hydroxyle, dépendent des abondances d'ozone, de vapeur d'eau et des UV, ainsi que de la présence en CH₄, CO, NO_x (NO et NO₂), COVs (composés organiques volatiles). La chimie de l'atmosphère est ainsi directement liée et influencée par les changements climatiques en température et humidité ainsi que les interactions entre les gaz traces et les aérosols avec OH. Peu d'études ont été réalisées sur la majeure partie de ces constituants atmosphériques au cours de la période Holocène.

En ce qui concerne le CO, peu de mesures de concentration ont été réalisées, elles montrent d'importantes teneurs de ce gaz dans l'atmosphère Holocène grâce à l'analyse des glaces polaires (Robbins *et al.*, 1973), concentration revue à la baisse par Polle en 1993 qui utilise la méthode de fusion-regel pour son analyse, avec l'inconvénient majeur que ces valeurs sont basées sur des concentrations trop dispersées pour être considérées comme un signal atmosphérique. Face à ces résultats, plusieurs modèles photochimiques ont estimé que les émissions de CO ont augmenté entre le Dernier Maximum Glaciaire et l'Holocène pré-industriel (1850A.D) [Martinerie *et al.*, 1995], et ont donc pu interagir avec les radicaux OH pendant l'Holocène. Cependant, ces mêmes modèles estiment par contre que la concentration des OH et donc le temps de résidence du méthane est resté stable depuis le Dernier Maximum Glaciaire (Martinerie *et al.*, 1995) et donc au cours de l'Holocène, mais il n'existe pas à

l'heure actuelle, d'estimations plus approfondies et plus détaillées de l'évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère sur cette période. (Martinerie, com. pers.).

L'étude de Brook *et al.* (2000) montre que les résultats obtenus jusqu'à présent avec les approximations décrites dans cette thèse, ne sont pas fortement affectés quand une large gamme des temps de résidence et de transport est testée et cela nous permet de suggérer avec les résultats des modèles de la chimie atmosphérique que ce sont les variations des sources plutôt que du puits qui ont dominé l'évolution passée du CH₄ dans l'atmosphère.

V.1b- Résultats et interprétation du modèle

Les profils de CH₄ associés au gradient interpolaire et aux estimations des sources nord et tropicales à partir des données composites sont portés sur la figure V.5 présentée plus loin dans ce chapitre.

L'annexe 4 présente les résultats obtenus à partir des données seules de Grenoble, pour les enregistrements des carottes polaires GRIP et EPICA Dome C. Les tendances entre ces deux séries de données (profils composites et données seules de cette thèse) sont les mêmes que ce soit au niveau de l'estimation des sources tropicales et nord ou du calcul du gradient. Elles indiquent un gradient interpolaire décroissant entre 10000 et ~5500 aBP qui correspond à des sources tropicales fortes qui diminuent à partir de 8000 aBP et des sources hautes latitudes nord faibles. De 6000 à 500 aBP environ, les sources nord sont élevées puis diminuent alors que les sources tropicales augmentent.

Cependant, une différence majeure entre ces deux profils est observée à ~5500 aBP où dans le cas d'étude avec les données seules de cette thèse, les profils des sources tropicales et nord ne sont pas en phase avec les variations des teneurs en CH₄ (cf. annexe 4). Ce décalage est probablement lié au lissage qui repose dans cette zone, sur 6 points de mesure. Cette caractéristique n'est pas observée sur le profil composite (combinaison des données existantes à ce jour (Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Flückiger *et al.*, 2002 ; cette thèse)), c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la courbe composite pour estimer les sources

de CH₄ au cours de l'Holocène car elle permet d'avoir un enregistrement temporel à plus haute résolution.

Les profils de CH₄ nord et sud sont interpolés tous les dix ans par moyenne glissante. Les incertitudes sur les sources sont estimées à partir des erreurs (1σ) sur les valeurs moyennes des concentrations de méthane (cf. fig. V.5).

V.1b₁- De la dernière transition climatique au début de l'Holocène

Les estimations des sources de méthane par le modèle en boîtes à partir des données combinées (Chappellaz *et al.*, 1997 ; Blunier *et al.*, 1997 ; Flückiger *et al.*, 2002, cette thèse, 2003) sont présentées dans la figure suivante (cf. fig. V.2) pour la dernière transition climatique DMG-Holocène, c'est-à-dire entre il y a 15000 et 10000 ans. Les gradients de méthane précédemment calculés par Dällenbach *et al.* (2000) et Brook *et al.* (2000) sont également portés pour comparaison au gradient que nous obtenons pendant cette période de temps. Un bon accord est observé entre ces différentes valeurs moyennes aux incertitudes près : 25±10 ppbv [Dällenbach *et al.*, 2000], 15±7 ppbv (Brook *et al.* 2000) et 20±9 ppbv (cette thèse).

L'évolution des sources de CH₄ entre 15000 et ~11500 aBP montre une croissance des émissions de méthane avec une source tropicale élevée, de l'ordre de 120 Mt/an en moyenne, valeur tout à fait cohérente avec les précédentes estimations du gradient et des sources associées (Dällenbach *et al.*, 2000, Brook *et al.* 2000). Ces auteurs attribuent également la forte augmentation des teneurs atmosphériques de CH₄, à une importante augmentation des sources de moyennes et hautes latitudes de CH₄ ce qui est en accord avec nos résultats (100 Mt environ entre 15000 et 11500 aBP). Cependant, les variations obtenues dans des zones à forte vitesse de variation (cf. fig. V.2), notamment pendant le Dryas Récent (~12500 aBP), ne peuvent être interprétées du fait que le calage des profils de CH₄ nord et sud sur cette période repose sur une dizaine de points et génère donc des incertitudes. Ceci peut expliquer que durant le maximum du refroidissement du Dryas Récent (~11500 aBP), les sources boréales « apparaissent » avoir une contribution plus forte que les sources tropicales, phénomène

observé dans aucun autre profil de gradient interpolaire. En fait, cette phase de froid a fortement concerné les hautes latitudes nord empêchant le développement accentué de zones humides propices aux émissions de CH₄. De plus, un autre événement climatique rapide daté à 8200 aBP dans les glaces ne sera pas non plus discuté en terme de gradient et de sources de CH₄. En effet, nous rappelons que les conditions initiales qui permettent de discuter les variations du gradient interpolaire, sont basées sur un raisonnement à partir de périodes stables, des conditions de piégeage identiques et des mesures réalisées selon les mêmes conditions d'étude. Dans notre cas, la dernière exigence est satisfaite, mais pas les deux autres en ce qui concerne l'événement à 8200 aBP. En effet, Spahni *et al.*, en 2003, évoquent les différentes conditions de piégeage du gaz dans les glaces des forages GRIP et EPICA Dome C et montrent que dans le cas de l'événement à 8200 aBP, le signal enregistré à Dome C est fortement atténué [Spahni *et al.*, 2003] (cf. §IV.4c). Ce résultat ne nous permet donc pas d'interpréter avec précision les estimations d'une variation possible des sources de méthane, liée à cet événement. Ceci ne pourrait être réalisé qu'en disposant d'un enregistrement antarctique présentant la même résolution temporelle qu'à Summit au Groenland, donc avec les mêmes conditions de piégeage des gaz.

Il convient donc de prendre des précautions lorsque l'on étudie les périodes où les variations des teneurs en méthane sont rapides telles que le Dryas Récent mais aussi la phase de refroidissement datée à 8200 BP (cf. §IV.2d).

La fin de la transition et le début de l'Holocène (~11000 à 9500 aBP) sont caractérisés par une contribution élevée des sources tropicales (cf. fig. V.3) correspondant à un gradient relativement élevé par rapport aux phases froides (~14±4 ppbv : Brook *et al.*, 2000 ; Dällenbach *et al.*, 2000). La part des sources nord est relativement importante (~36±13 Mt/an en moyenne) mais elle ne correspond qu'à la moitié de l'estimation faite par Chappellaz *et al.* (1997), où la source nord émettait 66±9 Mt/an de CH₄. Cette différence se retrouve bien sûr dans les gradients interpolaires : le gradient obtenu par Chappellaz *et al.* étant supérieur d'environ 10 ppbv à celui présenté ici (cf. fig. V.3).

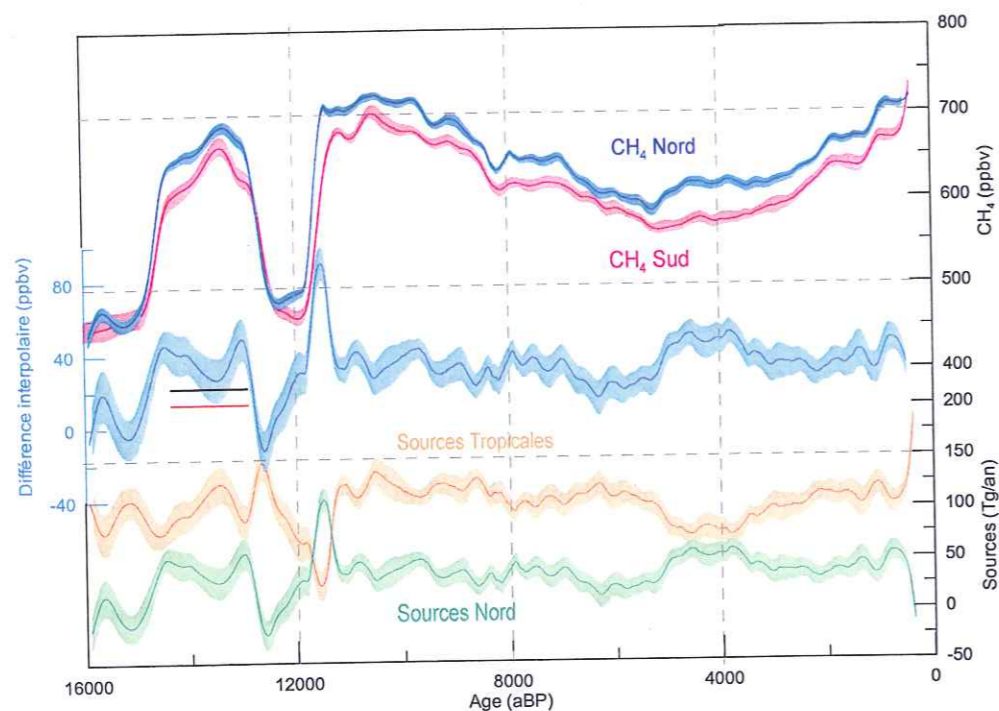


Figure V.2- Estimations des sources nord et tropicales au cours de 15000 dernières années

La valeur du gradient correspondant est portée en parallèle ainsi que les teneurs de CH₄ dans l'atmosphère sur la dernière transition climatique. Les barres noires et rouges correspondent au gradient estimé par Brook *et al.*, 2000 et Dällenbach *et al.*, 2000, respectivement.

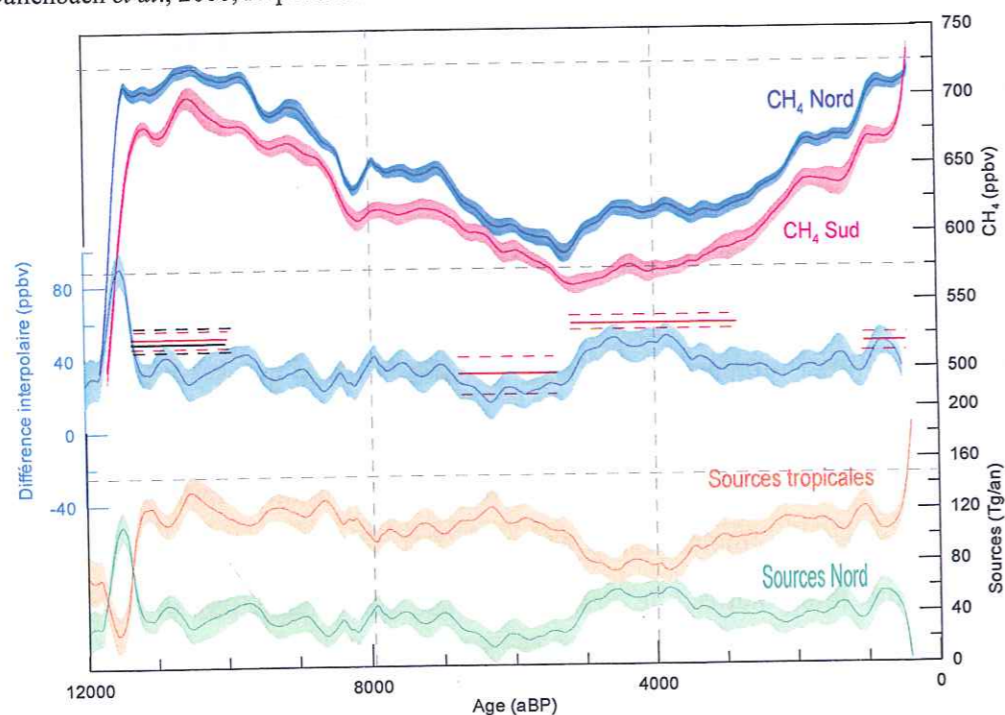


Figure V.3- Estimation des sources de CH₄ au cours de l'Holocène et comparaison entre le gradient correspondant et les gradients obtenus par Chappellaz *et al.*, 1997 (barre rouge) et Brook *et al.*, 2000 (barre noire)

Pourquoi cette différence entre la première étude de 1997 et la nôtre ?

On notera que l'étude de Chappellaz *et al.* (1997) s'appuyait pour le début de l'Holocène sur des mesures de l'Institut de Physique de Berne réalisées sur la carotte antarctique de Byrd forée en 1968. Des tests effectués sur des échantillons de profondeurs inférieures à 870 m (~8700 aBP), ont révélé une dispersion des valeurs de méthane jusqu'à 150 ppbv. Cette dispersion est attribuée par les auteurs à une contamination par le fluide de forage qui a pu diffuser dans les fractures de la glace, générées au cours du forage (Gow, 1971).

Il n'est donc pas exclu qu'une contamination de plus faible importance ait pu aussi se produire pour les échantillons plus profonds qui caractérisent le début de l'Holocène, et donc affecter les mesures de concentrations de CH₄ à ces mêmes profondeurs. L'excellente qualité de la carotte EPICA Dome C ainsi que sa meilleure résolution temporelle sont des arguments supplémentaires pour avaliser le gradient interpolaire que nous calculons sur cette période 11500-9500 aBP.

Jusqu'à environ 8500 aBP, les sources tropicales apparaissent fortement actives tandis que les émissions des sources nord ont déjà entamé une décroissance lente depuis le début de l'Holocène. Cette observation correspond à une décroissance du gradient et des concentrations atmosphériques de méthane. La forte décroissance des teneurs de CH₄ enregistrées dans les glaces polaires avec un minimum daté à 8200 aBP s'accompagne d'une forte réduction des sources tropicales qui perdure jusqu'à environ 7900 aBP. Les sources boréales montrent une tendance différente avec une lente hausse des valeurs dès 8500 aBP. Il semble que les sources boréales prennent un léger relais des sources des basses latitudes et maintiennent un gradient interhémisphérique de 20 ppbv en moyenne, bien qu'elles restent toutefois relativement faibles.

V.1b₂- L'Optimum Holocène : 9000 à 6000 aBP

Au cours de la période 9000-6000 aBP, le profil de méthane est calé chronologiquement par deux points qui encadrent cette période, l'un à 9800 aBP et l'autre à 6200 aBP. De plus, quatre autres points de calage sont pris en considération dans cet intervalle de temps (cf. tableau IV.2).

La période 9000-6000 aBP est caractérisée par une décroissance des concentrations atmosphériques en CH₄. Cette période peut être globalement découpée en deux parties (une troisième étant possible autour de 8000 aBP mais que nous avons choisi de ne pas interpréter en terme de gradient- cf.§V.1b₁) : une première partie (9000-8500 aBP) où les teneurs en CH₄ diminuent fortement et qui correspond à une production en baisse (~20 Mt/an) des zones boréales, et une production plus élevée et relativement constante des tropiques (cf. fig. V.6). Une seconde période (7900-6000 aBP) montre une décroissance des concentrations de CH₄ dans l'atmosphère associée à des émissions tropicales plus faibles qu'entre 10000 et 8500 aBP (cette source a fortement diminué pendant la phase de refroidissement daté à 8200 aBP et elle a donc contribué à la décroissance des teneurs de CH₄ dans l'atmosphère) mais qui sont sur cette période de temps, relativement stables, et une diminution des émissions des régions boréales. Ainsi, les sources boréales paraissent moduler les teneurs en CH₄ dans l'atmosphère et la décroissance associée du gradient interpolaire, ce qui confirme les conclusions de Chappellaz *et al.* (1997) pour cette période.

La question se pose donc de comprendre les raisons d'une diminution des concentrations de méthane dans l'atmosphère sur cette période, alors que des preuves de conditions favorables à sa production existent.

Les paléodonnées continentales reconstruites à partir de proxies tels que les pollens, les diatomées ou le contenu en carbonates de calcium qui permettent de reconstruire les variations des niveaux lacustres, montrent en effet des conditions climatiques exceptionnelles entre 9000 à 6000 aBP sous les latitudes tropicales. Un climat plus chaud et humide que l'actuel s'établit rapidement vers 9500 aBP et se maintient jusque vers 6300-6000 aBP au

Tibet Occidental d'après une étude de carottes sédimentaires lacustres tibétains (Gasse *et al.*, 2000).

La pénétration de la mousson indienne plus au nord du continent indien est interprétée comme la conséquence du cycle de la précession dont les fréquences sont retrouvées au sein des carottes sédimentaires (Kutzbach et Street-Perrot, 1985 ; COHMAPS members, 1988 ; Clemens *et al.*, 1991). En effet, le cycle saisonnier du rayonnement solaire à cette époque est amplifié dans l'hémisphère nord. L'insolation en Juin-Juillet-Aout et Septembre étaient environ 5% plus importante qu'aujourd'hui. Les continents se réchauffaient plus vite que l'océan ce qui favorisait la pénétration intérieure de l'humidité océanique et donc amplifiait le phénomène de mousson, propice à la production de méthane.

Les données paléoclimatiques concernant la zone tropicale sont cependant beaucoup plus abondantes sur le continent africain. Actuellement, il existe un gradient latitudinal de l'hygrométrie sur ce vaste continent, où l'on observe beaucoup de précipitations autour de l'équateur puis une diminution progressive lorsque l'on s'éloigne vers des latitudes plus au nord et sud (Thompson, 1965).

L'Afrique est donc un continent idéal pour tester les modèles climatiques au cours des temps passés, en particulier à 6000 aBP.

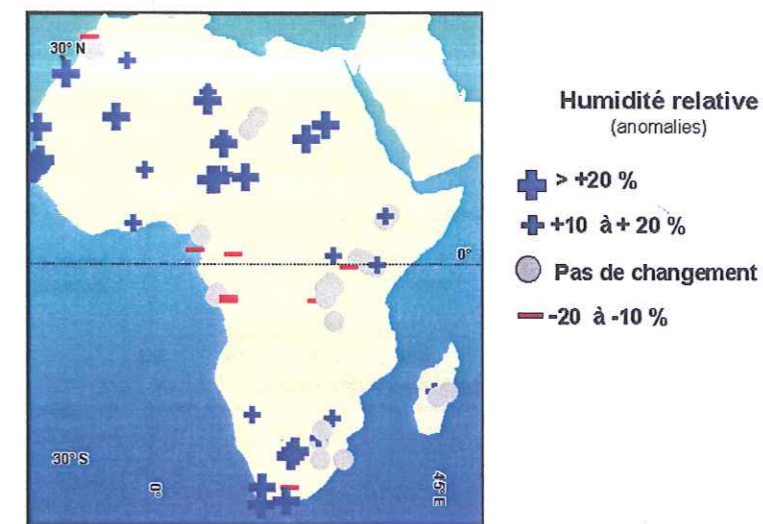
Au cours de la période 9000-6000 aBP, un Sahara « vert » a été reconstruit à partir des données géomorphiques et biostratigraphiques, c'est-à-dire un milieu plus humide qu'aujourd'hui avec un développement important d'une végétation de type savane jusqu'à 15°N et de type steppe entre 15°N et 30°N (Street et Grove, 1976 ; Petit-Maire et Riser, 1981, 1983 ; Pachur et Kröpelin, 1987 ; Petit-Maire, 1989 ; Pachur et Hoeltzmann, 1991 ; Street-Perrott et Perrott, 1993 ; Jolly *et al.*, 1997). En même temps, le nombre de lacs de faible profondeur et de zones marécageuses a augmenté dans le Sahara (Hoeltzmann *et al.*, 1998). Cette bande nord représente alors une source tropicale potentielle de méthane entre le début de l'Holocène et 5000 aBP. Cependant, les reconstructions de l'étendue lacustre à cette époque semblent montrer des sources de CH₄ peu importantes et donc la bande tropicale au-delà de 10°N représenterait un faible impact sur les variations des concentrations de CH₄ atmosphériques au cours de l'Holocène moyen.

La bande équatoriale (+8°N,-5°S) est une zone continentale qui s'approcherait plus de cette possibilité. Des séquences polliniques très importantes dans cette bande, montrent des

lacunes de sédimentation entre ~13000 et 7000 aBP en Afrique de l'Est (cf. table en annexe 5) : Kashiru au Burundi (Bonnefille et Riollet, 1988 ; Bonnefille *et al.*, 1990), au Rwanda avec la séquence de Kamiranzovu et au Burundi avec la séquence de Kuruyange (Jolly *et al.*, 1997). En Ethiopie, Lézine et Bonnefille estiment qu'après 7000 aBP, le signal conjoint de spores et de Podocarpus enregistrés au sein d'une séquence du lac Abiyata, est une preuve de l'augmentation des précipitations et donc d'une remise en eau de ce milieu (Lézine et Bonnefille, 1982). Une phase aride, entre 11500 et 7500 aBP est enregistrée dans les carottes sédimentaires des Monts Balla et Monts Bale (Danka bog), en Ethiopie du sud. Ce sont des sites de haute altitude où l'on observe une importante présence de Chénopodiacées, végétation typique de steppe et une diminution associée des grains de pollen de Cypéracées, typiques des milieux de tourbières (Bonnefille et Hamilton, 1986). Ces sites sont cependant moins sensibles aux variations de précipitations que les sites de basse altitude. L'étude de tels sites en Afrique de l'Est est faible, donc pour pouvoir observer une modification des précipitations, il est nécessaire d'étudier les séquences polliniques enregistrées dans les sites d'Afrique de l'Ouest.

Les lacunes de sédimentation sont repérées dans les petits bassins vers 11000 aBP qui sont remis en eau vers 5400 aBP. Ceci est particulièrement visible au lac Sinnda, Congo du sud (Vincens *et al.*, 1998), au lac Kitina au Congo ouest (Elenga *et al.*, 1996) et Ngamakala (Elenga *et al.*, 1994). Le lac Ossa au Cameroun présente une séquence pollinique où la remise en eau se déroule à partir de 4800 aBP (Reynaud-Farrera, 1996). Nous pouvons alors conclure à la vue de ces comparaisons Afrique Est-Afrique Ouest en zone équatoriale, que les arrêts de sédimentation sont brutaux partout et commencent environ à 13000 aBP tandis que la remise en eau des zones d'étude sont progressives suivant les régions considérées, entre 7500 et 5500 aBP environ.

Cette période de temps 15000-5500 aBP est caractérisée par une opposition d'un point de vue humidité relative de la bande « Sahara » et la bande équatoriale. En particulier, à 6000 aBP, on observe un Sahara vert et en équateur, d'après la fonction de transfert mise au point par Peyron *et al.* (en prép.), on a une bande équatoriale à priori plus sèche qu'aujourd'hui (cf. fig. V.4). Cette fonction de transfert consiste à calibrer par un réseau de neurones, des données polliniques de 657 spectres polliniques actuels sous forme de PFT (type fonctionnel de plantes) et comparer la reconstruction climatique obtenue au climat actuel. Cette fonction de transfert est ensuite appliquée aux données polliniques fossiles (95 spectres) à 6000 aBP.



Peyron 1999; Peyron *et al.*, en préparation

Figure V.4 : Estimations de l'humidité relative en Afrique à 6000 aBP (d'après Peyron *et al.*, en prép.)

Les coefficients de corrélation entre données et modèle permettent de valider ces données par le modèle (0.82 pour l'estimation des précipitations et 0.81 pour l'humidité relative). Ces résultats montrent alors qu'il ne faisait pas plus humide à 6000 aBP dans la zone équatoriale. Cette observation avait déjà été réalisée par Joussaume *et al.* (1999) où une pénétration des précipitations de moussons au nord était simulée et en contrepartie, en zone équatoriale, une baisse des précipitations était modélisée (cf. fig. V.4).

Des simulations plus récentes avec le modèle LMD (Braconnot, com. pers.) où les rétroactions positives de l'océan et de la végétation sur le climat sont intégrés, montrent un meilleur accord entre les simulations climatiques et les reconstructions polliniques obtenues par Peyron *et al.* (en prép.) [cf. fig. V.5].

En conclusion, l'Holocène est une période de temps où le climat était très contrasté selon les latitudes africaines considérées. L'Holocène moyen en particulier montre un Sahara humide vers 6000 aBP, avec des zones marécageuses cependant peu étendues, qui ne peuvent être responsables des variations de CH₄ dans l'atmosphère. La bande équatoriale à la même époque montre des lacs de petits bassins asséchés avec une remise en eau de ces milieux vers 5500 aBP en Afrique de l'Ouest. Les variations de précipitations aux basses latitudes (8°N, -5°S) semblent donc avoir eu un rôle majeur sur les émissions de méthane et se corrélaient avec

les émissions estimées par notre modèle 3 boîtes (cf. fig. V.6) pendant la période 9000-6000 aBP.

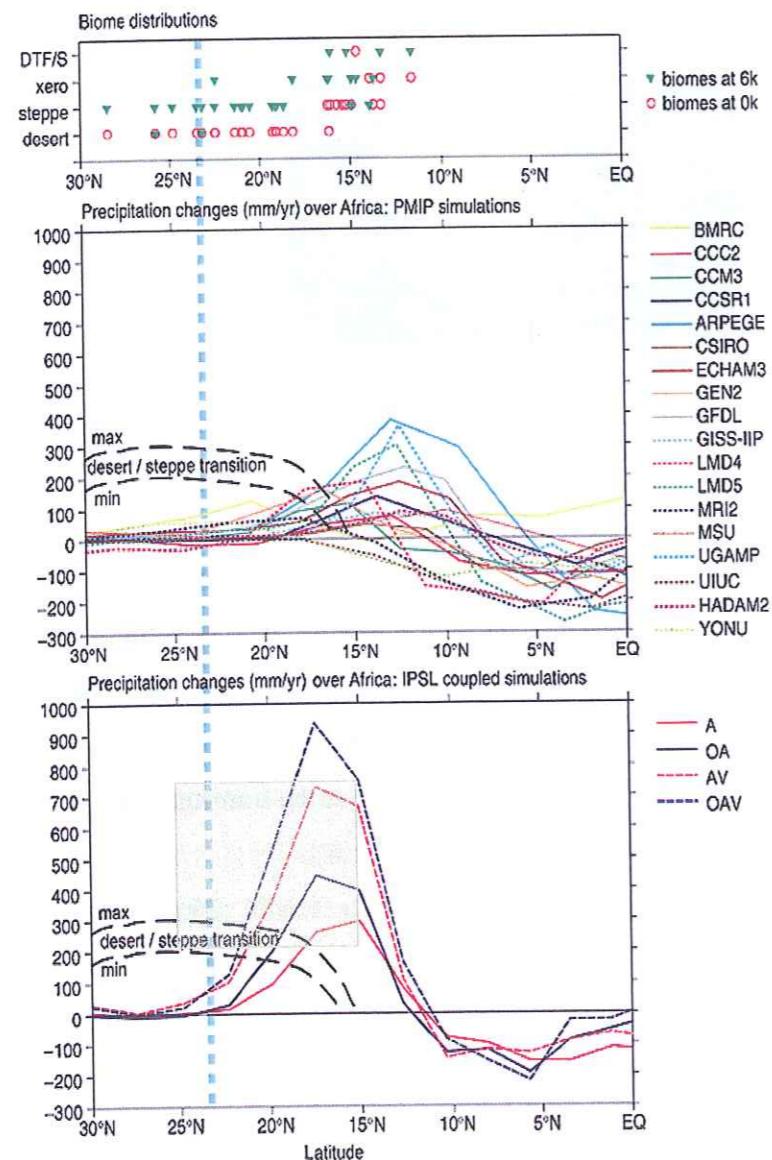


Figure V.5: Simulations des précipitations sur l'Afrique intertropicale par divers modèles de circulation atmosphérique (Joussaume *et al.*, 1999) puis par IPSL et comparaison aux reconstructions par la méthode des PFT (en grisé) par Peyron *et al.* (en prép.).

Ces résultats sont en bon accord avec les données déduites des carottes marines dans l'océan indien nord (Duplessy, 1982, Sirocko *et al.*, 1993) ainsi que dans la mer d'Arabie. An *et al.* (1991) ont montré que la mousson Est Asiatique était plus forte pendant l'Holocène inférieur, en accord avec les reconstructions des précipitations et des variations des niveaux lacustres en Australie (An, 2000 ; Chappell, 1991 ; Harrison, 1993), plus élevés à cette époque. Cette période de fortes précipitations dans l'hémisphère nord a donc permis le développement de larges étendues d'eau douce en Afrique et Amérique du Sud septentrionale tandis qu'en Afrique du Sud, à Madagascar et en Amérique du Sud subtropicale et australe, le climat était plus sec (COHMAP members, 1988 ; Scott, 1989 ; Street-Perrott, 1992), phénomène expliqué par l'influence d'une insolation minimale entre 9 et 6000 aBP sur l'Hémisphère sud. Cependant, ces zones continentales ont une faible influence par rapport aux vastes zones influencées directement ou indirectement par la circulation atmosphérique via les variations de l'insolation de l'Hémisphère nord.

En ce qui concerne les efforts de modélisation, le projet PMIP (Paleoclimat Modeling Intercomparison Project), créé en 1991 a permis de réaliser une synthèse des données qui permettent d'évaluer les résultats de modèles sur le passé pour ensuite tenter d'estimer le climat futur (Joussaume et Taylor, 1995). Le projet s'est focalisé sur deux périodes clés, le Dernier Maximum Glaciaire et l'Holocène moyen à ~ 6000 aBP, où nous avons vu auparavant que le climat était caractérisé par un contraste saisonnier accru dans l'hémisphère nord et un cycle hydrologique amplifié dans les régions tropicales.

Tous les modèles du projet simulent une amplification du cycle saisonnier des températures continentales dans l'Hémisphère nord. La zone de convergence intertropicale est déplacée vers le nord sur les régions océaniques en été et les précipitations sont renforcées sur les continents et diminuées sur l'océan (Braconnot, sous presse). Ces modèles atmosphériques ont cependant des difficultés à reproduire l'humidité nécessaire à la végétation que l'on a reconstruit à cette époque (Biome 6000, Jolly *et al.*, 1998). Texier *et al.*, en 1997 ont couplé un modèle de circulation atmosphérique générale AGCM-LMD avec le modèle de végétation BIOME 1 sur les régions des hautes et moyennes latitudes de l'Hémisphère nord (Texier *et al.*, 1997).

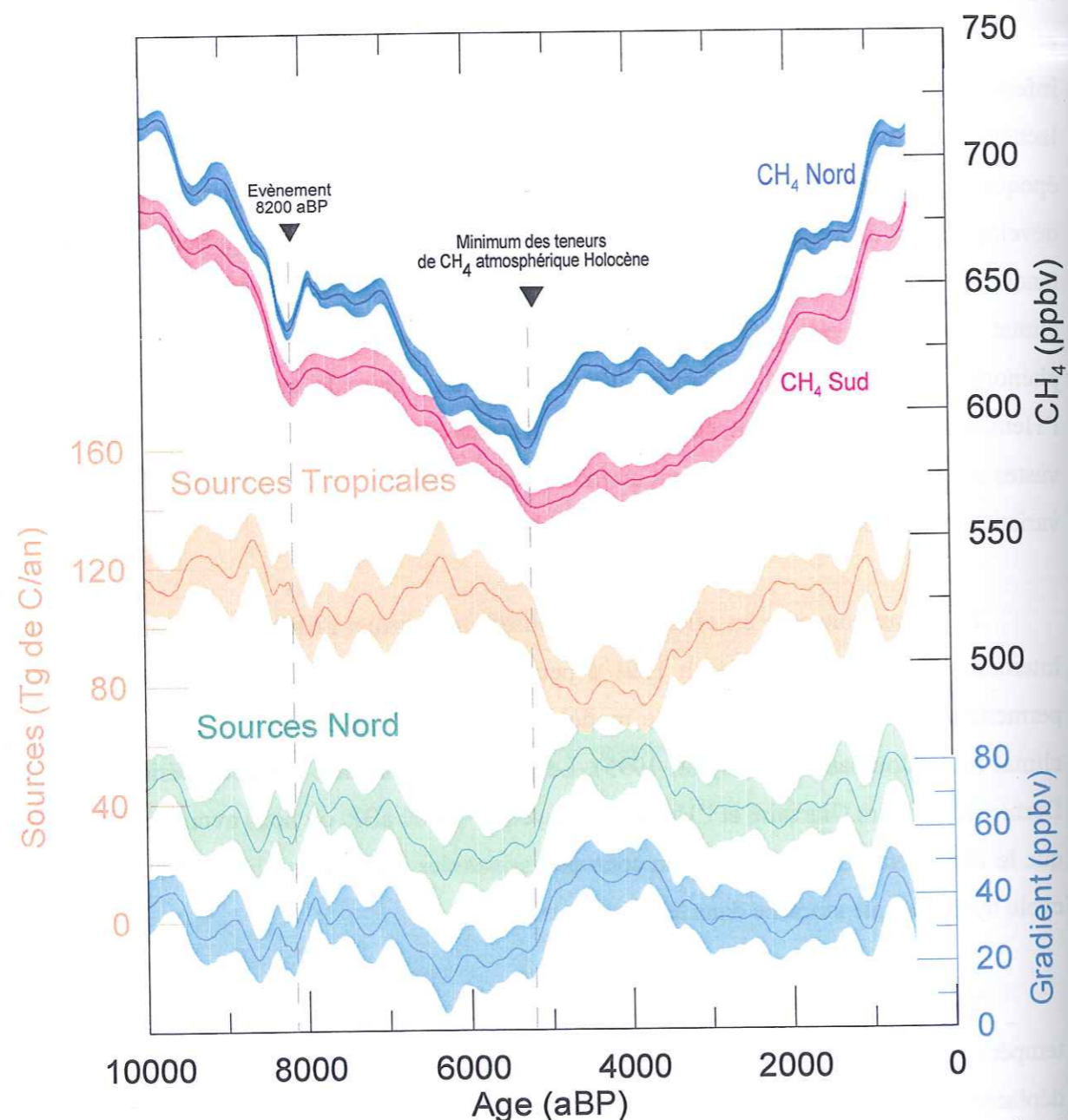


Figure V.6- Evolution du gradient interpolatoire de CH_4 et estimation des sources des basses latitudes et des moyennes-hautes latitudes Nord au cours de l'Holocène à partir des données combinées (profils composites).

Les événements marquant les variations des concentrations de méthane sont identifiés sur les profils : le brusque refroidissement daté à 8200 aBP et le minimum des teneurs en CH_4 dans l'atmosphère daté à 5200 aBP.

Les reconstructions polliniques montrent une végétation forestière très étendue vers le nord il y a 6000 aBP par rapport à aujourd'hui (références dans Texier *et al.*, 1997), qui semblent refléter une augmentation importante des températures estivales et un allongement de la saison de croissance des plantes dans ces hautes latitudes (Prentice *et al.*, 1996). La limite toundra/forêt est même remontée vers le nord dans certaines régions jusqu'à 200 à 300 km (TEMPO members, 1996). Le modèle simule une réduction de la toundra de 20%.

Aux moyennes latitudes, le réchauffement estival s'accompagne de conditions plus sèches et une réduction de l'humidité des sols. Dans les tropiques, l'humidité du sol augmente, la zone de désert diminue de 5% et la limite sud du Sahara vert remonte de $0,5^\circ$ vers le nord (Texier *et al.*, 1997). Lorsque les rétroactions de la végétation sont prises en compte vis-à-vis du forçage orbital, l'extension simulée aux hautes latitudes des forêts, exprime un réchauffement hivernal important en Amérique Nord Ouest, entre $0,5$ à 2°C par rapport à aujourd'hui. Par contre, en Russie, à l'Est de l'Oural et en Sibérie Nord Est, le refroidissement hivernal est accentué mais pas significatif par rapport à sa large variabilité climatique naturelle. Le refroidissement en Mongolie est significatif à la vue des zones herbeuses qui se développent dans les forêts pendant l'hiver simulé (Texier *et al.*, 1997).

La totalité de ces simulations semble apporter une réponse à la question posée au début de ce paragraphe : pourquoi les concentrations de CH_4 atmosphériques diminuent alors que les sources tropicales, sources majeures de méthane, sont fortes ?

Les sources boréales semblent être responsables de la décroissance des teneurs atmosphériques de méthane. Notre modèle 3 boîtes estime une diminution progressive des sources nord associée avec un gradient de CH_4 interpolatoire minimum de 20 ppbv entre 9000 et 6000 aBP. Cette baisse du gradient s'explique par une baisse de 145 ppbv en moyenne des concentrations de CH_4 nord (relatif à une diminution de 100 ppbv en moyenne des concentrations sud).

Les reconstructions de la végétation et les simulations des modèles montrent une variation des types de végétation, notamment des zones de toundra moins étendues et des forêts qui se sont développées plus vers le nord à cette période (Texier *et al.*, 1997 ; Braconnot *et al.*, sous presse).

Les hivers étaient accentués par la position orbitale de la Terre, les modifications saisonnières induisant des types de végétation différents entre été et hiver ont alors changé l'albédo. Les zones de moyennes latitudes étaient alors plus sèches.

Cette observation expliquerait alors la décroissance des sources boréales de méthane et ainsi la diminution des concentrations atmosphériques nord.

Les sources tropicales sont élevées entre 9000 et 6000 aBP d'après nos estimations mais montrent en moyenne une décroissance de leurs émissions qui semblent liée à l'affaiblissement de l'insolation d'été sur l'hémisphère nord (Berger, 1978), et donc à des précipitations de moussons africaines et indiennes moindres par rapport à aujourd'hui, ce qui participerait à la décroissance progressive des teneurs de CH₄ dans l'atmosphère et par là-même des émissions tropicales de CH₄ (cf. fig. V.6).

En conclusion, la décroissance des concentrations de CH₄ pendant l'Holocène inférieur et moyen avec un minimum des teneurs à environ 5500 aBP, serait due à un affaiblissement (en moyenne) très progressif des sources tropicales (~20 Mt sur toute la période considérée) que l'on peut lier à une insolation estivale qui s'amoindrit entre 9000 et 6000 aBP et se traduit par la fin de l'Optimum Holocène en Afrique tropicale en particulier. Ces contributions toutefois importantes des zones inondées tropicales seraient contrebalancées par une faible émission des sources aux moyennes et hautes latitudes nord où les modèles couplant les systèmes atmosphère océan végétation simulent des conditions peu favorables à des émissions de CH₄ (assèchement en Mongolie par exemple, toundra réduite au profit des forêts, Texier *et al.*, 1997 ; Braconnot *et al.*, sous presse).

On peut comparer cette diminution des sources nord pendant l'Holocène inférieur et moyen, avec le budget global de méthane actuel. Aujourd'hui, des mesures directes de concentrations en méthane dans l'atmosphère, montre que le gradient interpolaire diminue depuis plusieurs décennies (Dlugockenky *et al.*, 2001, 2003 ; Etheridge *et al.*, 1998). Les estimations récentes sur les sources de zones humides globales représentent 115 à 237 Mt de CH₄ /an (IPCC, 2001), ce qui est relativement proche de la quantité de CH₄ émise par les sources nord et tropicales issue du modèle 3 boîtes (~ 120 Mt/an) pour l'Holocène moyen.

De plus, en moyenne annuelle, l'abondance atmosphérique de méthane est constante depuis 1999 (Dlugockenky *et al.*, 2003).

L'utilisation d'un modèle de transport atmosphérique 3D combiné avec les observations de la distribution latitudinale du CH₄, montre des émissions aux hautes latitudes nord (nord de 50°N) en baisse de 10 Mt/an au début des années 1990.

Cette stabilisation du CH₄ en phase avec une décroissance des sources nord est sujet à débat mais la comparaison avec nos résultats laisse penser que l'évolution actuelle de CH₄ dans l'atmosphère, est peut-être une évolution naturelle même si les causes invoquées sont une réduction des extractions de gaz naturel dans l'ancien Union Soviétique (plus de 20 Mt/an entre 1991 et 1997 d'après Reshetnikov *et al.*, 2000 et Dedikov *et al.*, 1999).

Les conditions climatiques actuelles ont tendance à réduire les émissions des sources de l'Hémisphère Nord mais il est difficile de dire avec certitude s'il s'agit d'un phénomène de longue durée. Une étude plus approfondie des variations du gradient ciblées sur l'Holocène moyen pourrait permettre de mieux contraindre cette future évolution de part la ressemblance des variations des sources nord, sources les plus importantes de méthane aujourd'hui.

V.1b₃- L'Holocène supérieur

Entre ~ 5200 et 4500 aBP, les teneurs en CH₄ de l'hémisphère nord augmentent de 50 ppbv environ puis sont relativement stables ou en légère progression pendant les 1500 ans suivants (cf. fig. V.6). Le modèle simule une forte diminution de CH₄ par les sources tropicales (~20 Mt/an) alors que la source boréale atteint son maximum Holocène (45 Mt/an) générant un fort gradient interpolaire. Cette observation confirme les résultats précédents (Chappellaz *et al.*, 1997) avec une expansion des zones humides en Russie, Scandinavie et Canada (références dans Chappellaz *et al.*, 1997). La disparition complète des calottes de glace des Laurentides à 6000 aBP a également pu permettre la mise en place de marécages dans ces zones libres. Les données continentales sont aussi en accord avec une diminution de la contribution des sources des basses latitudes car l'assèchement de ces zones était déjà bien avancé alors en Afrique, Inde et Asie (Street-Perrott, 1993 ; Gasse *et al.*, 1996 ; Gasse, 2000 ; An *et al.*, 2000). Chappellaz *et al.* supposent qu'une humidité accrue en Amérique du Sud pourrait avoir contrebalancé cet affaiblissement des sources tropicales.

A partir de ~ 3000 aBP, les teneurs en CH₄ atmosphérique ré-augmentent de nouveau pour atteindre leur plus haut niveau Holocène (~700 ppbv). Cette évolution correspond à un gradient interpolaire plus faible sur cette période. Les sources nord ont diminué mais les sources tropicales se sont étendues et ont produits jusqu'à 40 Mt/an supplémentaires par rapport à l'Holocène moyen. Chappellaz *et al.* (1997) estime une contribution du bassin amazonien, plus humide à partir de 4000 aBP (Ledru, 1993), en relation avec le maximum d'insolation estivale en Hémisphère sud (Seltzer *et al.*, 2000 ; Maslin et Burns, 2000), et une contribution de l'Inde.

Ruddiman et Thomson (2001) ont émis une autre hypothèse déjà suggérée par Chappellaz *et al.* en 1997 et Etheridge *et al.* en 1998. La possibilité de l'impact humain sur l'augmentation moyenne du méthane au cours des 5000 dernières années est certainement à considérer (Ruddiman, 2003). Les auteurs réfutent l'hypothèse d'une forte contribution par le bassin amazonien par le fait que seule, cette zone tropicale ne peut pas avoir été responsable d'une telle augmentation durant les derniers 5000 aBP et avoir contrecarré l'assèchement des régions d'Asie, d'Inde et d'Afrique (Ruddiman et Thomson, 2001). Leur explication se base sur la présence d'élevage et de culture dès 7500 aBP en Asie Sud-Est, avec des processus d'irrigation mis en place entre 6000 et 4000 aBP (cf. références dans Ruddiman et Thomson, 2001), qui aurait donc constitué les premières sources anthropiques de CH₄.

Cependant, compte tenu des faibles populations à ces époques (650 millions en 1700 AD) et du fait que les émissions de CH₄ devaient être proportionnelles à ce chiffre, Ruddiman et Thomson invoquent une culture inefficace et disproportionnée du riz en Asie, avec des zones inondées plus que nécessaires. Mais ces conclusions restent sujettes à caution et de nombreux travaux d'investigation sont à réaliser, notamment des recherches de traces de rizières à cette période. Il sera alors possible d'affirmer ou d'infirmer l'hypothèse anthropique pour expliquer la forte augmentation du CH₄ atmosphérique depuis 5000 aBP environ.

En conclusion à cette partie, l'Holocène est une période durant laquelle le CH₄ a varié de façon significative (entre 100 et 145 ppbv pendant l'Holocène inférieur et moyen par exemple). Ces variations ont été attribuées aux variations des distributions en latitude des sources potentielles de ce gaz. Les sources tropicales sont importantes durant la première moitié Holocène mais ce sont les sources boréales qui modulent l'évolution du gradient

interpolaire que l'on observe entre 8000 et 6000 aBP, à contrario de l'Holocène supérieur où ce sont dans les tropiques que les émissions de CH₄ sont les plus élevées, naturelles ou anthropiques.

L'étude de l'Holocène peut aussi fournir des informations précieuses sur l'évolution actuelle du CH₄ dans l'atmosphère où une stabilité récente du rapport de mélange est attribuée à une baisse des sources nord d'environ 10 Mt/an, observation comparable à nos résultats pendant l'Holocène moyen.

L'ensemble de ces résultats sur le méthane peuvent ainsi nous aider à interpréter l'évolution du CO₂ sur la même période et donc à mieux comprendre le cycle du carbone au cours des 10000 dernières années.

V.2- l'Holocène et le cycle du carbone

La figure V.7 présente les variations de teneurs de CO₂ et CH₄ dans l'atmosphère préalablement discutées en fonction du temps. Nous pouvons observer 3 périodes sur ces courbes où les tendances de ces deux gaz sont caractéristiques :

- une première période où le CO₂ et le CH₄ diminuent conjointement (10000 à 7000 aBP)
- une seconde où le CH₄ diminue tandis que le CO₂ augmente (7000 à 5200 aBP~)
- une dernière période où le CH₄ et CO₂ augmentent conjointement (5200 à 500 aBP).

Deux réservoirs possibles sont mis en jeu pour expliquer les variations des gaz CO₂ et CH₄ : la biosphère terrestre et l'océan pour le CO₂, la biosphère terrestre pour le CH₄.

V.2.a- L'Holocène Inférieur (10000-7000 aBP)

Une modification de la végétation peut-elle avoir comme conséquence une diminution conjointe du dioxyde de carbone et du méthane dans l'atmosphère ?

Au regard de nos résultats sur la glace, nous pouvons observer une décroissance des concentrations de CO₂ et de CH₄ dans l'atmosphère (cf. fig. V.7). Les évidences paléoclimatiques indiquent un développement accentué de la végétation au sein des régions tropicales, qui aurait comme conséquence une diminution du CO₂ dans l'atmosphère. En effet, au cours de l'Holocène inférieur, des reconstructions de paléovégétations montrent une biosphère terrestre en expansion à cette époque, où des conditions humides sont observées en Afrique, Asie et Inde (Gasse, 2000 ; PetitMaire et Guo, 1996).

Ces enregistrements sont en bon accord avec les enregistrements climatiques des carottes de glace antarctiques (Ciais *et al.*, 1992 ; Masson *et al.*, 2000), tropicales du Pérou et du Kilimandjaro (Thompson *et al.*, 1995 ; Thompson *et al.*, 2002) et des hautes latitudes (Canada, Yu *et al.*, 2003). Les enregistrements marins montrent grâce à la reconstruction des paléotempératures par les alkénones, que la première partie de l'Holocène était marquée par un réchauffement des eaux (Bard *et al.*, 1997, Dahl Jensen *et al.*, 1998). En effet, les températures de surface de la mer sont restées constantes entre 11000 et 9000 aBP et ont augmenté d'environ 0,5°C entre 9000 et 6000 aBP. L'effet puits de CO₂ de l'océan (cf. chap.I) semble alors avoir été négligeable sur la baisse des concentrations de CO₂ que nous observons dans nos mesures jusqu'à 7000 aBP.

Donc, le pompage de CO₂ nécessaire au développement des végétaux a donc eu comme conséquence une diminution de ces concentrations dans l'atmosphère. Indermühle *et al.* (1999) estime avec un modèle du cycle du carbone, que 110±47 Gt de carbone aurait été absorbé par la biosphère terrestre entre 11000 et 7000 aBP (Indermühle *et al.*, 1999).

En ce qui concerne le méthane, les résultats du modèle 3 boîtes montre un gradient interhémisphérique relativement faible lié à une diminution des émissions de méthane dans

les moyennes et hautes latitudes en majorité (mais également dans les tropiques), où les forêts se sont développées aux dépens de la toundra (Texier *et al.*, 1997 ; Braconnot *et al.*, sous presse), ce qui aurait entraîné une production de CH₄ amoindrie dans ces régions. Ainsi, un changement du type de végétation dans les latitudes boréales pourrait expliquer une décroissance des teneurs atmosphériques du méthane. De plus, ces régions boréales ont pu joué un rôle de puits de CO₂ atmosphérique pendant l'Holocène inférieur de par l'expansion des forêts. Donc, une modification de la végétation, ici une expansion de la biosphère continentale, semble être responsable de la diminution conjointe des concentrations en CO₂ et CH₄ dans l'atmosphère.

V.2b- L'Holocène moyen (7000-5200 aBP)

L'interprétation en terme de cycle du carbone se complique lorsque l'on observe une diminution du CH₄ qui se poursuit avec le temps et une augmentation concomitante du CO₂ (période 2 : 7000-5500 aBP).

Sur la figure V.7, nous pouvons observer une augmentation des concentrations de CO₂ atmosphérique à partir de 7000 aBP alors que les teneurs de CH₄ continuent de décroître jusqu'à environ 5500 aBP. L'interprétation de la décroissance du méthane atmosphérique au chapitre précédent (cf. §V.1b₃) suggère une décroissance des émissions de CH₄ aux hautes latitudes de l'Hémisphère nord, associée avec de fortes contributions des sources tropicales qui ont tendance à s'affaiblir au cours du temps.

Une réduction de méthane aux latitudes nord pourrait être liée à une diminution de l'activité des tourbières ce qui engendrerait un stockage de CO₂ plus faible au sein de ces tourbières.

Or il a été récemment mis en évidence que la constitution de zones humides aux hautes latitudes Nord entre 8000 et 1000 aBP aurait généré un piégeage de carbone de l'ordre de 400 Gt (Gorham, 1991 ; Roulet, 2000), avec notamment des pics de taux d'accumulation à ~6900 aBP et 5400 aBP enregistrés dans des tourbes de l'Ouest canadien et qui sont associées à des phases chaudes et humides (Yu *et al.*, 2003). Les auteurs corrélaient ces pics avec des phases

« stables » marquant l'augmentation du CO₂ à Dome Taylor et suggèrent que durant la période 8000-4000, période qui englobe l'Holocène moyen, les valeurs de méthane les plus élevées enregistrées dans les carottes de glace du Groenland par rapport à celles d'Antarctique, seraient liées aux tourbières nord qui se développent (Yu *et al.*, 2003).

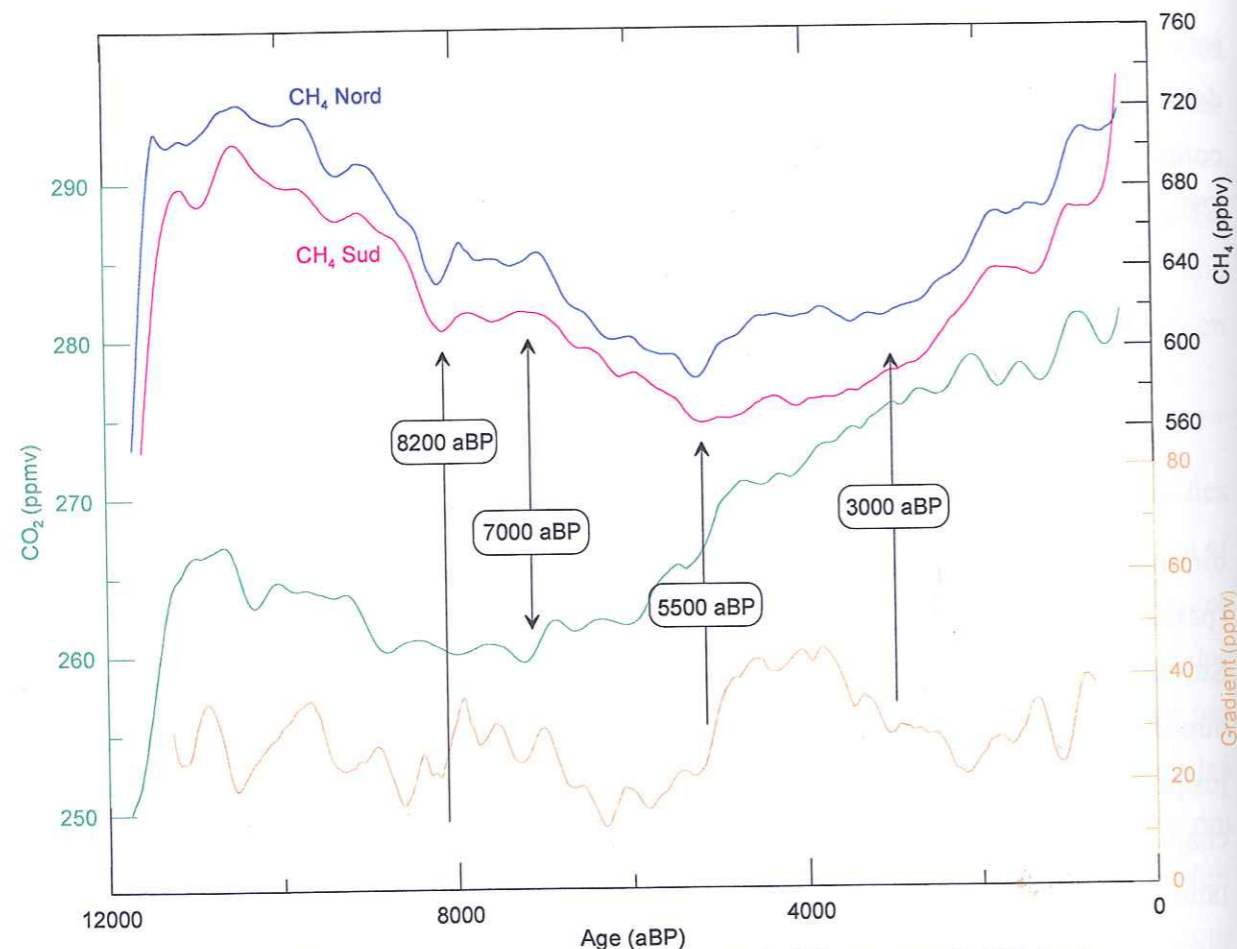


Figure V.7- Comparaison des variations du CO₂ et du CH₄ au cours de l'Holocène

Les courbes présentées ont été lissées tous les 100 ans, et sont marquées par 4 phases importantes où leurs variations sont importantes : à 8200 aBP, 7000 aBP, 5500 aBP et 3000 aBP, évènements temporels discutés dans ce chapitre.

Des reconstructions polliniques et macrofossiles montrent une végétation forestière qui se développe de plus en plus au nord des hautes latitudes il y a 6000 aBP et ne favorisant alors pas le développement de tourbières à cette époque (références dans Texier *et al.* ; 1997). Les simulations de modèles couplés Circulation générale atmosphérique- végétation (LMD-BIOME1) estiment que les chaleurs estivales en hausse, auraient conduit à un allongement de

la période de croissance des végétaux et générant alors une réduction de la toundra d'environ 20-25 % au profit des forêts dans les régions boréales (Scandinavie, Sibérie) [Texier *et al.*, 1997].

Ces dernières évidences semblent plus être en accord avec les estimations des sources nord de méthane que nous obtenons avec notre modèle 3 boîtes, où ces sources diminuent à partir de 7000 aBP et entraînent donc la diminution du CH₄ atmosphérique que nous observons (cf. fig. V.7). Par contre en ce qui concerne le gaz carbonique, les régions des hautes latitudes de l'Hémisphère Nord ont pu jouer un rôle de puits de CO₂ atmosphérique important entre 8000 et 1000 aBP plutôt qu'un rôle de source. Cependant, à 7000 aBP, si ce puits est fort, nous devons faire appel à d'autres sources de CO₂ pour expliquer son augmentation.

Notons qu'à partir de reconstructions macrofossiles, il a été démontré que la Russie Arctique a connu des conditions humides persistantes jusqu'à ~7800 aBP (Harrison *et al.*, 1996 ; Wolfe *et al.*, 2000) et qu'un phénomène de déforestation naturel se produisait déjà en certaines régions (Paus *et al.*, 2003). Ce changement de végétation aurait pu initier l'augmentation du CO₂ à partir de 7000 aBP. Mais pour contrecarrer le piégeage estimé de 400 Gt C et atteindre les estimations d'Indermühle *et al.* (1999) de 195 GtC, il faudrait d'autres biomes (types de végétation) qui pourraient relâcher environ 600 GtC vers l'atmosphère.

Un tel processus pourrait être identifié dans les basses latitudes. En effet, les sources tropicales de CH₄ sont estimées de 120 Mt/an à ~7000 aBP, soit 20 Mt de moins qu'à 8500 aBP (maximum de l'intensité des sources tropicales). Elles sont responsables de la diminution du CH₄ dans l'atmosphère à cette époque. De plus, des reconstructions polliniques et lacustres montrent un refroidissement progressif sous ces latitudes où des conditions sèches se développent à partir de 8000 aBP par endroit. Ces données sont en accord avec le profil du méthane que nous reconstruisons dans les glaces. Ce changement ainsi induit de la végétation pourrait avoir stimulé la source biosphérique de CO₂ et serait en accord avec le rejet biosphérique de 195 Gt C dès 7000 aBP déduit des mesures δ¹³C dans la glace (Indermühle *et al.* ; 1999). Cependant, comme Yu *et al.* (2003) le suggère, les récentes estimations des variations du réservoir terrestre depuis le Dernier Maximum Glaciaire (Adams et Faure, 1998

par exemple) ne vont pas dans le sens d'un rejet biosphérique aussi grand pendant l'Holocène Moyen.

L'océan semble alors avoir joué un rôle de source important suivant deux effets principaux : l'effet de la température et l'effet du cycle du carbone océanique. Indermühle *et al.* associent d'ailleurs dans leur estimation de la source biosphérique un réchauffement des températures des eaux de surface océaniques qui amplifierait la présence de CO₂ dans l'atmosphère ainsi que la possible contribution du cycle du carbone marin via les carbonates (Indermühle *et al.*, 1999). Sur ce point, Brovkin *et al.* (2002) estiment à partir de l'utilisation d'un modèle à complexité intermédiaire (CLIMBER-2) qu'une partie de l'augmentation de CO₂ est liée à la fois à un réchauffement de l'océan et à une diminution de la biomasse terrestre de l'ordre de 90 GtC (Brovkin *et al.* 2002) soit une contribution biosphérique deux fois plus faible que celle proposée par Indermühle *et al.* (1999). Joos *et al.* (soumis) ont récemment effectué de nouvelles simulations du cycle du carbone au cours de l'Holocène, qui produisent des résultats proches de ceux d'Indermühle *et al.* (1999). Les reconstructions des paléotempératures des eaux de surface océaniques tropicales montrent une augmentation de ~0,5°C entre 9000 et 6000 aBP (Bard *et al.*, 1997), valeur que retrouvent Indermühle *et al.* par modélisation inverse. Cette hausse pourrait être responsable d'un dégazage de CO₂ de la source marine il y a 7000 aBP et avoir eu le rôle d'initiateur de l'augmentation du dioxyde de carbone pendant le reste de la période Holocène.

Dans cette idée, Broecker en 2001, discute la diminution de la source biosphérique de 195±40 GtC comme cause essentielle des teneurs élevées dès 7000 aBP et suppose qu'un tel changement dans le stockage de carbone par la biosphère terrestre, ne puisse être dû aux faibles variations du climat au cours de l'Holocène (Broecker *et al.*, 2001). Plus récemment, Broecker et Clark (2003) suggèrent que l'augmentation du CO₂ initiée au cours de l'Holocène est la conséquence possible d'une réponse de l'océan à une croissance de la biosphère pendant la dernière déglaciation (Shackleton, 1977 ; Broecker *et al.*, 2001 ; Broecker et Clark, 2003).

Kaplan *et al.* (2002) rejoignent les conclusions de Broecker et Clark où une modélisation du stockage de carbone terrestre depuis le Dernier Maximum Glaciaire, montre que le puits de carbone biosphérique a continué à augmenter avec un faible rejet par les zones

tropicales après 8000 aBP. Selon les auteurs, l'extraction du CO₂ marin pendant la déglaciation nécessiterait d'être compensée par un dégazage de 100 à 200 GtC de l'océan sur une échelle de temps de 10 à 20000 ans (Kaplan *et al.*, 2002).

En conclusion, nous suggérons à la vue de nos résultats, notamment grâce aux estimations des sources de CH₄ calculées par notre modèle 3 boîtes, qu'une modification de la biosphère a été importante, que ce soit dans les régions tropicales mais également dans les hautes latitudes de l'Hémisphère Nord pendant l'Holocène moyen. Ces estimations sont confortées par les reconstructions paléoclimatiques qui montrent que les changements de végétation qui se sont produits alors, peuvent avoir représenté une source importante de CO₂ et diminué les émissions de CH₄. Cependant, l'effet seul de la source biosphérique ne suffirait pas à contribuer à l'augmentation de CO₂ dans l'atmosphère à partir de 7000 aBP compte tenu des puits de carbone dans certaines régions boréales (Canada). La source océanique est importante et doit être prise en compte. Les estimations de différents modèles impliquent à la fois le rôle de ces deux réservoirs de carbone pour expliquer l'évolution du CO₂ au cours de l'Holocène moyen (Indermühle *et al.*, 1999 ; Joos *et al.*, soumis). Ces auteurs émettent d'autres hypothèses à prendre en compte dans les modèles biosphériques et atmosphériques généraux, notamment l'action humaine qui aurait modifié la biosphère, en particulier en raison des pratiques agricoles, et contribué pour quelques ppmv à l'augmentation du CO₂ que nous observons pendant les derniers 7000 ans.

En ce qui concerne l'effet anthropogénique, Ruddiman (2003) va plus loin et suggère que la croissance des teneurs de CH₄ que nous observons dès 5200 aBP, serait une conséquence de l'activité humaine dans les régions tropicales, régions pour lesquelles le modèle 3 boîtes de CH₄ estime une contribution importante de ces sources de CH₄, mais seulement à partir de 3000 aBP~ (cf. V1b).

V.2c- L'Holocène supérieur (5200- 500 BP)

Au cours de cette période de temps, l'étude des glaces polaires a permis de montrer que les teneurs atmosphériques du CO₂ et du CH₄ augmentent pour atteindre leur valeur pré-industrielle (280 ppmv et 700 ppbv respectivement) vers 500 aBP (cf. fig. V.7).

En ce qui concerne les tourbières de l'Hémisphère Nord, ces dernières se sont développées au cours de cette période (Texier *et al.*, 1997) et ont pu jouer un rôle-source pour le CH₄, mais plutôt un rôle-puits pour le CO₂. Nous estimons à partir de notre modèle 3 boîtes, que les sources nord émettent ainsi 20 Mt/an de CH₄ vers l'atmosphère à partir de 5500 aBP.

En terme de stock de carbone dans les régions boréales actuelles, Friborg *et al.* (2003) estiment une accumulation de CO₂ dans les terres humides de Sibérie, de l'ordre de 305 mg/m²/jour et une émission de méthane correspondante de 75 mg/m²/jour, de mai à juin 1999 (Friborg *et al.*, 2003). La quantité nette de stockage de carbone est de 27 mg C/m²/jour. En été, elle augmente jusqu'à 1891 mg C/m²/jour. Les auteurs calculent également que pour des horizons de temps inférieures à 149 ans, les régions de Sibérie auraient un rôle de sources de CO₂ et de CH₄, et de puits au-delà de 149 ans. Dans nos conditions Holocène, le CO₂ serait piégé dans ces zones nordiques, ce que l'on estime à 400 Gt entre 8 et 1000 aBP. Compte tenu de ces mesures sur la période actuelle, nous pouvons estimer qu'un supplément de 20 Mt de CH₄/an dans les régions boréales sont équilibrées par un stock de 6 Mt de CO₂ par an dans les sols de tourbières alors en formation il y a 5000 aBP.

A ce rythme, il faudrait alors plus de 60000 ans pour piéger les 400 Gt (400000 Mt) de carbone estimés stockés dans les régions des hautes latitudes, ce qui est hors limites de temps en ce qui concerne notre cas d'étude.

A partir de 3500 aBP, les estimations de notre modèle montrent que les sources boréales de CH₄ diminuent (cf. fig. V.7), s'accompagnant d'un gradient interpolaire en baisse et des émissions tropicales qui augmentent. Cependant, comme expliqué plus haut dans ce chapitre pour l'Holocène inférieur, interpréter l'Holocène supérieur est difficile en terme de gradient de CH₄ car les points de calage pris pour réaliser la comparaison entre les deux

forages GRIP et EPICA Dome C, sont trop incertains. Contraindre l'évolution du gaz carbonique à partir du méthane sur cette époque est donc difficile. Nous pouvons supposer que l'affaiblissement des sources nord devait être moindre et qu'il a pu conduire à une augmentation de la source de CO₂ atmosphérique.

En ce qui concerne les basses latitudes, Chappellaz *et al.* (1997) suggèrent que le bassin amazonien et une partie de l'Inde pourraient contribuer à la croissance des sources tropicales et des teneurs de CH₄ dans l'atmosphère. Les tropiques, étant globalement plus secs (Afrique subtropicale, Asie), devaient constituer un puits biosphérique moins efficace de CO₂ et donc contribuer à l'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère.

Comme déjà mentionné, Ruddiman remet en cause les différentes hypothèses concernant les causes des variations du CH₄ et du CO₂ pour cette période (Ruddiman, 2003). Il attribue l'augmentation du CH₄ au cours des derniers 5000 ans au développement de l'agriculture. Selon lui, l'augmentation du CO₂ depuis 7000 aBP est une anomalie par rapport à ses variations au cours des derniers interglaciaires, qui elles, sont fortement corrélées aux variations orbitales. Or ce n'est pas le cas au cours de l'Holocène. Il propose alors que les variations Holocène du CO₂ et du CH₄ ne sont pas liées au forçage naturel des paramètres orbitaux de la Terre mais à la déforestation anthropique. Des cartes des terres cultivées il y a 8000 aBP ont été reconstruites en Eurasie, Asie, Inde et Chine (références dans Ruddiman, 2003). Le développement de la métallurgie entre 6000 et 5500 aBP en Eurasie (Age de Bronze) et l'élevage se sont accompagnés d'une croissance de la population humaine générant une forte déforestation des régions forestières naturelles ; cela aurait entraîné un impact non négligeable sur les paléoenvironnements vers 2000 aBP.

Ces impacts pourraient alors être d'après Ruddiman, responsables de la forte croissance de CO₂ et de CH₄ dans l'atmosphère. Cependant, comme l'indique la modélisation de Joos *et al.* (soumis), l'effet anthropique ne peut vraisemblablement rendre compte que d'une augmentation de quelques ppmv de CO₂.

Autres évidences provenant d'interglaciaires précédents

Hors de la variabilité du CO₂ et du CH₄ mesurés dans l'Holocène, nous disposons de données issues des enregistrements de la glace qui concernent d'autres interglaciaires qui

n'ont bien sûr pas été affectés par l'impact des activités humaines, tel que l'Eemien (il y a 120000 aBP). Il est donc instructif de comparer ces deux interglaciaires dans le but de mieux appréhender la variabilité naturelle caractéristique d'une période comme l'Holocène. Nous avons donc porté sur la figure V.8, la comparaison entre nos variations de CO₂ mesurées sur l'Holocène et celles mesurées sur les 10000 premières années de l'Interglaciaire précédent (il y a 120000 aBP) à Vostok (Petit *et al.*, 1999).

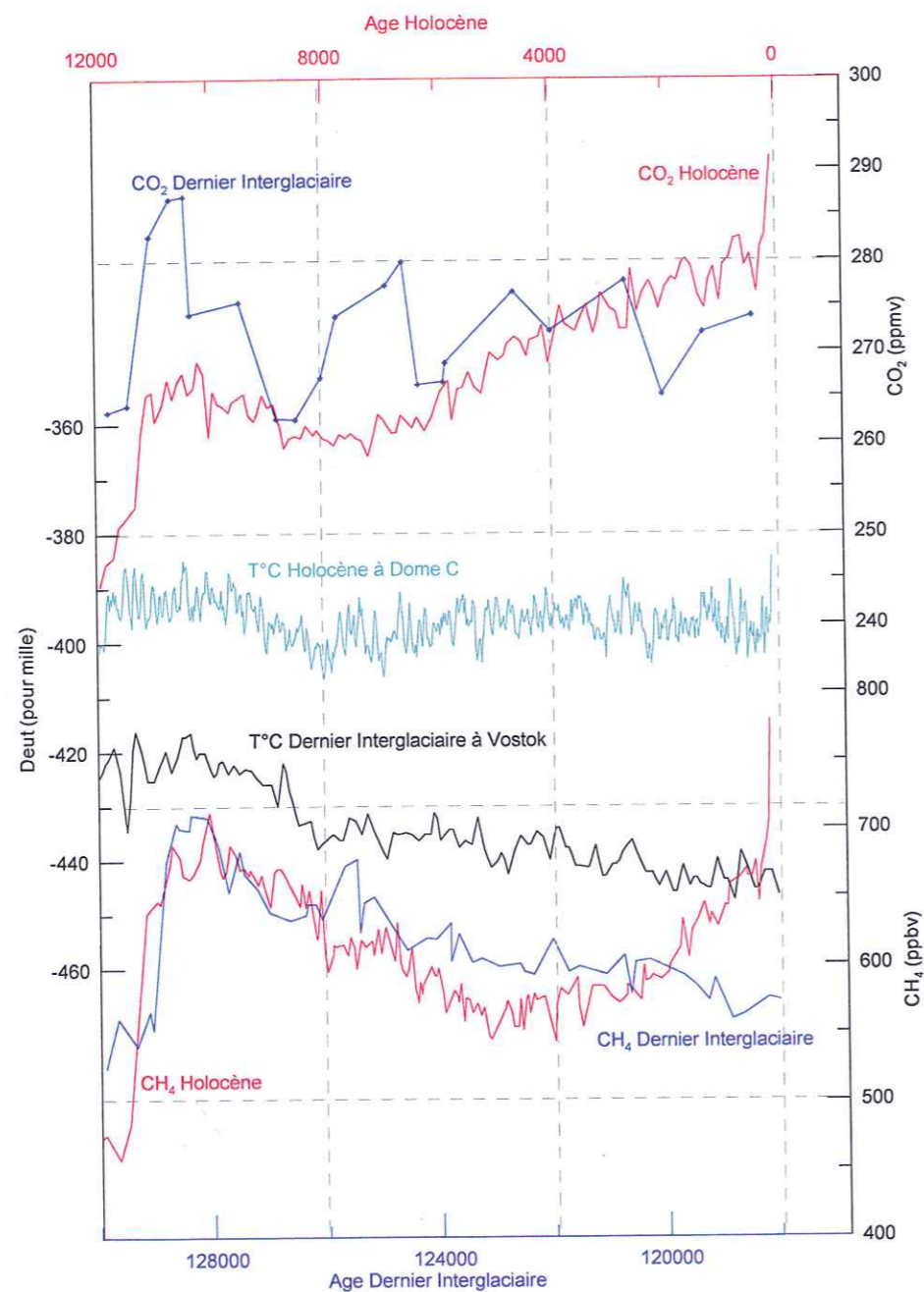


Figure V.8- Comparaison des variations de CO₂ et de CH₄ atmosphérique au cours de l'Holocène (EPICA Dome C) et du dernier interglaciaire (Vostok, 126000 aBP)

La résolution temporelle des deux enregistrements est très différente ainsi que leur variabilité mesurée ce qui rend la comparaison difficile. Par contre, cette figure illustre l'intérêt d'obtenir dans le futur un enregistrement comparable à celui de l'Holocène pour différents interglaciaires du passé.

D'autre part, lorsque l'on compare les variations de CH₄ atmosphérique au cours de l'Holocène et celles pendant le dernier Interglaciaire (cf. fig.V.8), nous pouvons constater que l'évolution du méthane pendant la partie la plus récente de l'Holocène ne suit pas la même tendance que le précédent Interglaciaire. En particulier, l'évolution naturelle du CH₄ à partir de 5200 aBP pourrait avoir été affectée par l'influence anthropogénique, ce qui rejoindrait les hypothèses de Ruddiman décrites plus haut. Mais des estimations plus précises de cet impact en terme de rejet de CH₄ par les activités humaines sont nécessaires pour pouvoir expliquer cette augmentation dès 5200 aBP et sa continuité pendant l'Holocène supérieur.

V.3- Conclusion

L'Holocène est une période de temps où nous observons des variations significatives des gaz traces CO₂ et CH₄ dans l'atmosphère. La réponse de l'océan à une variation de la biomasse continentale suite à la déglaciation, a pu initier les variations observées du CO₂ sur la première moitié de l'Holocène. Ces variations induites au niveau du cycle du carbone, couplées à la variabilité du climat durant l'Holocène, ont vraisemblablement joué un rôle majeur dans le forçage de l'augmentation de 20 ppmv au cours des 7000 dernières années, via le rejet de CO₂ vers l'atmosphère par la biomasse continentale et un réchauffement de l'océan de surface. En ce qui concerne les variations du gradient interpolaire de CH₄, il semble que des sources multiples participent à la production de ce gaz vers l'atmosphère en particulier, dans la zone tropicale. Nous avons pu notamment constater que pour la période 9000-6000 aBP, les conditions climatiques favorables aux émissions de méthane se sont succédées suivant les latitudes en Afrique tropicale : un Sahara vert associé à une bande équatoriale sèche puis à partir de 5500 aBP, une humidification marquée en Afrique de l'Ouest équatoriale en particulier, et un assèchement aux latitudes plus au nord.

L'océan a donc probablement un rôle d'initiateur et la biosphère terrestre, un rôle de régulateur sur le CO₂ pendant l'Holocène. Les variations de méthane permettent de contraindre les effets possibles des réservoirs continentaux de carbone pendant la majeure partie de l'Holocène, mais en ce qui concerne les derniers millénaires, des incertitudes existent et l'impact des activités humaines en expansion à ces époques ne doit pas être négligé.

Conclusions et perspectives

Le réchauffement climatique observé depuis plusieurs décennies, est devenu une problématique environnementale à l'échelle du globe, notamment à la vue des travaux scientifiques sur l'effet de serre, et de l'impact des activités humaines sur ce mécanisme naturel à la surface de la Terre (IPCC, 2001).

Afin d'estimer l'évolution du climat futur sous l'influence anthropique, il est donc nécessaire de comprendre l'impact des augmentations des teneurs des principaux gaz à effet de serre concernés que sont le CO₂ et le CH₄ (après la vapeur d'eau) dans l'atmosphère, en abordant en premier lieu les mécanismes gouvernant leurs variations naturelles, c'est-à-dire hors de l'action humaine.

La période Holocène est la période se prêtant le mieux à cette étude car elle fournit le contexte dans lequel les perturbations anthropiques prennent place. C'est une des motivations essentielles de mon travail de thèse qui a porté sur l'analyse des variations du CO₂ et du CH₄ au cours des 10000 dernières années à partir de l'analyse de l'air emprisonné dans la glace.

Les techniques d'analyse du CO₂ et du CH₄ dans la glace (broyage et fusion-regel respectivement) sont aujourd'hui suffisamment fiables et précises (± 1.2 ppmv et ± 11.6 ppbv en moyenne respectivement) pour que nos résultats soient interprétables en terme de variations atmosphériques. Cette affirmation a été notamment confirmée par les comparaisons effectuées entre nos mesures et celles réalisées dans d'autres laboratoires, en particulier à l'Institut de Physique de Berne (Monnin *et al.*, sous presse ; Flückiger *et al.*, 2002).

Nos analyses sur les glaces de Dome C EPICA et GRIP, ont donc apporté des résultats supplémentaires sur les teneurs en CO₂ et CH₄ dans l'atmosphère au cours de l'Holocène. Nous avons obtenu un nouveau profil de CO₂ Holocène récemment confirmé par Monnin *et*

al. (sous presse) grâce à l'étude du forage EPICA. Ce profil rejoint les précédents résultats obtenus sur d'autres sites antarctiques : les teneurs de CO₂ ont augmenté d'environ 20 ppmv à partir de 7000 aBP et atteignent leurs valeurs pré-industrielles de 280 ppmv. En ce qui concerne le méthane, nous avons obtenu une meilleure résolution temporelle des profils sur les carottes de glace GRIP et EPICA Dome C comparativement aux études précédentes (Chappellaz *et al.*, 1997 ; Flückiger *et al.*, 2002). Les concentrations de CH₄ pendant l'Holocène ont évolué de manière significative : une décroissance entre 10000 et 5200 aBP d'environ 160 ppbv puis une croissance de même amplitude entre 5200 et 500 aBP (valeur pré-industrielle de 700 ppbv). Ce travail de thèse confirme et précise donc les études antérieures, en particulier, il permet de reconstruire les variations du gradient interpolaire de méthane sur un profil continu. Cependant, au cours de l'Holocène, le méthane présente de nombreuses variations rapides difficilement interprétables en terme de gradient, notamment vers 8200 aBP et la fin de l'Holocène. Nous avons démontré également que la chronologie de GRIP semble être la plus adéquate (car considérée comme une échelle de temps absolue) pour l'étude des gaz CH₄ et CO₂ vis-à-vis de la chronologie de Dome C, et nous avons ainsi obtenu un profil Holocène de ces deux gaz à effet de serre sur une chronologie unique.

Afin d'interpréter ces profils et par là-même, comprendre le cycle du carbone au cours de l'Holocène, nous avons utilisé un modèle atmosphérique du CH₄ à trois boîtes. Nous avons pu ainsi interpréter les variations du gradient interpolaire de CH₄ d'après les estimations des sources de ce gaz, responsables des teneurs atmosphériques mesurées dans les glaces. Des comparaisons entre les sources résultantes du modèle 3 boîtes et des paléodonnées provenant d'enregistrements continentaux et marins, ont indiqué d'une part que les sources tropicales sont importantes entre 10000 et 5200 aBP, et que d'autre part, ce sont les sources boréales qui semblent moduler les variations de méthane atmosphérique, en l'occurrence sa décroissance sur cette période. L'Holocène supérieur (5200-500 aBP) est caractérisé par une contribution forte des sources boréales jusqu'à 4000 aBP, date à partir de laquelle les sources tropicales « prennent le relais » et émettent du CH₄ en quantité significative pour générer l'augmentation de ses teneurs sur le reste de l'Holocène. L'impact des activités humaines à cette époque ne doit pas être négligé. Une comparaison des variations holocènes de CH₄ avec celles du précédent interglaciaire (120000 aBP), a montré que l'évolution du CH₄ des 10000 dernières années ne suit pas la tendance naturelle d'un interglaciaire, mais pourrait avoir été influencée par le développement des activités anthropiques.

Enfin, l'information apportée par la comparaison des profils de CO₂ et de CH₄ a permis de mieux comprendre les mécanismes régissant le cycle du carbone et de mettre en exergue le rôle de chacun des réservoirs participant à ce cycle. En effet, les variations de CO₂ pendant l'Holocène semblent avoir été initiées par l'océan et les émissions de la biomasse continentale, réservoir que nous avons pu contraindre par les estimations des sources de CH₄ aux basses et hautes latitudes de l'Hémisphère Nord.

➤ Malgré l'effort pour obtenir des profils temporels de concentration des gaz à effet de serre à plus fine résolution, et ceci sur une même échelle de temps, il apparaît nécessaire de réduire les incertitudes liées au calage des différentes chronologies des carottes de glace étudiées. L'échelle de temps que nous avons utilisée, est basée sur un calage des profils de CH₄ uniquement. Par conséquent, un calage supplémentaire grâce à des marqueurs temporels tels que les enregistrements de ¹⁰Be (couramment utilisés pour dater les forages) et les éruptions volcaniques aideront à affiner l'étude de ces variations temporelles et en particulier, l'évolution du gradient interpolaire du méthane.

Afin de réduire également les incertitudes sur les valeurs mesurées, la technique d'analyse employée dans cette étude doit être perfectionnée. En particulier, la précision de nos valeurs sur le gaz carbonique, devrait pouvoir être améliorée par la mise en place de pièges à vapeur d'eau, facteur responsable en majorité de la dispersion des résultats. Comme proposé au chapitre III, la méthode idéale pour parer aux inconvénients des deux techniques développées au LGGE, serait de mettre au point une mesure optique non destructive des bulles de gaz qui éviterait ainsi toute interaction avec la matrice glace. Ce type de méthode reste à développer tout en tenant compte de la faible quantité d'air contenu dans la glace.

La comparaison des teneurs atmosphériques en CO₂ et CH₄ au cours de l'Holocène et du précédent interglaciaire a montré la nécessité d'obtenir une meilleure résolution temporelle sur cette dernière période, en particulier le profil de CO₂ ne nous permet pas d'estimer avec précision si les variations holocènes de ce gaz sont naturelles ou partiellement influencées par les activités humaines. L'acquisition de nouveaux points de mesures sur le précédent interglaciaire sera alors un moyen d'identifier ces différentes caractéristiques.

➤ Le modèle 3 boîtes de CH₄ atmosphérique utilisé pour interpréter les variations du gradient interpolaire, est basé sur plusieurs hypothèses : le puits majeur de ce gaz, les radicaux

OH, est supposé 20% plus élevé durant l'Holocène qu'actuellement, et ce puits était homogène sur l'ensemble de la période. Etant donné la possible variation de ce puits non considéré par les modèles de transport-chimie atmosphérique (Martinerie *et al.*, 1995 ; Crutzen *et al.*, 1993), il apparaît utile d'obtenir des mesures du gaz CO dans les glaces polaires afin de mieux contraindre ces outils numériques. La reconstitution de ses variations permettra d'apporter une contrainte supplémentaire sur les fluctuations du radical hydroxyle dans l'atmosphère pour lequel le gaz CO joue un rôle de puits.

Des points de mesure de méthane provenant d'enregistrements des glaciers tropicaux permettront également de mieux contraindre les variations de ce gaz, en particulier celles du gradient interpolaire qui dans notre étude, est interprété suivant les données des boîtes hautes latitudes. De plus, la boîte tropicale du modèle de CH₄ devrait être découpée en deux boîtes tropicales : une boîte équatoriale et une boîte comprenant les latitudes supérieures à 10°N. Un travail au niveau des données continentales sur cette zone tropicale et en particulier sur l'étendue des zones marécageuses serait un moyen d'estimer les paléoémissions de CH₄ en Afrique puis en Amérique du sud, continents majeurs de la boîte tropicale.

➤ Les échanges de carbone entre les principaux réservoirs terrestres (atmosphère, océan et biosphère) nécessitent encore d'être déterminés avec plus de précision. Des mesures du rapport isotopique $\delta^{13}\text{CO}_2$ réalisées sur les derniers 1000 ans (Francey *et al.*, 1999) ont montré l'intérêt d'obtenir des mesures en nombre conséquent de ce paramètre pour affiner l'interprétation des profils CO₂ mesurés dans les glaces pour la période Holocène.

La précision et la compréhension des flux de carbone mis en évidence dans le passé aideront à prévoir les futurs échanges liés à l'activité anthropique et à appréhender les conséquences sur le réchauffement climatique de la planète, notamment grâce aux modèles climatiques couplant les systèmes atmosphère-océan et biosphère.

Références bibliographiques

- Aballain, O. (2002). "Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane atmosphérique, à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire." Thèse de 3e cycle- Université de Grenoble I.
- Adams, J. M., Faure, H. (1998). "A new estimate of changing carbon storage on the land since the last glacial maximum, based on global land ecosystem reconstructions." Global and Planetary Change **16/17**: 3-24.
- Alley, R. B. (1987). "Firn densification by grain boundary sliding: a first model." Journal de Physique **48(C1)**: 249-256.
- Alley, R. B., Meese, D.A., Shuman, C.A., Gow, A.J., Taylor, K.C., Grootes, P.M., White, J.W.C., Ram, M., Waddington, E.D., Mayewski, P.A., Zielinski, G.A. (1993). "Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event." Nature **362**: 527-529.
- An, Z. S., Wu, X.H., Wang, P.X., Wang, S.M., Dong, G.R., Sun, X.J., Zhang, D.E., Lu, Y.Z., Zheng, S.H., Zhao, S.L. (1991). "Paleomonsoon of China over the last 130000 years." Science in China **34(B)**: 1007-1024.
- An, Z. (2000). "The history and variability of the East Asian paleomonsoon climate." Quaternary Science Reviews **19**: 171-187.
- Andersen, K. K., Armengaud, A., Genthon, C. (1998). "Atmospheric dust under glacial and interglacial conditions." Geophysical Research Letters **25**: 2281-2284.

Andrée, M., Beer, J., Loetscher, H.P., Moor, E. et Oeschger, H. (1986). "Dating polar ice by ^{14}C accelerator mass spectrometry." Radiocarbon **28**(2A): 417-423.

Anklin, M., Barnola, J.-M., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D. (1995). "Processes affecting the CO_2 concentrations measured in Greenland ice." Tellus **47**(B): 461-470.

Anklin, M., Schwander, J., Stauffer, B., Tschumi, J., Fuchs, A., Barnola, J.-M., Raynaud, D. (1997). " CO_2 record between 40 and 8 kyr BP from the Greenland Ice Core Project ice core." Journal of Geophysical Research **102**(C12): 26539-26545.

Arnaud, L. (1997). "Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux." Thèse de Doctorat - Grenoble I.

Bard, E., Rostek, F., Sonzogni, C. (1997). "Interhemispheric synchrony of the Last Deglaciation inferred from alkenone paleothermometry." Nature **385**: 707-710.

Barnola, J.-M., Raynaud, D., Neftel, A., Oeschger, H. (1983). "Comparison of CO_2 measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice." Nature **302**: 401-413.

Barnola, J.-M. (1984). "Etude des variations passées du CO_2 atmosphérique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace." Thèse de 3e cycle: Université Scientifique Technique et Médicale de Grenoble, 140 pp.

Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S. and Lorius, C. (1987). "Vostok ice core provides 160,000 year record of atmospheric CO_2 ." Nature **329**: 408-414.

Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S. (1991). " CO_2 -climate relationship as deduced from the Vostok ice core : a reexamination based on new measurements and a reevaluation of the air dating." Tellus **43**(B): 83-90.

Barnola, J.-M., Anklin, M., Porcheron, J., Raynaud, D., Schwander, J., Stauffer, B. (1995). " CO_2 evolution during the last millenium as recorded by Antarctic and Greenland ice." Tellus **47**(B): 264-272.

Basile, I. (1997). "Origine des aérosols volcaniques et continentaux de la carotte de glace de Vostok (Antarctique)." Thèse de Doctorat - Grenoble I.

Bender, M. L., Sowers, T., Barnola, J.-M., Chappellaz, J. (1994). "Changes in the O_2/N_2 ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firm at Vostok Station, Antarctica." Geophysical Research Letters **21**: 189-192.

Benson, C. S. (1962). "Stratigraphic studies in the snow and firm of the Greenland ice sheet." SIPRE Research Report 70.

Berger, A. L. (1978). "Long-term variations of daily insolation and Quaternary climatic changes." Journal of Atmospheric Science **35**: 2362-2367.

Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Barnola, J.-M., Despert, T., Stauffer, B., Raynaud, D. (1993). "Atmospheric methane record from a Greenland ice core over the last 1000 years." Geophysical Research Letters **20**: 2219-2222.

Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D. (1995). "Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene epoch." Nature **374**: 46-49.

Blunier, T., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T., Dällenbach, A., Indermühle, A., Tschumi, J., Chappellaz, J., Raynaud, D., Barnola, J.-M. (1997). "Timing of the Antarctic Cold Reversal and the atmospheric CO_2 increase with respect to the Younger Dryas event." Geophysical Research Letters **24**: 2683-2686.

Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Johnsen, S.J. (1998). "Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period." *Nature* **394**(6695): 739-743.

Bonnefille, R. and Hamilton, A. (1986). "Quaternary and Late Tertiary history of Ethiopian vegetation". *Acta Universitatis Upsaliensis Symb. Bot. Ups.* **26** : 48-63.

Bonnefille, R. and Rioulet G. (1988). "The Kashiru pollen sequence (Burundi). Palaeoclimatic implications for the last 40,000 yr B.P. in Tropical Africa". *Quaternary Research*. **30** : 19-35.

Bonnefille, R., Roeland, J.C. and Guiot, J. (1990). "Temperature and rainfall estimates for the past 40 000 years in equatorial Africa". *Nature*. **346** : 347-349.

Braconnot, P. (sous presse). "Modéliser le dernier maximum glaciaire et l'Holocène moyen." *Compte rendu Géosciences*.

Brand, W. A. (1996). "High Precision Isotope Ratio Monitoring Techniques in Mass Spectrometry." *Journal of Mass Spectrometry* **31**: 225-235.

Brasseur, G. P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S. (1993). "Atmospheric chemistry and global change." *Oxford University Press Oxford and New York*: 654 pp.

Broecker, W. S., Takahashi, T. (1977). "Neutralization of fossil fuel CO₂ by marine calcium carbonate." *The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans* edited by N.R. Andersen and A. Malahoff: 213-248.

Broecker, W. S. (1982). "Glacial to interglacial changes in the ocean chemistry." *Prog. Oceanogr.* **11**: 151-197.

Broecker, W. S., Lynch-Stieglitz, J., Clark, E., Hajdas, I., Bonani, G. (2001). "What caused

the atmosphere's CO₂ content to rise during the 8000 years ?" *geochem. Geophys. Geosyst.* **2**: doi : 10.1029/2001GC00177.

Broecker, W. S., Clark, E. (2003). "Holocene atmospheric CO₂ increase as viewed from the seafloor." *Global Biogeochemical Cycles* **17**(2): 1052.

Brook, E. J., Sowers, T., Orchado, J. (1996). "Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110000 years." *Science* **273**: 1087-1091.

Brook, E. J., Severinghaus, J., Harder, S., Bender, M. (1999). "Atmospheric methane and millennial-scale climate change." *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Timescales, Geophys. Monogr. Ser.*, edited by P. U. Clark, R.S. Webb and L. Keigwin **112**: 165-176.

Brook, E. J., Harder, S., Severinghaus, J., Steig, E., Sucher, C.M. (2000). "On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period." *Global Biogeochemical Cycles* **14**(2): 559-572.

Brovkin, V., Bendtsen, J., Claussen, M., Ganopolski, A., Kubatzki, C., Petoukhov, V., Andreev, A. (2002). "Carbon cycle, Vegetation and Climate dynamics in the Holocene : Experiments with the CLIMBER-2 Model." *Global Biogeochemical Cycles* **16**.

Caillon, N., Severinghaus, J.P., Jouzel, J., Barnola, J.M., Kang, J., Lipenkov, V.Y. (2003). "Timing of atmospheric CO₂ and Antarctic temperature changes across termination III". *Science* **299** : 1728-1731

Chalié, F. (1995). "Paléoclimats du bassin Tanganyika Sud au cours des 25 derniers mille ans: reconstitution quantitative par le traitement de données polliniques." *Compte rendu Académie des Sciences Paris, série 2* **320**(3): 205-208.

Chappell, J. (1991). "Late Quaternary environmental changes in eastern and central Australia, and their climatic interpretation." *Quaternary Science Reviews* **10**: 377-390.

Chappellaz, J., Barnola, J.M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., Lorius, C. (1990). "Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years." *Nature* **345**: 127-131.

Chappellaz, J. (1990). "Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace antarctique." *Thèse de 3e cycle- Université de Grenoble I*.

Chappellaz, J., Fung, I.Y., Thompson, A.M. (1993). "The atmospheric CH₄ increase since the Last Glacial Maximum." *Tellus* **45(B)**: 228-241.

Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.M., Schwander, J., Raynaud, D., Stauffer, B. (1997). "Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene." *Journal of Geophysical Research* **102**: 15.987-15.997.

Ciais, P., Petit, J.-R., Lorius, C., Barkov, N.I., Lipenkov, V.Y., Nicolaiev, V. (1992). "Evidence for an early Holocene climatic optimum in the Antarctic deep ice core record." *Climate Dynamics* **6**: 169-177.

Ciais, P., Jouzel, J., Petit, J.R., Lipenkov, V., White, J.W.C. (1994) "Holocene temperature variations inferred from six Antarctic ice cores" *Annals of Glaciology* **20**: 427-436

Ciais, P., Denning, A.S., Tans, P.P., Berry, J.A., Randall, D.A., Collatz, G.J., Sellers, P.J., White, J.W.C., Trolier, M., Meijer, H.A.J., Francey, R.J., Monfray, P. (1997). "A three-dimensional synthesis study of $\delta^{18}\text{O}$ in atmospheric CO₂.1.Surface fluxes." *Journal of Geophysical Research* **102**: 5857-5872.

Cicerone, R. J., Oremland, R.S. (1988). "Biogeochemical aspects of atmospheric methane." *Global Biogeochemical Cycles* **2(4)**: 299-327.

Clemens, S., Prell, W.L., Murray, D., Shimield, G., Weedon, G. (1991). "Forcing mechanisms of the Indian Ocean monsoon." *Nature* **353**: 720-725.

COHMAP, M. (1988). "Climatic changes of the last 18000 years : observations and model simulations." *Science* **241**: 1043-1052.

Colbeck, S. C. (1989). "Air movement in snow due to wind pumping." *Journal of Glaciology* **35(120)**: 209-213.

Conway, T. J., Tans, P.P., Waterman, L.S., Thoning, K.W., Kitzis, D.R., Masarie, K.A., Zhang, N. (1994). "Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network." *Journal of Geophysical Research* **99(D11)**.

Craig, H., Chou, C.C. (1982). "Methane: the record in polar ice cores." *Geophysical Research Letters* **9(11)**: 1221-1224.

Craig, H., Horibe, Y., Sowers, T. (1988). "Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps." *Science* **242**: 1675-1678.

Crutzen, P.J., Brühl, C. (1993). "A model study of a atmospheric temperatures and the concentrations of ozone, hydroxyl, and some other photochemically active gases during the glacial , the pre-industrial Holocene and the present" *Geophysical Research Letters* **20 (11)**: 1047-1050

Crutzen, P.J. (1995). "On the role of CH₄ in atmospheric chemistry : sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources". *Ambio* **24** : 52-55

Dahl-Jensen, D., Mosegaard, K., Gundestrup, N., Clow, G.D., Johnsen, S.I., Hansen, A.W., Balling, N. (1998). "Past temperatures directly from the Greenland ice sheet." *Science* **282**: 268-271.

Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdottir, A.E., Jouzel, J., Bond, G. (1993). "Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice core record." *Nature* **364**:

218-220.

Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., Raynaud, D. (2000). "Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene." *Geophysical Research Letters* **27**(7): 1005-1008.

Dedikov, J. V., Akopova, G.S., Gladkaja, N.G., Piotrovskij, A.S., Markellov, V.A., Salichov, S.S., Kaesler, H., Ramm, A., von Blumencron, A.M., Lelieveld, J. (1999). "Estimating methane releases from natural gas production and transmission in Russia." *Atmospheric Environments* **3**(20): 3291-3299.

Delmas, R. J., Ascencio, J.M., Legrand, M. (1980). "Polar ice evidence that atmospheric CO₂ 20000 aBP was 50% of the present." *Nature* **284**: 155-157.

Delmas, R. J. (1993). "A natural artefact in Greenland ice-core CO₂ measurements." *Tellus* **45**(B): 391-396.

Delmonte, B., Petit, J.-R., Maggi, V. (2002). "LGM-Holocene changes and Holocene millennial-scale oscillations in dust revealed by EPICA-Dome C ice core (Antarctica)." *Annals of Glaciology* **35**: 306-312.

Dlugokencky, E. J., Steele, L.P., Lang, P.M., Masarie, K.A. (1994). "The growth rate and distribution of atmospheric methane." *Journal of Geophysical Research* **99**: 17021-17043.

Dlugokencky, E. J., Walter, B.P., Masarie, K.A., Lang, P.M., Kasischke, E.S. (2001). "Measurements of an anomalous global methane increase during 1998." *Geophysical Research Letters* **28**: 499-502.

Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Bruhwiler, K.A., Masarie, K.A., Lang, P.M., Miller, J.B., Tans, P.P. (2003). "Atmospheric methane levels off : temporary pause or a new steady state ?" *Geophysical Research Letters* **30**(19): 5.1-5.4.

Duplessy, J.-C. (1982). "Glacial to interglacial contrasts in the Northern Indian Ocean." *Nature* **295**: 494-498.

Elenga, H., Schwartz, D. and Vincens, A. (1994). "Pollen evidence of late Quaternary vegetation and inferred climate changes in Congo". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **109**: 345-356.

Elenga, H., Schwartz, D., Vincens, A., Bertaux, J., de Namur, C., Martin, L., Wirmann, D., Servant, M. (1996). "Diagramme pollinique holocène du lac Kitina (Congo) : mise en évidence de changements paléobotaniques et paléoclimatiques dans le massif forestier du Mayombe". *C.R. Acad. Sci. Paris*. **323** (II) : 403-410

Etheridge, D. M., Pearman, G.I., Silva, F. (1988). "Atmospheric trace-gas variations as revealed by air trapped in an ice core from Law Dome, Antarctica." *Annals of Glaciology* **10**: 28-33.

Etheridge, D. M., Pearman, G.I., Fraser, P.J. (1992). "Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation rate Antarctic ice core." *Tellus* **44**(B): 282-294.

Etheridge, D. M., Steele, L.P., Langenfelds, R.L., Francey, R.J., Barnola, J.-M., Morgan, V.I. (1996). "Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn." *Journal of Geophysical Research* **101**: 4115-4128.

Etheridge, D. M., Steele, L.P., Francey, R.J., Langenfelds, R.L. (1998). "Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: evidence of anthropogenic emissions and climatic variability." *Journal of Geophysical Research* **103**(D13): 15979-15993.

Farquhar, G. D., Lloyd, J., Taylor, J.A., Flanagan, L.B. (1993). "Vegetation effects on the isotope composition of oxygen in atmospheric CO₂." *Nature* **363**: 439-443.

Farrera, I., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Ramstein, G., Guiot, J., Bartlein, P.J., Bonnefille, R., Bush, M., Cramer, W., von Grafenstein, U., Holmgren, K., Hooghiemstra, H., Hope, G., Jolly, D., Lauritzen, S.-E., Ono, Y., Pinot, S., Stute, M., Yu, G. (1999). "Tropical climates at the last glacial maximum: a new synthesis of terrestrial palaeoclimatic data. I. Vegetation, lake-levels and geochemistry." *Climate Dynamics* **15**: 823-856.

Ferretti, D. F., Lowe, D.C., Martin, R.J., Brailsford, G.W. (2000). "A new gas chromatograph-isotope ratio mass spectrometry technique for high-precision, N₂O-free analysis of d¹³C and d¹⁸O in atmospheric CO₂ from small air samples." *Journal of Geophysical Research* **105**.

Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastroianni, D., Deck, B. (1999). "Ice core records of atmospheric CO₂ around the Last Three Glacial Terminations." *Science* **283**: 1712-1714.

Flückiger, J., Dällenbach, T., Blunier, T., Stauffer, B., Stocker, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M. (1999). "Variations in atmospheric N₂O concentration during abrupt climatic changes." *Science* **285**: 227-230.

Flückiger, J., Monnin, E., Stauffer, B., Schwander, J., Stocker, T., Chappellaz, J., Raynaud, D., Barnola, J.-M. (2002). "High resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂." *Global Biogeochemical Cycles* **16**.

Fourier, J. B. (1827). "Mémoire de l'Académie Royale de Sciences de l'Institut de France." **Tome VII**.

Francey, R. J., Allison, C.E., Etheridge, D.M., Trudinger, C.M., Enting, I.G., Leuenberger, M., Langenfelds, R.L., Michel, E., Steele, L.P. (1999). "A 1000-year high precision record of δ¹³C in atmospheric CO₂." *Tellus* **51(B)**: 170-193.

Friborg, T., Soegaard, H., Christensen, T.R., Lloyd, C.R., Panikov, N.S. (2003). "Siberian wetlands : where a sink is a source." *Geophysical Research Letters* **30(21)**: 2129.

Friedli, H., Löttscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U., Stauffer, B. (1986). "Ice core record of the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric CO₂ in the past two centuries." *Nature* **324**: 237-238.

Fuchs, A., Schwander, J., Stauffer, B. (1993). "A new ice mill allows precise concentration determination of methane and most probably also other trace gases in the bubble air of very small ice samples." *Journal of Glaciology* **39**: 199-203.

Fung, I., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L.P., Fraser, P.J. (1991). "Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle." *Journal of Geophysical Research* **96**: 13033-13065.

Gasse, F., Fontes, J.C., Van Campo, E., Wei, K. (1996). "Holocene environmental changes in Bangong CO Basin (Western Tibet). Part 4 : discussion and conclusions." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **120**: 79-92.

Gasse, F. (2000). "Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum." *Quaternary Science Reviews* **19**: 189-211.

Gonfiantini, R. (1978). "Standards for stable isotope measurements in natural compounds" *Nature* **271**: 534-536

Gorham, E. (1991). "Northern Peatlands : role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming." *Ecological Applications* **1**: 182-195.

Gow, A. J., Ueda, H.T., Garfield, D.E. (1968). "Antarctic ice sheet: Preliminary results of first core hole to bedrock." *Science* **161**: 1011-1013.

Gow, A. J. (1971). "Relaxation of ice in deep drill cores from Antarctica." *Journal of Geophysical Research* **76(2533-2541)**.

Gow, A. J. (1975). "Time-temperature dependence of sintering in perennial isothermal snowpacks." *IAHS* **114**: 25-41.

Güllük, T., Slemr, F., Stauffer, B. (1998). "Simultaneous measurements of CO₂, CH₄ and N₂O in air extracted by sublimation from Antarctica ice cores : confirmation of the data obtained using other extraction techniques." Journal of Geophysical Research **103**(D13): 15971-15978.

Haan, D. (1996). "Teneurs en monoxyde de carbone de l'air contenu dans la glace de l'Antarctique et du Groenland." Thèse de 3e cycle(Université Joseph Fourier-Grenoble I): 242.

Hammer, C. U., Clausen, B., Langway, C.C. (1997). "50000 years of recorded global volcanism." Climatic Change **35**: 1-15.

Harrison, S. P. (1993). "Late Quaternary lake level changes and climates of Australia." Quaternary Science Reviews **12**: 211-231.

Harrison, S. P., Yu, G., Tarasov, P.E. (1996). "Late Quaternary lake-level record from northern Eurasia." Quaternary Research **45**: 138-159.

Hoeltzmann, P., Jolly, D., Harrison, S.P., Laarif, F., Bonnefille, R., Pachur, H.-J. (1998) "Mid-Holocene land-surface conditions in northern Africa and the Arabian peninsula : a data set for the analysis of biogeophysical feedbacks in the climate system" Global Biogeochemical Cycles **12** (1) : 35-51

Ikeda-Fukazawa, T., Hondoh, T., Fukumura, T., Fukazawa, H., Mae, S. (2001). "Variation in N₂/O₂ ratio of occluded air in Dome Fuji Antarctic ice." Journal of Geophysical Research **106**(D16): 17799-17810.

Indermühle, A., Stocker, T.F., Joos, F., Fischer, H., Smith, H.J., Wahlen, M., Deck, B., Mastroianni, D., Tschumi, J., Blunier, T., Meyer, R., Stauffer, B. (1999). "Holocene carbon cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica." Nature **398**: 121-126.

IPCC, 1996, Climate Change 1995: The science of climate change: contribution of working group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press

IPCC (2001). "Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2001, the Scientific Basis." Cambridge University Press.

Jacob, D. J., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B. (1987). "Atmospheric distribution of ⁸⁵Kr simulated with a general circulation model." Journal of Geophysical Research **92**: 6614-6626.

Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W., Gundestrup, N. (1995). "Greenland paleotemperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles." Tellus **47**(B): 624-629.

Jolly, D., Taylor, D., Marchant, R., Hamilton, A., Bonnefille, R., Buchet, G., Riolet, G. (1997) "Vegetation dynamics in central Africa since 18,000 yr BP : pollen records from the interlacustrine highlands of Burundi, Rwanda and western Uganda" Journal of Biogeography **24** : 495-512

Jolly, D., Prentice, C.I., Bonnefille, R., Ballouche, A., Bengo, M., Brenac, P., Buchet, G., Burney, D., Cazet, J.-P., Cheddadi, R., Edoth, T., Elenga, H., Elmoutaki, S., Guiot, J., Laarif, F., Lamb, H., Lezine, A.-M., Maley, J., Mbenza, M., Peryon, O., Reille, M., Reynaud-Farrera, I., Rioulet, G., Ritchie, J.C., Roche, E., Scott, L., Ssemmanda, I., Straka, H., Umer, M., Van Campo, E., Vilimumballo, S., Vincens, A. and Waller, M. (1998). "Biome reconstruction from pollen and plant macrofossil data for Africa and the Arabian peninsula at 0 and 6000 years." Journal of Biogeography **25**(1007-1027).

Joos, F., Bruno, M., Fink, R., Stocker, T.F., Siegenthaler, U., Le Quéré, C., Sarmiento, J.L. (1996). "An efficient and accurate representation of complex oceanic and biospheric models of anthropogenic carbon uptake." Tellus **48**(B): 397-417.

Joos, F., Gerber, S., Prentice, I.C., Otto-Bliesner, B.L., Valdes, P.J. (soumis). "Transient simulations of Holocene atmospheric carbon dioxide and terrestrial carbon since the Last Glacial Maximum." Global Biogeochemical Cycles.

Joussaume, S., Taylor, K.E. (1995). "Status of the Paleoclimate Modeling Intercomparison Project." dans Proceedings of the first international AMIP scientific conference WCRP-92, Monterey, USA: 425-430.

Joussaume, S., Taylor, K.E., Braconnot, P., Mitchell, J.F.B., Kutzbach, J.E., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Broccoli, A.J., Abe-Ouchi, A., Bartlein, P.J., Bonfils, C., Dong, B., Guiot, J., Herterich, K., Hewitt, C.D., Jolly, D., Kim, J.W., Kislov, A., Kitoh, A., Loutre, M.F., Masson, V., McAvaney, B., McFarlane, N., de Noblet, N., Peltier, W.R., Peterschmitt, J.Y., Pollard, D., Rind, D., Royer, J.F., Schlesinger, M.E., Syktus, J., Thompson, S., Valdes, P., Vettoretti, G., Webb, R.S., Wyputta, U. (1999). "Monsoon changes for 6000 years ago : results of 18 simulations from the Paleoclimate Modeling Intercomparison Project (PMIP) "Geophysical Research Letters. **26** (7) : 859-862

Jouzel, J., Alley, R.B., Cuffey, K.M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., Johnsen, S.J., Koster, R.D., Shuman, C.A., Stievenard, M., Stuiver, M., White, J.W.C. (1997). "Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores". Journal of Geophysical Research **102**: 26471-26487

Jouzel, J., Masson, V., Cattani, O., Falourd, S., Stievenard, M., Stenni, B., Longinelli, A., Johnsen, S.J., Steffensen, J.P., Petit, J.R., Schwander, J., Souchez, R., Barkov, N.I. (2001). "A new 27 kyr high resolution East Antarctic climate record." Geophysical Research Letters **28**(16).

Kaplan, J. O., Prentice, I.C., Knorr, W., Valdes, P.J. (2002). "Modeling the dynamics of terrestrial carbon storage since the Last Glacial Maximum." Geophysical Research Letters **29**(22): 31.1-31.4.

Kawamura, K., Nakazawa, T., Machida, T., Morimoto, S., Aoki, S., Ishizawa, M., Fujii, Y., Okitsugu, W. (2000). "Variations of the carbon isotopic ratio in atmospheric CO₂ over the last 250 years recorded in an ice core from H15, Antarctica." Polar Meteorol. Glaciol. **14**: 47-57.

Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fujii, Y., Watanabe, O. (2003). "Atmospheric CO₂ variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique." Tellus **55**(B): 126-137.

Keeling, C. D. (1958). "The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in natural areas." Geochemica et Cosmochemica Acta **13**: 277-298.

Keeling, C. D., Whorf, T.P., Wahlen, M., van der Plicht, J. (1995). "Interrannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980." Nature **375**: 666-670.

Kennett, J., Cannariato, K.G., Hendy, I.L., Behl, R.J. (2000). "Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials." Science **288**(128-133).

Khalil, M. A. K., Rasmussen, R.A. (1983). "Sources, sinks and seasonal cycles of atmospheric methane." Journal of Geophysical Research **88**(C9): 5131-5144.

Khalil, M. A. K., Rasmussen, R.A. et Shearer, M.J. (1989). "Trends of atmospheric methane during the 1960s and 1970s." Journal of Geophysical Research **94**(D15): 18279-18288.

Kinney, C. R., McCrea, J.M., Epstein, S., Allen, H.A., Urey, H.C. (1950). Rev. Sci. Instrum. **21**: 724.

Kumar, N., Anderson, R.F., Mortlock, R.A., Froelich, P.N., Kubik, P., Dittrich-Hannen, B., Suter, M. (1995). "Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean." Nature **378**: 675-680.

Kutzbach, J. E., Street-Perrott, F.A. (1985). "Milankovitch forcing of fluctuations in the level

of tropical lakes from 18 to 0 kyr BP." *Nature* **317**: 130-134.

Ledru, M.-P. (1993). "Late Quaternary environmental and climatic changes in central Brazil." *Quaternary Research* **39**: 90-98.

Lelieveld, J., Crutzen, P. (1992). "Indirect chemical effects of methane on climate warming." *Nature* **355**: 339-342.

Lelieveld, J., Crutzen, P., Dentener, F.J. (1998). "Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane." *Tellus* **50(B)**: 128-150.

Leuenberger, M., Siegenthaler, U. (1992). "Ice age atmospheric concentration of nitrous oxide from an antarctic ice core." *Nature* **360**: 449-451.

Leuenberger, M., Siegenthaler, U., Langway, C.C. (1992). "Carbon isotope composition of atmospheric CO₂ during the last ice age from an Antarctic ice core." *Nature* **357**: 488-490.

Leuenberger, M. C., Eyer, M., Nyfeler, P., Stauffer, B., Stocker, T.F. (2003). "High-resolution d¹³C measurements on ancient air extracted from less than 10 cm³ of ice." *Tellus* **55(B)**: 138-144.

Lézine, A.M. and Bonnefille, R. (1982). Diagramme pollinique Holocène d'un sondage du lac Abiyata (Éthiopie, 7°42'Nord). *Pollen et Spores*, **24**, n°3-4, 463-480.

Lipenkov, V. Y. (1989). "Formation and decomposition of air hydrates in glacier ice." *Mater. Glyatsol. Issled.* **65**: 49-58.

Lloyd, J., Farquhar, G.D. (1996). "The CO₂ dependence of photosynthesis, plant growth responses to elevated atmospheric CO₂ concentrations, and their interaction with soil nutrient status. I. General principles and forest ecosystems." *Functional Ecology* **10**: 4-32.

Lorius, C., Oeschger, H. (1994). "Palaeoperspectives-reducing uncertainties in global change." *Ambio* **23**: 30-36.

Mahowald, N., Kohfeld, K.E., Hansson, M., Balkanski, Y., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Rodhe, H., Shulz, M. (1999). "Dust sources and deposition during the Last Glacial Maximum and current climate : a comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments." *Journal of Geophysical Research* **104**: 15895-16436.

Martin, J., Fitzwater, S., Gordon, R. (1990). "Iron in Antarctic waters." *Nature* **345**: 156-158.

Martin, J., H., Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S.J., Hunter, C.N., Elrod, V.A. (1994). "Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean." *Nature* **371**: 123-129.

Martinerie, P., Brasseur, G., Granier, C. (1995). "The chemical composition of ancient atmospheres : a model study constrained by ice data." *Journal of Geophysical Research* **100(D7)**: 14291-14304.

Maslin, M. A., Burns, S.J. (2000). "Reconstruction of the Amazon Basin effective moisture availability over the past 14000 years." *Science* **290**: 2285-2287.

Masson, V., Vimeux, F., Jouzel, J., Morgan, V., Delmotte, M., Ciais, P., Hammer, C., Johnsen, S., Lipenkov, V.Y., Mosley-Thompson, E., Petit, J.-R., Steig, E., Stievenard, M., Vaikmae, R. (2000). "Holocene climate variability in Antarctica based on 11 ice-core isotopic records." *Quaternary Research* **54**: 348-358.

Matthews, D. E., Hayes, J.M. (1978). "Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry." *Anal. Chem.* **50**: 1465-1473.

Merritt, D. A., Hayes, J.M., Des Marais, D.J. (1995). "Carbon isotopic analysis of atmospheric methane by isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of Geophysical Research* **100**: 1317-1326.

Miller, S. L. (1969). "Clathrates hydrates of air in Antarctic ice." *Science* **311**: 489-490.

Monnin, E., A. Indermühle, A. Dallenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T. Stocker, D. Raynaud and J.-M. Barnola (2001). "Atmospheric CO₂ Concentration over the Last Glacial Termination (22 to 9 kyr BP) from the Dome Concordia ice core, Antarctica." *Science* **291**(5501): 112-114.

Monnin, E., Steig, E.J., Siegenthaler, U., Kawamura, K., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T., Morse, D.L., Barnola, J.-M., Bellier, B., Raynaud, D., Fischer, H. (soumis). "Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene through synchronization of CO₂ in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores." *Elsevier Science*.

Moor, E., Stauffer, B. (1984). "Instruments and methods. A new dry extraction system for gases in ice." *Journal of Glaciology* **30**: 358-361.

Nakazawa, T., Machida, T., Tanaka, M., Fujii, Y., Aoki, S., Watanabe, O. (1993). "Atmospheric CO₂ concentrations and carbon isotopic ratios for the last 250 years deduced from an Antarctic ice core, H15." *Extended abstracts of the 4th International CO₂ Conference, Carqueiranne, France 13-17 September*.

Neftel, A., Oeschger, H., Schwander, J., Stauffer, B. (1983). "Carbon dioxide concentration in bubbles of natural cold ice." *Journal of Physical Chemistry* **87**: 4116-4120.

Neftel, A., Moor, E., Oeschger, H., Stauffer, B. (1985). "Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries." *Nature* **315**: 45-47.

Neftel, A., Oeschger, H., Staffelbach, T., Stauffer, B. (1988). "CO₂ record in the Byrd ice core 50000-5000 years BP." *Nature* **331**: 609-611.

Pachur, H. and Kröpelin, S. (1987). "Wadi Howar: Paleoclimatic evidence from an extinct river system in the southeastern Sahara". *Science*, **237**: 298-300.

Pachur, H. and Hoelzmann, P. (1991). "Paleoclimatic implications of late Quaternary lacustrine sediments in Western Nubia, Sudan". *Quaternary Research*, **36**: 257-276.

Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P. (1996). "Macintosh program performs time-series analysis." *EOS* **77**: 379.

Paus, A., Svendsen, J.I., Matiouchkov, A. (2003). "Late Weichselian (Valdaian) and Holocene vegetation and environmental history of the northern Timan Ridge, European Arctic Russia." *Quaternary Science Reviews* **22**: 2285-2302.

Pedersen, T. F., François, R., François, L., Alverson, K., McManus, J. (2003). "The late Quaternary history of biogeochemical cycling of carbon." *Global Change - the IGBP series edited by K.D. Alverson, R.S. Bradley et T.F. Pedersen*.

Petit, J. R., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., 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.

Petit-Maire, N., Guo, Z. (1996). "Mise en évidence de variations climatiques holocènes rapides en phase dans les déserts actuels de Chine et du nord de l'Afrique." *Sciences de la Terre et des Planètes* **322**: 847-851.

Pépin, L. (2000). "Variations de la teneur en CO₂ de l'atmosphère au cours des quatre derniers cycles Glaciaire-Interglaciaires, à partir de l'analyse de la carotte de Vostok (Antarctique)." *Thèse de 3e cycle- Université de Grenoble I*.

Polle, C. (1993). "Contribution à l'étude des sources naturelles de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers non méthaniques." *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*.

Polley, H. W., Johnson, H.B., Marino, B.D., Mayeux, H.S. (1993). "Increase in C3 plant water-use efficiency and biomass over glacial to present CO₂ concentrations." *Nature* **361**:

61-64.

Prentice, I. C., Guiot, J., Huntley, B., Jolly, D., Cheddadi, R. (1996). "Reconstructing biomes from palaeoecological data : a general method and its application to European pollen data at 0 and 6 ka." *Climate Dynamics* **12**: 185-194.

Prinn, R. G., Weiss, R.F., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., Cunnold, D.M., Alyea, F.N., O'Doherty, S., Salameh, P., Miller, B.R., Huang, J., Wang, R.H.J., Hartley, D.E., Harth, C., Steele, H.P., Sturrock, G., Midgley, P.M., McCulloch, A. (2000). "A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE." *Journal Geophysical Research* **105**(D14): 17751-17792.

Rasmussen, R. A., Khalil, M.A.K., Hoyt, S.D. (1982). "Methane and carbon monoxide in snow." *Journal of the Air Pollution Control Association* **32**(2): 176-178.

Rasmussen, R. A. e. K., M.A.K. (1986). "Atmospheric trace gases: trends and distributions over the last decade." *Science* **232**: 1623-1624.

Raynaud, D. (1976). "Les inclusions gazeuses dans la glace de glacier ; leur utilisation comme indicateur du site de formation de la glace polaire ; applications climatiques et rhéologiques." *Thèse de 3e cycle*: Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Publ. 214.

Raynaud, D., Whillans, I.M. (1982). "Air content of the Byrd core and past changes in the West Antarctic ice sheet." *Annals of Glaciology* **3**: 269-273.

Raynaud, D., Barnola, J.-M. (1985). "An Antarctic ice core reveals atmospheric CO₂ variations over the past few centuries." *Nature* **315**: 309-311.

Raynaud, D., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Delmas, R.J., Lorius, C. (1993). "The ice record of greenhouse gases." *Science* **259**: 926-934.

Reynaud-Farrera, I., Maley, J., Wirrmann, D. (1996) "Végétation et climat dans les forêts du

sud-ouest Cameroun depuis 4770 ans BP : analyse pollinique des sédiments du lac Ossa" *C.R. Acad. Sci. Paris*, **322** (II) : 749-755

Reshetnikov, A. I., Paramonova, N.N., Shashkov, A.A. (2000). "An evaluation of historical methane emissions from the Soviet gas industry." *Journal of Geophysical Research* **105**(D3): 3517-3529.

Ridgwell, A. J., Marshall, S.J., Gregson, K. (1999). "Consumption of methane by soils : a process - based model." *Global Biogeochemical Cycles* **13**: 59-70.

Robbins, R. C., Cavanagh, L.A., Salas, J., Robinson, E. (1973). "Analysis of ancient atmospheres." *Journal of Geophysical Research* **78**(24): 5341-5344.

Roulet, N. T. (2000). "Peatlands, carbon storage, greenhouse gases, and the Kyoto Protocol: prospects and significance for Canada." *Wetlands* **20**: 605-615.

Ruddiman, W. F., Thomson, J.S. (2001). "The case for human causes of increased atmospheric CH₄ over the last 5000 years." *Quaternary Science Reviews* **20**: 1769-1777.

Ruddiman, W. F. (2003). "The anthropogenic greenhouse era began thousands of years ago." *Climatic Change* **61**: 261-293.

Sano, M., Totsui, Y., Abe, H., Sasaki, S. (1976). "A new technique for the detection of metabolites labeled by the isotope ¹³C using mass fragmentography." *Biomed. Mass Spectrom.* **3**: 1-3.

Santrock, J., Studley, S.A., Hayes, J.M. (1985). "Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide." *Anal. Chem.* **57**: 1444-1448.

Sanyal, A., Hemming, N.G., Hanson, G.N., Broecker, W.S. (1995). "Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera." *Nature* **373**: 234-236.

Schlesinger, W. H. (1996). "Biogeochemistry : an analysis of global change." Academic, San Diego: 588 pp.

Schwander, J. (1989). "The transformation of snow to ice and the occlusion of gases." The environmental Record in Glaciers and Ice sheets Eds. H. Oeschger et C.C. Langway Jr.(Dahlem Konferenzen)(53-67).

Schwander, J. (1993a). "Gas diffusion in firn." Chemical exchange between the atmosphere and polar snow, NATO ASI Series 143: 527-540.

Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrie, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D., Stauffer, B. (1993b). "The age of the air and the ice at Summit, Greenland." Journal of Geophysical Research **98**: 2831-2838.

Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.-M., Blunier, T., Fuchs, A., Malaize, B. (1997). "Age scale of the air in the Summit ice : implication for glacial-interglacial temperature change." Journal of Geophysical Research **102**(D16): 19483-19493.

Schwander, J., Jouzel, J., Hammer, C.U., Petit, J.R., Udisti, R., Wolff, E. (2001). "A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core." Geophysical Research Letters **28**(22): 4243-4246.

Scott, L. (1989). "Climatic conditions in southern Africa since the Last Glacial Maximum, inferred from pollen analysis." Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology **70**: 345-353.

Seltzer, G., Rodbell, D., Burns, S. (2000). "Isotopic evidence for late Quaternary climatic change in Tropical South America." Geology **28**: 35-38.

Shackleton, N. J. (1977). "Carbon-13 in uvegerina : Tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles in the Fate of fossil fuel CO₂ in the Ocean, edited by N.R. Andersen and A. Malahoff ; Plenum, New-York." 401-428.

Shoji, H., et Langway, C.C. (1987). "Microscopic observation of the air hydrate-bubble transformation process in glacier ice." Journal de Physique **48**(C1, 3): 551-556.

Sirocko, F., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., Lang, H., Arnold, M., Duplessy, J.-C. (1993). "Century-scale events in monsoonal climate over the past 24000 years." Nature **364**: 322-324.

Smith, H. J., Fischer, H., Wahlen, M., Mastroianni, D., Deck, B. (1999). "Dual modes of the carbon cycle since the Last Glacial Maximum." Nature **400**: 248-250.

Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D. (1989). "Elemental and isotopic composition of occluded O₂ and N₂ in polar ice." Journal of Geophysical Research **94**(D4): 5137-5150.

Sowers, T., Brook, E., Etheridge, D., Blunier, T., Fuchs, A., Leuenberger, M., Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Wahlen, M., Deck, B., Weyhenmeyer, C. (1997). "An interlaboratory comparison of techniques for extracting and analysing trapped gases in ice cores." Journal of Geophysical Research **102**(C12): 26527-26538.

Spahni, R., Schwander, J., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., Raynaud, D. (2003). "The attenuation of fast atmospheric CH₄ variations recorded in polar ice cores." Geophysical Research Letters **30**.

Stauffer, B., Fischer, G., Neftel, A. et Oeschger, H. (1985). "Increase of atmospheric methane recorded in Antarctic ice core." Science **229**: 1386-1388.

Stauffer, B., Blunier, T., Dällenbach, A., Indermühle, A., Schwander, J., Stocker, T., Tschumi, J., Chappellaz, J., Raynaud, D., Hammer, C.U., Clausen, H.B. (1998). "Atmospheric CO₂ concentration and millennial-scale climate change during the last glacial period." Nature **392**: 59-62.

Stauffer, B., Tschumi, J. (2000). "Reconstructing past atmospheric CO₂ concentration based on ice-core analyses : open questions due to in-situ production of CO₂ in the ice." Journal of Glaciology **46**(152): 45-53.

Steele, L. P., Fraser, P.J., Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., Conway, T.J., Crawford, A.J., Gammon, R.H., Masarie, K.A., Thoning, K.W. (1987). "The global distribution of methane in the troposphere." *Journal of Atmospheric Chemistry* 5: 125-171.

Steele, L. P., Dlugokencky, E.J., Laug, P.M., Tans, P.P., Martin, R.C., Masarie, K.A. (1992). "Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s." *Nature* 358: 313-316.

Steig, E. J. (1997). "How well can we parameterize past accumulation rates in polar ice sheets?" *Annals of Glaciology* 25: 418-422.

Steig, E. J., Morse, D.L., Waddington, E.D., Polissar, P.J. (1998). "Using the sunspot cycle to date ice cores." *Geophysical Research Letters* 25(2): 163-166.

Steig, E. J., Morse, D.L., Waddington, E.D., Stuiver, M., Grootes, P.M., Mayewski, P.A., Twickler, M.S., Whitlow, S.I. (2000). "Wisconsinan and Holocene climate history from an ice core at Taylor Dome, Western Ross Embayment, Antarctica." *Geografiska Annaler* 82(A): 213-235.

Stephens, E. R. (1985). "Tropospheric methane : concentrations between 1963 and 1970." *Journal of Geophysical Research* 90(D7): 13076-13080.

Stephens, B. B., Keeling, R.F. (2000). "The influence of antarctic sea ice on glacial-interglacial CO₂ variations." *Nature* 404: 171-174.

Street, F.A. and Grove, A.T. (1976). "Environmental and climatic implications of late Quaternary lake-level fluctuations in Africa". *Nature* 261 : 385-390.

Street-Perrott, F. A. (1992). "Tropical wetland sources." *Nature* 355: 23-24.

Street-Perrott, F. A., Perrott, R.A. (1993). "Holocene vegetation, lake levels and climate of Africa." *Global Climates Since the Last Glacial Maximum University of Minnesota Press, Minneapolis*: 318-356.

Sundquist, E. T. (1990). "Long-term aspects of future atmospheric CO₂ and sea level changes." *Sea-level Change*, edited by R.Revelle: 193-207.

Taylor, K. C., Lamorey, G.W., Doyle, G.A., Alley, R.B., Grootes, P.M., Mayewski, P.A., White, J.W.C., Barlow, L.K. (1993). "The "Flickering switch" of late Pleistocene climate change." *Nature* 361: 432-436.

TEMPO, M. (1996). "Potential role of vegetation feedback in the climate sensitivity of high-latitude regions : a case study at 6000 years BP." *Global Biogeochemical Cycles* 10(4): 727-736.

Texier, D., de Noblet, N., Harrison, S.P., Haxeltine, A., Jolly, D., Joussaume, S., Laarif, F., Prentice, I.C., Tarasov, P. (1997). "Quantifying the role of biosphere-atmosphere feedbacks in climate change : coupled model simulations for 6000 years BP and comparison with paleodata for northern Eurasia and northern Africa." *Climate Dynamics* 13: 865-882.

Thompson, B.W. (1965). *The climate of Africa*. Oxford University Press, Nairobi-London-New York, 132 p.

Thompson, A. (1992). "The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere : probable past and future changes." *Science* 256: 1157-1165.

Thompson, A. M., Chappellaz, J., Fung, I.Y., Kucsera, T.L. (1993). "The atmospheric CH₄ increase since the Last Glacial Maximum. 2-Interactions with oxidants." *Tellus* 45(B): 242-257.

Thompson, A., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Lin, P.-N., Henderson, K.A., Vole-Dai, J., Bolzan, J.F., Liu, K.-B. (1995). "Late glacial stage and Holocene tropical ice core records

from Huascarán, Peru." *Science* **269**: 46-50.

Thompson, A., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Henderson, K.A., Brecher, H.-H., Zorodnov, V.S., Mashiotto, T.A., Lin, P.-N., Mikhailenko, V.N., Hardy, D.R., Beer, J. (2002). "Kilimanjaro ice core records : evidence of Holocene climate change in tropical Africa." *Science* **298**: 589-593.

Vincens, A., Schwartz, D., Bertaux, J., Elenga, H., de Namur, C. (1998). "Late Holocene climatic changes in western equatorial Africa inferred from pollen from Lake Simnda, Southern Congo." *Quaternary Research* **50** : 34-45

Wahlen, M., Allen, D., Deck, B., Herchenroder, A. (1991). "Initial measurements of CO₂ concentrations (1530 to 1940 AD) in air occluded in the GISP II ice core from Central Greenland." *Geophysical Research Letters* **18**: 1457-1460.

Waring, R. H., Landsberg, J.J., Williams, M. (1998). "Net primary production of forests : a constant fraction of gross primary production ?" *Tree Physiology* **18**: 129-134.

Watson, A. J., Bakker, D.C.E., Ridgwell, A.J., Boyd, P.W., Law, CS (2000). "Effect of iron supply on Southern Ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂." *Nature* **407**: 730-733.

Wilson, A. T., Long, A. (1997). "New approaches to CO₂ analysis in polar ice cores." *Journal of Geophysical Research* **102**(C12).

Wolfe, B. B., Edwards, T.W.D., Aravena, R., Forman, S.L., Warner, B.G., Velichko, A.A., MacDonald, G.M. (2000). "Holocene paleohydrology and paleoclimate at treeline, North-Central Russia, inferred from oxygen isotope record in lake sediment cellulose." *Quaternary Research* **53**: 319-329.

Yu, Z., Campbell, I.D., Campbell, C., Vitt, D.H., Bond, G.C., Apps, M.J. (2003). "Carbon sequestration in western Canadian peat highly sensitive to Holocene wet-dry climate cycles at millennial timescales." *The Holocene* **13**(6): 801-808.

Zardini, D. (1987). "Analyse du protoxyde d'azote de l'air emprisonné dans la glace. Mise au point d'une méthode expérimentale, application à l'analyse des variations au cours du passé." *Thèse de 3e cycle*: Université de Paris VII, 205 pp.

Zardini, D., Raynaud, D., Scharffe, D., Seiler, W. (1989). "N₂O measurements of air extracted from Antarctic ice cores : implication on atmospheric N₂O back to the last glacial-interglacial transition." *Journal of Atmospheric Chemistry* **8**: 189-201.

Zumbrunn, R., Neftel, A., Oeschger, H. (1982). "CO₂ measurements on 1 cm³ ice samples with an IR laserspectrometer (IRLS) combined with a new dry extraction device." *Earth Planetary Science Letters* **60**: 318-324.

ANNEXES

ANNEXE 1

Tableau récapitulatif des conditions chromatographiques pour l'analyse du CO₂

	Colonne Porapak
Nature du tube	Inox
Longueur	
Diamètre interne	1/8"
Remplissage	80/100 Mesh

Caractéristiques techniques de la colonne de séparation utilisée

	Détecteurs (TcD et FiD)	Méthaniseur	Colonne Porapak
Température	130 °C	360 °C	60 °C

Températures d'utilisation des différentes composantes du chromatographe

	He (gaz vecteur)	H ₂ (FiD)	H ₂ méthaniseur	Air
Débits (mL/min)	27.5	40	40	350

ANNEXE 2-1

Points de mesures du CO₂ atmosphérique sur la carotte EPICA Dome
C (échelle d'âge EDC1) à Grenoble

BAG	Pfdr (m)	Age (EDC1)	CO2 (ppmv)	sigma
187	102,38	157,05	284,79	1,24
191	104,70	236,45	276,73	0,9
206	112,88	516,40	280,81	0,97
210	115,15	592,86	283,78	1,14
227	124,33	900,66	280,36	0,46
231	126,72	980,52	274,21	0,97
245	134,23	1233,27	270,58	0,27
251	137,72	1351,45	274,51	0,85
266	145,77	1635,37	280,26	0,56
271	148,72	1739,98	276,53	0,91
287	157,33	2050,82	272,50	1,16
291	159,70	2137,56	276,02	1,46
301	165,20	2340,55	274,81	0,68
306	167,78	2434,99	274,61	0,74
315	172,73	2610,45	269,37	1,13
321	176,69	2749,23	269,98	0,79
325	178,23	2802,64	272,09	2,81
341	187,20	3126,82	274,21	1,1
345	189,24	3201,31	269,78	0,43
361	198,22	3521,01	271,19	1,72
366	200,78	3610,35	273,40	0,81
371	203,54	3707,39	270,38	1,85
381	209,22	3910,53	271,09	1,314
386	211,78	4001,81	265,74	0,55
405	222,23	4377,52	269,67	0,89
410	225,14	4483,08	272,09	1,85
425	233,27	4780,83	269,57	0,57
430	236,15	4883,53	269,27	2,03
451	247,74	5307,61	266,85	3,88
466	255,79	5603,63	266,05	1,45
471	258,69	5709,16	264,03	1,01
490	269,14	6092,01	261,51	1
502	275,73	6336,75	264,23	1,37
506	277,79	6412,76	263,63	0,47
520	285,63	6700,65	263,93	3,89
524	287,83	6779,41	264,23	1,01
541	297,21	7121,13	260,10	0,91
561	308,18	7509,25	262,17	1,81
566	310,85	7602,87	261,51	2,44
581	319,19	7903,34	260,91	1,56
586	321,97	8006,01	262,52	3,44
606	332,83	8396,85	261,81	1,89
611	335,70	8497,00	260,40	0,24
625	343,28	8757,52	261,11	1,73
631	346,70	8872,46	264,64	1,54
647	355,34	9155,88	265,44	4,41
650	357,15	9213,57	263,73	2,6
660	362,51	9384,22	266,85	1,21
675	371,25	9657,39	262,42	0,87
686	377,30	9846,79	265,04	2,85
691	380,05	9932,69	265,44	0,61
706	388,30	10194,49	270,78	0,73
716	393,80	10370,79	265,54	3,67
726	399,30	10550,50	268,47	0,73
736	404,80	10732,58	268,47	0,25
748	411,40	10952,88	260,20	2,35
751	413,05	11008,50	267,16	1,19

BAG	Pfdr (m)	Age (EDC1)	CO2 (ppmv)	sigma
761	418,55	11195,55	261,10	1,47
767	421,85	11311,50	251,94	0,42
777	427,35	11516,21	252,95	0,82
785	431,75	11696,02	249,42	0,37
795	437,25	11941,82	245,19	5,04
811	446,05	12372,56	239,34	2,84
820	451,00	12626,00	242,36	0,57
843	463,65	13253,37	235,61	0,25
850	467,50	13442,51	237,83	0,99
861	473,55	13734,41	236,82	1,13
873	480,15	14042,53	224,63	0,36
881	484,55	14251,90	231,48	1,58
891	490,05	14533,37	225,13	2,33
902	496,10	14856,57	224,22	0,77
912	501,60	15167,64	222,01	0,81
921	506,55	15467,47	209,21	7,55
926	509,30	15640,33	208,20	0,39
931	512,05	15818,97	201,55	1,47
941	517,55	16200,83	198,02	0,95
951	523,05	16617,25	194,50	0,78
957	526,35	16887,88	191,07	0,55
961	528,55	17074,45	190,57	0,38
969	532,95	17464,48	186,84	1
981	539,55	18076,31	187,44	0,83
988	543,40	18437,69	186,13	0,67
989	543,95	18489,11	187,84	2,06
1001	550,55	19107,70	185,33	0,58
1011	555,54	19574,71	191,57	0,84
1021	561,55	20139,20	190,77	0,66
1031	566,57	20602,83	190,16	1,52
1041	572,03	21109,65	181,70	1,64

ANNEXE 2-2

Points de calage des chronologies de Dome Taylor (st9810) et de
Dome C (EDC1)

Prof. (m) Dome Taylor	Age Dome Taylor (aBP)	Prof. (m) Dome C	Age Dome C (aBP)
95	552	106,8	310
110,3	834	111	442
130,9	1214	118,5	708
150,4	1628	126,8	988
161	1858	138,4	1368
200,6	2834	159,8	2146
213,8	3214	168,9	2460
220,8	3428	176	2740
238,2	3990	187,5	3138
254,9	4586	201,9	3634
266,4	5032	214,6	4112
287,2	5942	240,3	5038
294,6	6272	245	5204
305,1	6750	260,9	5782
322,2	7446	275,9	6344
332,9	8156	311	7616
340	8800	341,3	8690
346,6	9560	355,8	9170

ANNEXE 2-3

Points de mesures du CO₂ atmosphérique sur la carotte EPICA Dome
C (échelle d'âge EDC1 et EDC1 calé sur SS09 (GRIP) à Grenoble et
Berne

BAG	Prof (m)	Age (EDC1)	Age GRIP CO2	CO2 (ppmv)	sigma	BAG	Prof (m)	Age (EDC1)	Age GRIP CO2	CO2 (ppmv)	sigma
181	99,46	59,44	172,33	291,20	5,60	456	250,72	5418,73	5359,74	267,60	2,00
187	102,61	164,81	292,13	282,60	1,52	461	253,50	5521,16	5423,92	265,90	0,90
191	104,86	241,81	385,74	281,36	2,35	466	256,03	5612,25	5478,83	265,77	1,13
194	107,04	316,80	466,18	276,40	0,70	471	258,85	5715,17	5544,50	262,37	1,31
200	110,40	431,20	600,67	280,50	1,30	474	260,65	5779,93	5583,77	266,70	0,90
206	113,07	523,05	707,16	279,26	0,84	481	264,50	5921,22	5669,82	265,50	0,80
210	115,32	598,58	790,32	282,44	1,12	488	268,80	6080,50	5827,69	262,70	0,60
216	118,62	709,44	903,44	282,20	0,50	495	272,20	6205,17	5960,16	261,20	0,70
221	121,50	805,51	1004,26	280,10	0,60	502	275,90	6342,94	6106,33	262,67	0,89
227	124,57	908,89	1112,36	279,38	0,98	506	278,03	6421,58	6189,37	261,51	0,54
231	126,87	985,59	1208,99	275,40	1,19	510	280,53	6513,85	6302,14	262,10	0,90
236	129,75	1083,03	1510,50	279,10	1,00	516	283,72	6630,90	6448,64	262,90	0,50
241	132,50	1175,21	1687,86	277,70	1,20	520	285,80	6706,84	6549,30	261,02	2,65
245	134,47	1241,30	1739,20	274,64	0,74	524	288,00	6785,51	6648,43	260,92	0,96
251	137,87	1356,60	1834,16	275,96	0,83	531	292,00	6930,01	6823,70	262,30	0,90
257	141,30	1476,58	1959,02	279,20	0,90	536	294,75	7030,63	6949,52	263,00	0,70
262	144,05	1574,10	2022,05	280,00	0,80	541	297,36	7126,75	7070,26	260,40	0,76
266	146,02	1644,26	2081,69	279,58	0,68	545	299,72	7211,48	7175,30	258,40	0,80
271	148,87	1745,32	2174,00	277,61	0,81	551	303,00	7328,31	7321,59	260,10	0,60
275	151,20	1829,62	2245,25	278,00	1,20	556	305,75	7424,42	7439,34	260,40	0,40
281	154,50	1948,13	2354,27	276,90	0,70	561	308,35	7515,10	7552,48	260,93	1,36
287	157,57	2059,85	2456,37	274,60	0,98	566	311,06	7610,05	7674,69	260,36	1,57
291	159,87	2143,57	2536,98	276,36	1,13	571	314,00	7714,32	7804,30	260,80	1,40
295	162,17	2227,91	2610,55	277,60	1,30	576	316,75	7813,41	7927,48	259,60	0,50
301	165,36	2346,24	2730,93	276,36	0,59	581	319,35	7909,24	8049,82	260,10	1,23
306	168,03	2443,89	2964,83	274,26	0,92	586	322,12	8011,38	8178,14	260,41	2,32
311	171,00	2549,66	3136,67	278,90	0,60	591	325,00	8117,54	8364,43	261,30	0,90
315	172,93	2617,52	3171,50	272,34	1,37	594	326,55	8173,52	8413,22	260,70	0,40
321	176,60	2746,12	3234,72	272,34	1,00	601	330,50	8314,93	8503,18	261,80	1,00
325	178,47	2811,31	3271,31	274,20	1,86	606	333,05	8404,47	8559,06	260,41	1,50
330	181,45	2918,06	3326,74	274,60	0,80	611	335,86	8502,50	8644,88	260,65	0,47
338	185,85	3077,57	3410,00	276,30	1,50	616	338,65	8598,65	8773,82	260,40	0,60
341	187,36	3132,53	3442,67	273,65	0,50	621	341,50	8696,95	8905,69	259,30	1,00
345	189,48	3210,06	3477,84	271,89	0,37	625	343,50	8764,77	8997,33	261,55	1,27
351	193,00	3337,32	3572,44	275,00	0,60	631	346,86	8877,84	9151,36	264,17	1,37
357	196,30	3453,50	3661,93	273,40	1,30	636	349,75	8974,42	9279,73	263,80	0,80
361	198,37	3526,11	3720,68	272,09	1,26	641	352,58	9067,14	9369,66	265,20	0,90
366	201,03	3619,14	3787,97	272,45	0,91	647	355,58	9163,43	9433,88	263,02	3,06
371	203,77	3715,47	3860,88	272,89	1,18	650	357,31	9218,63	9472,20	262,31	1,60
375	206,20	3801,94	3928,08	274,90	1,30	655	360,20	9310,40	9533,80	263,00	0,40
381	209,37	3915,78	4018,23	271,39	1,16	660	362,75	9391,71	9590,77	265,33	1,21
386	212,02	4010,47	4089,48	268,67	0,63	672	369,55	9604,05	9731,09	264,40	0,40
391	215,00	4117,34	4198,46	272,80	0,80	675	371,24	9657,08	9767,27	263,31	0,89
394	216,65	4175,88	4260,90	271,50	0,90	682	375,05	9776,30	9847,12	264,00	0,30
402	221,05	4335,22	4427,76	271,10	0,80	686	377,28	9846,24	9908,59	264,22	1,48
405	222,47	4386,38	4483,54	269,39	0,75	691	380,02	9931,82	10150,07	265,57	0,56
410	225,31	4489,37	4595,23	270,95	1,43	695	382,23	10001,51	10346,67	260,64	0,57
415	228,20	4595,63	4705,51	271,50	0,80	700	385,13	10093,44	10546,50	267,50	0,40
422	232,05	4736,77	4839,91	270,70	0,50	706	388,26	10193,30	10656,42	268,84	0,67
425	233,49	4788,97	4885,20	269,44	0,79	710	390,45	10263,46	10732,98	266,00	1,10
430	236,31	4889,31	4974,27	268,94	1,57	716	393,79	10370,47	10850,02	265,32	2,64
437	240,27	5032,94	5097,10	269,80	1,20	721	396,50	10458,22	10945,58	267,60	0,70
441	242,50	5114,43	5166,92	267,60	0,60	726	399,29	10550,17	11013,53	266,63	0,67
445	244,50	5187,73	5217,57	260,74	1,02	731	402,00	10639,52	11079,50	264,80	0,40
451	247,88	5312,64	5294,33	266,03	2,34	736	404,79	10732,25	11147,72	266,88	0,33

BAG	Pfdr (m)	Age (EDC1)	Age GRIP CO2	CO2 (ppmv)	sigma
741	407,50	10822,17	11214,11	264,10	0,70
748	411,39	10952,53	11310,43	262,35	1,38
751	413,04	11008,16	11350,29	265,58	0,85
756	415,73	11099,13	11404,40	265,20	0,80
761	418,54	11195,20	11423,92	260,95	0,99
767	421,82	11310,51	11468,64	252,92	0,51
777	427,34	11515,82	11677,78	251,32	0,61
781	429,50	11601,68	11731,65	250,70	0,90
785	431,74	11695,59	11886,88	247,36	0,74
791	435,00	11838,37	11978,58	246,60	0,50
795	437,24	11941,35	12282,70	244,19	2,72
807	443,80	12258,22	12698,92	237,50	0,50
811	446,04	12372,04	12749,91	238,47	1,72
816	448,75	12511,13	12800,35	234,20	0,30
820	450,99	12625,49	12970,76	240,33	0,84
826	454,25	12789,35	13252,00	237,30	0,50
831	457,03	12927,39	13416,02	237,90	0,20
836	459,90	13068,31	13671,99	237,60	0,60
843	463,64	13252,87	13912,10	236,01	0,58
846	465,25	13331,98	14023,63	239,20	0,50
850	467,48	13441,28	14156,70	238,21	0,80
855	470,20	13574,33	14391,21	238,60	0,30
860	473,30	13722,70	14504,18	237,90	0,40
872	479,90	14032,10	14738,35	228,50	0,60
880	484,30	14240,80	15574,50	229,90	0,70
886	487,25	14387,05	15976,96	226,10	0,60
891	490,04	14532,84	16179,48	225,17	1,42
895	492,20	14646,90	16602,09	224,50	0,60
902	496,09	14855,75	16732,98	223,11	0,79
908	499,35	15037,00	16796,99	221,00	0,80
912	501,59	15167,05	16934,04	221,45	0,66
917	504,20	15322,82	17043,97	219,40	0,60
921	506,54	15466,84	17128,61	211,60	4,18
926	509,27	15638,56	17213,10	207,85	0,65
931	512,04	15818,30	17217,53	204,63	0,99
936	514,75	16002,23	17315,89	202,90	0,70
941	517,54	16200,11	17844,45	199,41	0,98
946	520,25	16399,83	18411,05	195,20	0,30
951	523,04	16616,45	19091,95	194,20	0,64
957	526,32	16885,58	19843,70	191,03	0,53
961	528,54	17073,59	20440,51	189,53	0,54
966	531,25	17310,87	21192,32	188,50	0,70
969	532,94	17463,57	21619,89	188,02	0,70
976	536,75	17814,54	22889,45	187,00	0,20
981	539,54	18075,37	23241,87	188,02	0,67
987	543,50	18450,60	23740,81	188,70	0,40
998	548,85	18948,11	24427,10	188,70	0,20
1001	550,53	19105,82	24707,12	187,06	0,54
1006	553,25	19360,30	25598,67	190,00	0,80
1011	555,78	19597,96	26442,70	189,79	0,87
1014	558,04	19809,80	27193,60	191,60	0,70
1021	561,54	20138,27	28357,21	189,28	0,53

ANNEXE 3-1

Points de mesures du CH₄ atmosphérique sur la carotte GRIP
(chronologie SS09) et Dome C (chronologie EDC1) à Grenoble

GRIP	Prof.(m)	Age ss09	CH4 (ppbv)	sigma
222	121,69	215,56	750,10	10,67
262	144,07	319,07	708,31	9,91
345	189,34	524,34	713,76	§
582	320,06	1156,17	675,40	10,71
662	363,72	1371,15	668,32	15,93
701	385,10	1479,19	690,22	§
742	407,71	1602,71	659,95	15,90
782	429,71	1714,53	707,32	17,46
822	452,07	1829,78	669,49	10,04
862	473,71	1947,23	682,41	§
902	495,69	2058,16	639,42	16,57
942	517,71	2184,12	640,72	§
982	539,72	2300,72	643,02	16,60
1102	606,64	2670,56	630,32	16,16
1142	627,63	2791,00	631,74	17,49
1182	671,65	3043,16	603,62	9,70
1222	693,65	3176,45	635,78	16,21
1262	694,07	3180,72	616,07	10,82
1329	730,48	3396,80	619,83	9,51
1388	763,37	3595,83	621,20	13,18
1445	794,63	3788,13	608,99	§
1503	826,18	3991,70	632,48	§
1558	856,42	4181,30	635,54	§
1613	886,78	4391,40	636,74	§
1665	915,35	4582,10	621,11	10,61
1716	943,80	4782,80	584,74	11,50
1770	973,50	4992,50	637,31	11,81
1820	1001,00	5186,00	577,13	8,46
1874	1030,70	5410,00	612,91	9,20
1920	1056,00	5604,00	635,41	8,57
1968	1082,40	5797,00	602,24	9,05
2015	1108,25	5998,25	604,99	10,03
2061	1133,55	6204,75	605,31	11,24
2106	1158,30	6401,00	594,88	10,03
2150	1182,50	6606,00	625,19	11,57
2195	1207,25	6810,75	638,44	9,55
2239	1231,45	7022,75	644,19	9,36
2282	1255,10	7234,10	638,86	12,14
2325	1278,75	7438,25	641,68	8,90
2369	1302,95	7666,35	647,20	13,05
2372	1304,09	7670,90	641,44	8,55
2382	1310,37	7728,84	644,47	9,22
2393	1316,15	7780,05	648,54	12,81
2404	1322,20	7832,60	642,83	12,43
2408	1323,92	7853,12	665,95	12,56
2408	1324,40	7858,80	687,83	12,43
2417	1327,74	7883,44	657,12	8,54
2422	1331,81	7921,29	665,79	10,41
2425	1333,24	7935,40	656,11	9,25
2433	1337,64	7973,26	697,37	12,46
2444	1344,16	8035,08	663,65	9,08
2445	1344,58	8040,54	640,67	14,61
2453	1349,15	8080,50	684,63	14,13
2462	1353,99	8123,94	594,02	9,68
2469	1357,91	8184,74	588,74	8,81
2489	1368,44	8292,33	651,13	8,69
2497	1372,84	8335,08	661,77	9,46
2502	1376,10	8368,70	684,30	10,14
2505	1377,59	8382,02	679,17	9,71
2513	1382,15	8429,65	655,28	12,47
2525	1388,24	8490,92	660,36	9,22
2533	1392,64	8531,48	677,38	9,08
2542	1397,04	8570,40	696,95	11,47
2543	1397,77	8577,65	680,53	9,62
2545	1399,58	8604,70	667,66	15,35
2582	1419,78	8821,92	699,83	11,19
2622	1441,58	9049,90	698,64	15,60
2642	1454,44	9173,68	693,67	10,20
2645	1454,60	9175,80	691,91	15,64
2662	1464,04	9280,64	686,34	10,59
2682	1475,01	9404,06	700,38	10,76
2702	1486,00	9520,95	709,25	10,80
2722	1496,92	9637,60	714,51	10,17

GRIP	Prof.(m)	Age ss09	CH4 (ppbv)	sigma
2722	1497,10	9639,60	723,07	10,73
2742	1508,03	9768,30	711,47	10,87
2762	1519,02	9887,30	704,33	10,36
2782	1530,06	10017,83	715,04	10,83
2802	1541,95	10150,65	711,39	10,42
2822	1551,62	10278,92	725,93	10,39
2842	1562,95	10422,51	740,85	11,33
2845	1564,64	10443,43	724,77	16,20
2862	1573,62	10560,54	720,13	10,35
2882	1584,97	10700,83	714,43	10,65
2902	1595,62	10870,78	712,91	10,41
2942	1618,00	11197,00	716,93	10,71
2945	1619,52	11212,67	718,26	15,89
2957	1626,11	11296,36	688,64	10,23
2965	1630,32	11400,45	709,66	12,10
2968	1631,97	11417,14	725,92	12,31
2974	1635,70	11482,10	731,40	9,65
2979	1638,02	11514,11	751,26	13,04
2988	1643,00	11573,00	762,65	10,23
2992	1645,28	11583,40	680,75	9,62
2994	1646,30	11590,30	695,60	9,87
2996	1647,37	11615,02	570,62	8,92
2998	1648,43	11639,70	507,17	8,67
3000	1649,53	11661,56	500,32	8,37
3004	1651,73	11702,95	514,96	§
3008	1653,89	11769,75	515,13	10,27
3010	1654,99	11792,76	497,03	8,62
3012	1656,12	11844,92	495,08	9,10
3032	1667,57	12176,17	509,05	7,91
3045	1674,23	12450,00	484,70	12,42
3052	1678,29	12548,50	524,61	13,65
3072	1689,28	12859,28	696,20	§
3072	1689,32	12860,19	683,74	16,10
3092	1700,38	13184,00	698,39	11,13
3112	1711,29	13394,98	696,86	10,86
3132	1722,30	13622,84	672,12	8,96
3145	1729,23	13700,00	662,89	14,99
3152	1733,29	13834,56	653,71	9,25
3172	1744,29	14117,56	654,87	15,77
3176	1746,32	14155,08	665,96	12,06
3180	1748,62	14188,64	651,80	§
3185	1751,72	14246,84	639,06	9,09
3193	1755,84	14299,04	651,39	8,71
3200	1759,62	14375,96	655,89	11,74
3210	1764,99	14441,79	646,05	11,57
3220	1770,59	14504,34	638,38	11,37
3224	1772,69	14533,96	619,77	11,38
3237	1779,88	14735,72	497,82	10,44
3239	1780,94	14743,88	499,93	9,81

ANNEXE 3-2

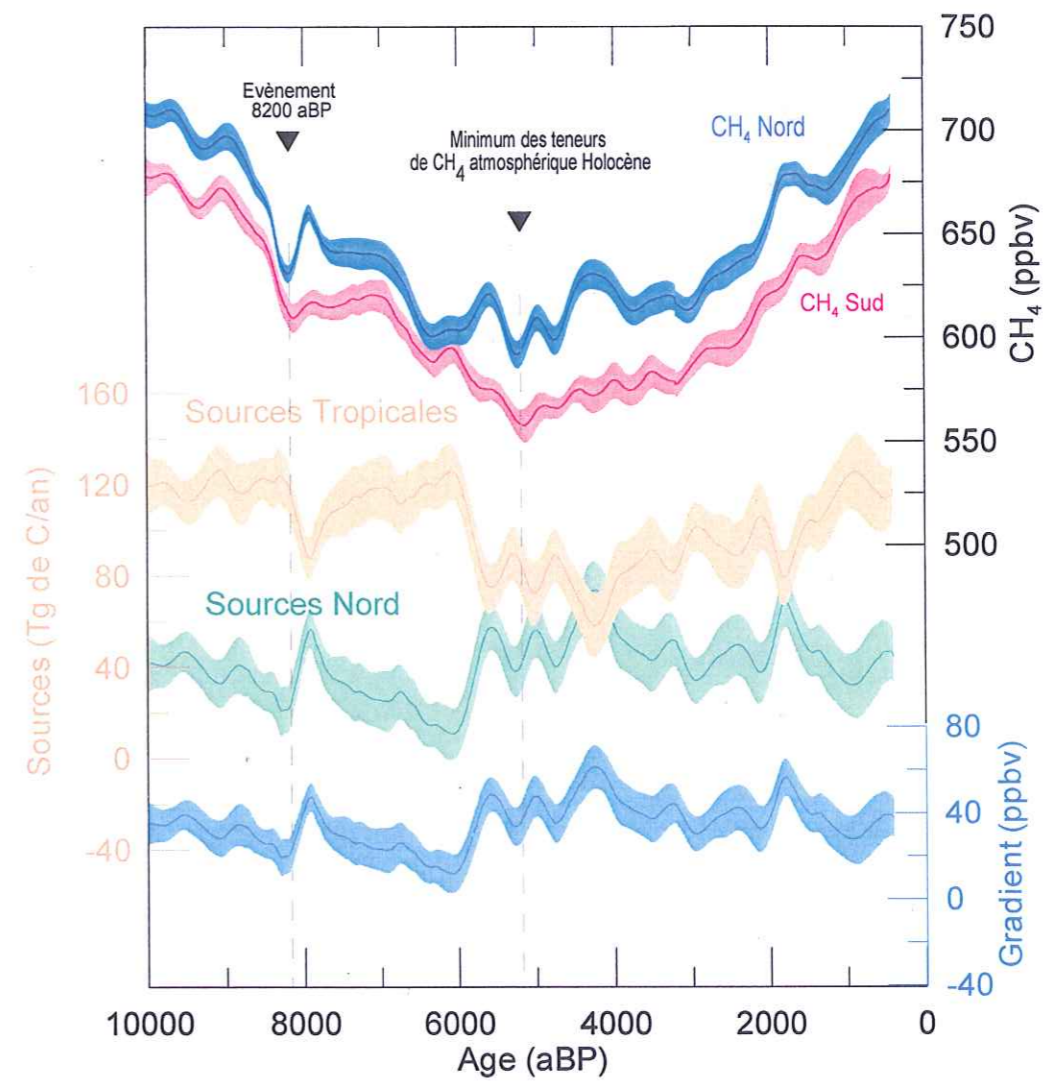
Points de mesures du CH₄ atmosphérique sur la carotte GRIP
(chronologie SS09) et Dome C (chronologie EDC1) à Grenoble et
Berne

Bag GRIP	Prof (m)	Age SS09	CH4 (ppbv)	BAG EPICA	Prof.(m)	Age EDC1	Age GRIP	CH4 (ppbv)
203	111,11	175	796	181	99,53	62,00	175,00	907
222	121,88	211	747	187	102,71	168,09	296,14	770
242	132,56	240	718	189	103,53	196,56	329,29	704
262	144,05	302	703	191	104,72	242,44	380,71	696
282	154,56	347	716	194	106,80	308,50	456,70	676
302	165,58	416	710	197	107,89	346,16	499,57	670
322	176,56	463	723	199	108,99	383,94	543,00	645
345	189,28	518	711	200	110,30	429,40	596,70	679,5
362	198,56	543	698	205	112,34	497,96	677,58	664
382	209,58	597	707	206	113,22	528,00	713,00	644
402	220,56	664	714	209	115,02	592,00	780,20	663
422	231,58	713	695	216	118,80	715,50	909,90	665
442	242,56	759	723	221	121,34	800,00	998,63	667
502	275,85	931	710	227	124,65	911,39	1115,19	652
562	309,09	1082	678	229	125,49	939,35	1144,59	642
582	320,06	1148	674	231	126,73	987,11	1195,00	626
602	331,09	1195	652	235	129,37	1070,00	1468,06	635
622	341,58	1266	681	239	130,99	1124,87	1649,00	627
642	353,09	1309	668	240	132,02	1159,00	1675,37	644
662	363,65	1369	678	245	134,55	1244,11	1741,29	633
682	375,06	1420	688	247	135,39	1271,87	1763,00	629
701	385,06	1476	678	251	138,10	1363,30	1840,90	638
722	397,09	1533	660	256	140,10	1469,30	1932,20	632
742	407,64	1601	662	261	143,90	1568,80	2017,50	628
762	418,56	1649	655	266	146,10	1647,14	2084,32	614
782	429,64	1718	691	269	147,49	1696,51	2127,16	617
802	441,09	1763	661	271	148,73	1747,11	2170,00	607
822	451,82	1824	674	274	150,55	1806,46	2223,99	612
842	463,09	1889	676	280	154,02	1931,00	2338,36	613
862	473,64	1946	660	283	155,24	1974,64	2378,62	599
882	485,09	1995	656	285	156,34	2014,61	2415,22	593
902	495,64	2055	651	287	157,77	2067,00	2462,80	604
922	507,09	2105	645	291	159,72	2142,87	2532,34	584
942	517,64	2170	638	295	162,24	2231,00	2612,86	602
962	528,56	2208	639	299	164,01	2295,40	2671,42	591
982	539,65	2295	637	301	165,22	2346,71	2719,00	583
1002	551,09	2347	639	305	167,70	2432,40	2934,20	591
1022	561,58	2416	638	309	169,61	2499,80	3111,00	573
1047	575,84	2491	631	310	170,66	2538,00	3130,61	597
1054	579,17	2507	634	315	173,60	2639,70	3183,00	586
1082	595,09	2606	628	321	176,70	2743,06	3236,40	576
1102	606,11	2668	625	325	178,56	2814,30	3273,04	576
1122	617,09	2719	609	329	180,61	2888,11	3311,22	573
1142	627,60	2784	628	335	184,17	3016,26	3377,28	575
1162	638,56	2840	632	337	185,47	3064,00	3402,05	573
1182	661,00	2978,8	615,2	341	187,60	3150,30	3446,70	580
1222	682,80	3106,9	613,4	345	189,67	3217,00	3481,00	568
1262	694,07	3174	622	350	192,52	3320,00	3559,54	581
1329	730,45	3395	618	353	193,74	3363,30	3592,33	583
1357	746,34	3481	607	356	195,92	3440,00	3651,05	573
1388	763,12	3592	613	361	198,21	3525,98	3716,63	551
1418	779,40	3687	640	365	200,70	3608,00	3779,20	576
1445	794,67	3784	611	370	203,66	3711,00	3857,71	579
1479	812,94	3890	627	374	205,80	3788,60	3916,80	573
1503	826,15	3989	625	381	209,23	3917,13	4014,79	564
1531	841,56	4088	607	385	211,70	3999,60	4077,70	562
1558	856,39	4180	621	390	214,66	4105,00	4185,56	569
1613	886,94	4385	622	393	216,17	4159,00	4242,83	570
1640	901,46	4486	616	395	217,29	4198,81	4285,25	576
1665	915,48	4582	622	401	221,00	4331,30	4425,80	573
1692	930,11	4671	626	405	222,55	4389,09	4486,73	574
1716	943,79	4772	597	409	224,80	4473,40	4576,30	561
1745	959,21	4882	604	412	226,13	4519,58	4625,66	574
1770	973,38	4989	623	414	227,80	4581,07	4690,30	557
1795	986,71	5084	593	417	228,93	4622,11	4733,82	574
1820	1000,75	5185	574	419	229,96	4658,48	4772,00	554
1874	1030,44	5399	602	421	231,90	4731,20	4835,20	558

Bag GRIP	Prof (m)	Age SS09	CH4 (ppbv)
3412	1876,07	17762	359
3432	1887,23	18095	360
3452	1898,07	18438	372
3472	1909,07	18981	357
3492	1920,08	19298	374
3512	1931,07	19828	362
3532	1942,07	20349	347
3553	1953,62	21155	365
3572	1964,07	21548	402
3592	1975,07	21726	402
3612	1986,23	22729	375
3632	1997,07	23199	372
3652	2008,07	23959	378
3671	2018,68	24603	351
3692	2030,07	25558	390
3713	2041,62	25643	447

ANNEXE 4

Evolution du gradient interpolaire de CH₄ et estimation des sources des basses latitudes et des moyennes-hautes latitudes Nord au cours de l'Holocène à partir des données obtenues au cours de cette thèse.



Les évènements marquant les variations des concentrations de méthane sont identifiés sur les profils : le brusque refroidissement daté à 8200 aBP et le minimum des teneurs en CH₄ dans l'atmosphère daté à 5200 aBP.

ANNEXE 5

Tableau récapitulatif des sites lacustres africains : mise en évidence des lacunes de sédimentation au cours de l'Holocène

Nom du site	Pays	Latitude	Longitude	Altitude (m)	lacunes de sédimentation (aBP)
Sinnda	Congo S	3°50'08"S	12°48'15"E	128	12000-5200
Kitina	Congo	4°16'S	12°E	700 max	12000-5460
Ngamakala	Congo	4°07'S	15°23'E	400	11000-4000
Ossa	Cameroun	3°45'N	9°58'E	8	12000-4800
Kashiru Ka-1	Burundi	3°47'S	29°57'E	2240	12500-7100
Kashiru Ka-2	Burundi	3°28'S	29°34'E	2240	13250-7130
Kamiranzovu	Rwanda	2°28'S	29°E	1950	13000-actuel
Kuruyange 1	Burundi	3°58'S	29°68'E	2000	13000-10000
Abiyata	Ethiopia	7°42'N	38°36'E	1578	jusqu'à post 7000
Mont Badda	Ethiopie S	7°87'N	39°37'E	4440	11500-7500
Mont Balle	Ethiopie			3830	12000-7480
Kimilili	Kenya	1°1'N	34°57'	4150	jusqu'à 11000
Muchoya	Ouganda	1°28'S	29°8'	2260	11000-7500

ANNEXE 6

Article :

Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene through synchronisation of CO₂ in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores

Sous presse

Monnin, E., Steig, E.J., Siegenthaler, U., Kawamura, K., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T., Morse, D.L., Barnola, J.M., Bellier, B., Raynaud, D., Fischer, H.

Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene, through synchronization of CO₂ in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores

Eric Monnin ^{a,*} Eric J. Steig ^b Urs Siegenthaler ^a
Kenji Kawamura ^a Jakob Schwander ^a Bernhard Stauffer ^a
Thomas F. Stocker ^a David L. Morse ^c Jean-Marc Barnola ^d
Blandine Bellier ^d Dominique Raynaud ^d Hubertus Fischer ^e

^a*Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Bern, Switzerland*

^b*Quaternary Research Center and Department of Earth and Space Sciences, University of Washington, Seattle, WA USA*

^c*Institute for Geophysics, University of Texas, Austin, TX USA*

^d*CNRS Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), Grenoble, France*

^e*Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, Germany*

Abstract

High resolution records of atmospheric CO₂ concentration during the Holocene are obtained from the Dome Concordia and Dronning Maud Land (Antarctica) ice cores. These records confirm that the CO₂ concentration varied between 260 and 280 ppmv in the Holocene as measured in the Taylor Dome ice core. However, there are differences in the CO₂ records most likely caused by mismatches in time scales. Matching the Taylor Dome time scale to the Dome C timescale by synchronization of CO₂ indicates that the accumulation rate at Taylor Dome increased through the Holocene by a factor two and bears little resemblance to the stable isotope record used as a proxy for temperature. This result shows that different locations experienced substantially different accumulation changes, and casts doubt on the often-used assumption that accumulation rate scales with the saturation vapor pressure as a function of temperature, at least for coastal locations.

Key words: Ice core, CO₂, Dome C, Taylor Dome, timescale, accumulation rate
PACS:

1 Introduction

For the interpretation of information obtained from ice cores, an accurate timescale is a prerequisite. There exist many different approaches for dating ice cores, such as counting annual layers or modelling of ice flow. Another approach is to determine the age by comparing concentrations of trace gases that, due to their long atmospheric residence time, should be essentially identical in all cores. For some purposes an absolute time scale may not be needed but reliable cross-dating between two records is sufficient. One successfully applied method is the matching of methane among Antarctic and Greenland ice cores [1,2]. Methane is well suited for timescale synchronization through the last glacial because it is globally well mixed and exhibits rapid and large changes. For the Holocene, methane synchronization between ice cores is less suitable because this is a time period where CH_4 shows a limited number of significant sharp changes [3].

CO_2 , which is also a well mixed trace gas, shows variations during the Holocene with similar relative amplitudes and similar rates of change as methane but at different times [4,5]. CO_2 variations can therefore be used as an additional tool to synchronize time scales. In this paper, we use this method to synchronize the timescales of the Dome C, DML and the Taylor Dome ice cores from Antarctica, as high resolution CO_2 records of good quality measured in the same lab with the same procedure are available for each of these cores.

2 Measurements

Here we present CO_2 records from the Dome C (75°06'S, 123°21'E) and DML (Dronning Maud Land, 75°00'S, 00°04'E), ice cores, both drilled in the framework of the "European Project for Ice Coring in Antarctica" (EPICA). We increased the resolution of the Dome C data published in Flückiger et al. [5] by measuring CO_2 on an additional 498 samples at 83 different depth intervals, between 99 and 416 m depth, covering the period from 0 to 11.2 kyBP (thousand years before present, where present is chosen as AD 1950). In the DML ice core, CO_2 measurements were performed on 144 samples at 24 different depth intervals, between 170 and 450 m depth, covering the period from 1 to 6 kyBP. The period from 0 to 1 kyBP is covered by the data presented in Siegenthaler et al. [6]. For each depth level 6 samples were measured on a 60 - 100 mm length interval. The mean 1σ reproducibility of the CO_2 measurements is about 1 ppmv. The analytical method is described by Monnin et al.

* Corresponding author: Tel: ++41 31 631 44 66 Fax: ++41 631 87 42 E-mail address: monnin@climate.unibe.ch

[7].

Measurements of CO_2 on Dome C were also done in Grenoble at LGGE with a lower resolution and a different analytical technique than in Bern. These measurements generally agree with the data measured in Bern but show a larger scatter, especially for the second part of the Holocene period. These measurements will be discussed elsewhere. As we compare the Dome C and DML CO_2 measurements with those of Taylor Dome, we focus only on the Dome C and DML measurements performed in Bern with the same analytical technique as those of Taylor Dome. In any case, the inclusion of the Grenoble set of measurements would not change the conclusions of this paper.

The Dome C CO_2 record (Fig. 1) shows a decrease from a mean value of 265 ppmv between 11.2 and 10.0 kyBP to a mean value of 260 ppmv between 8.5 and 6.5 kyBP. After 6.5 kyBP, the CO_2 concentration increases to the preindustrial value of 280 ppmv. This increase does not appear to occur continuously, but rather in steps of up to about 5 ppmv in one to two centuries. The DML CO_2 record agrees quite well with the Dome C values with the exception of slightly higher values in the last millennium. Although the reason for this 1-2 ppmv discrepancy is still unknown, the values from DML in the last millennium may be more reliable than those from Dome C due to the higher resolution and the higher accumulation rate at DML ($64 \text{ kg m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ compared with $25 \text{ kg m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ for Dome C).

A comparison with the CO_2 record from the Taylor Dome ice core on the timescale used in Indermühle et al. [4] shows that Taylor Dome CO_2 is about 6 ppmv higher than in Dome C between 7 to 5 kyBP. From 5 to 2 kyBP the Taylor Dome record shows still higher CO_2 values than Dome C and DML, but by less than 5 ppmv.

3 Potential artefacts

One problem concerning the CO_2 measurements is the possibility of CO_2 enrichment by chemical reactions between impurities in the ice cores. The most likely sources are acid-carbonate reactions and the oxidation of organic compounds [8-10]. Generally it is assumed that artefacts are more likely in relatively warm ice. Detailed high resolution measurements over a full 55cm length of Dome C ice (mean annual surface temperature: -54.5°C) showed that in the Holocene the scattering of the CO_2 results in this core is slightly higher than the analytical reproducibility, indicating the existence of some artefacts caused by processes in the ice sheet or during the extraction procedure. However, these deviations are thought to be less than 1% [11]. The surface temperature of Taylor Dome is -42°C , and the question arises whether the CO_2 values of this core in the time interval 7.5 to 2 kyBP are higher due to an artefact or mismatches in the timescales. There are several arguments against

elevated values due to artefacts:

- Neighboring samples of Taylor Dome samples shows little scatter, which indicates generally very low artefacts.
- CO₂ values show a constant offset during several thousand years and not sporadic high values which are typical for artefacts.
- The Ca²⁺ concentration, which is an indicator for carbonate concentrations, over the time interval in question does not show anomalously high values [12].

Another argument supporting the hypothesis of an offset in the respective timescales is the shape of the stepwise increase of the CO₂ concentration. The CO₂ increase is often interrupted by plateaus at the same CO₂ levels in both records. The most evident example is the plateau around 266 ppmv recorded between 6 to 7 kyBP in the Taylor Dome ice core and between 5 to 6 kyBP in the Dome C ice core.

We conclude that an offset of the time scales is much more probable than an artefact causing too high CO₂ concentrations in the Taylor Dome ice core.

4 Chronologies

We are now interested in cross-dating both the gas and the ice timescales for the Dome C and Taylor Dome cores. For the Dome C ice core a timescale (*EDC1*) was constructed by Schwander et al. [13]. The absolute uncertainty of the timescale for the ice is estimated to ± 10 y back to 700 y and ± 200 y back to 10 kyBP. Back to 700 y the timescale was matched with historically documented and other well-dated volcanic signals. Between 700 and 7100 y the volcanic signals were matched to the Vostok GT4 timescale [14], which during this interval has been validated by comparison of ¹⁰Be [15] with the tree ring record of ¹⁴C. This comparison reveals an agreement of the Vostok GT4 timescale with the dendrochronology within ± 100 y (Raisbeck, pers. communication). From 7.1 through 11.2 kyBP, a flow model was adjusted to fit the end of the Younger Dryas (YD).

At a given depth, the age of the ice is older than that of the surrounding ice. This time difference, due to the fact that air bubbles in the ice are formed at the bottom of the firn layer, is referred to as Δ age. The depth at Dome C corresponding to the end of YD in the ice age was determined by comparing the Byrd and Dome C stable isotope records and identifying the YD in the Byrd ice core by using the CH₄ record and the Byrd Δ age value (see Schwander et al. [13] and references therein). The flow model was adjusted by assuming that accumulation scales with the saturation vapor pressure as a function of temperature (inferred from the deuterium content in the ice). Adjustments (13 %) to this relationship were used to produce the best fit to both the Vostok

GT4 comparison and the tie point associated with the end of the YD.

The value of Δ age in Dome C is about 2000 y in the Holocene and has an estimated uncertainty of about 10%. The estimated error is therefore about 200 years for the ice age and 200 years for the Δ age over the Holocene. An independent way to validate these error estimates is to compare the Dome C methane record of Flückiger et al. [5] with those of GRIP and GISP2 [3,16,17], two Greenland ice cores dated by counting annual layers. As already mentioned, the Holocene methane records shows only a few prominent features. One of these is the methane decrease recorded in the GRIP ice core around 8.2 kyBP, associated with the $\delta^{18}O$ decrease. This methane decrease is strongly attenuated in the Dome C ice core due to the gradual enclosure process in the ice. However, a methane minimum can be recognized in the Dome C ice core a little later, indicating that the Dome C gas age timescale is probably younger than GRIP by about 25 ± 50 years at this event [18]. Another prominent feature is the Younger Dryas/Holocene transition with its sharp methane concentration change. In the Dome C ice core the methane increase is recorded around 11.2 kyBP [7]. The same methane increase is recorded at 11.55 kyBP [17] in the GISP2 ice core and 11.6 kyBP in the GRIP ice core [16]. The Dome C gas age appears therefore to be about 350 y younger than the GRIP and GISP2 gas ages. This deviation is in the order of magnitude of the combined uncertainty of both 200 y for the ice age and Δ age indicated by Schwander et al. [13].

No published timescale is available yet for the DML ice core. We construct a tentative timescale by adjusting the DML timescale to Dome C by comparing the records of electrical conductivity of both cores. To obtain a gas age timescale we assume a constant Δ age value of 825 y.

The Taylor Dome CO₂ record presented by Indermühle et al. [4] used a gas age timescale obtained by matching the Taylor Dome methane and $\delta^{18}O_{atm}$ record to its well-dated GISP2 counterpart [19]. A more recent version of the gas age timescale, presented in Brook et al. [20], results in even more pronounced differences between the CO₂ records of Taylor Dome and Dome C. Both timescales were done by visually matching common inflection points in the methane and $\delta^{18}O_{atm}$ records. Between these points, the timescale was derived by simple interpolation. For clarity, we refer in the discussion which follows only to the more recent gas age of Brook et al. [20] for the comparisons with our new timescale.

For the Taylor Dome ice age the st9810 timescale from Steig et al. [12] is commonly used. This timescale was created independently from the Brook et al. [20] gas age timescale. For the Holocene, a 2-D finite element glacier flow model [21,22] was applied. The accumulation rate was assumed to be constant over the Holocene and adjusted to match a tie point associated with the end of the Younger Dryas. A key assumption for both the Taylor Dome [12] and Dome C [13] ice timescales is that the accumulation rate either did not change in the Holocene or changed as a simple function of temperature. As we will show, it does not appear that either of these assumptions is valid, and that both timescales may therefore need to be adjusted to obtain the best abso-

lute dating. However, because the link of the Dome C *EDC1* timescale [13] to the Vostok GT4 timescale [14] is supported by the comparison with dendrochronology (i.e. ^{14}C) up to 7 ky, the Taylor Dome timescale in this time period probably has a greater uncertainty than the Dome C timescale. Therefore, for the purposes of obtaining the best relative dating, we have chosen to adjust the Taylor Dome record to obtain a match to the *EDC1* timescale [13] for Dome C.

5 Synchronization of the CO_2 records

We begin by adjusting the gas timescale for Taylor Dome to that of Dome C using CO_2 . As the CO_2 record in the Holocene does not often show very distinct features but rather stepwise increases of a few ppmv, we used three different methods for the synchronization to test the consistency of the results. The first synchronization was done by matching the entire record visually. For the second synchronization we visually matched control points at areas with prominent features and interpolated with a spline between these points. In the third synchronization, an automated wiggle matching procedure was used, which randomly varies the timescale and searches for maximum correlation. This program was slightly modified from that of Schwander et al. [23]; the match was optimized using a mix between maximum correlation and minimum deviation between the records. The two first methods have the disadvantage of being subjective; the third method is objective and reproducible. Despite this advantage, automated methods are not necessarily more accurate than visual methods [24]. Because it is difficult to evaluate which of these methods is the most reliable we suggest to use the mean of all three. With this approach we were able to increase the correlation coefficient of the Taylor Dome CO_2 record with the Dome C and DML records from $r = 0.92$ for the Brook et al. [20] gas age to 0.98 for the CO_2 synchronized timescale. The resulting depth-gas age relationship is plotted in Fig. 2.

The automated wiggle-matching procedure provides an estimate of the uncertainty of the synchronization. A statistical evaluation using the scatter of the results with a correlation of $r > 0.9$ over any window of 20 successive Taylor Dome CO_2 measurements indicates a mean uncertainty of about 200 y, increasing to 300 y at 10 kyBP [23](see Fig. 2). An alternative estimate of the uncertainty is obtained from the degree of agreement between the three methods. The maximum deviation between the automated and visually matched methods, also plotted in Fig. 2, is in agreement with the statistical evaluation of the automated wiggle-matching, except for ages around 7 kyBP where differences are up to 450 y. On this basis, we estimate the uncertainty of the synchronization to be about 250 y from 0 to 6 kyBP, increasing to about 500y for ages older than 6 kyBP.

The age offset between the new CO_2 synchronized gas age for Taylor Dome and the Brook et al. [20] gas age increases from 800 y at a depth of about 100 m to over 1000 y between 120 and 330 m (corresponding to 7 kyBP on the new timescale), and decreases to values of about 300 y for the oldest part of the Holocene. The largest offset of 1550 y is observed at a depth of 190 m (see Fig. 2). The new timescale resulting from the CO_2 synchronization is therefore significantly younger for depths above 330 m corresponding to ages younger than 7 ky.

The Brook et al. [20] timescale was created using 7 control points in the Holocene. Only one of these control points - at 5.9 ky (the rest are older than 8 ky) contributes significantly to the inconsistency between the timescales. This control point was set by comparing the Taylor Dome methane record with that of GISP2. Because real differences in methane concentrations may exist between the hemispheres, a comparison between Antarctic records is more reliable than a comparison of records from both hemispheres. The methane records of Dome C [5] and Taylor Dome are plotted in Fig. 3 for comparison. In particular, the Dome C Methane record does not suggest any particular feature around 6 ky that might be used to precisely assign a control point. Due to the shape and the coarse resolution of the methane curves, the ability to verify the accuracy of the synchronization is limited, but the methane records are certainly not in contradiction with the new CO_2 synchronized timescale. Although the synchronization was done by comparing only the CO_2 records, the correlation coefficient of methane is increased from $r = 0.80$ for the Brook et al. [20] timescale to $r = 0.92$ providing an independent check of the consistency of the synchronization. An enhanced resolution of the Taylor Dome methane record would be useful to further improve the precision of the synchronization, especially for the older part of the Holocene.

6 Ice timescale and accumulation rate calculations

To obtain an ice age timescale from the new gas ages for Taylor Dome, calculation of the Δage value is needed. Δage values can be calculated with a firn densification model, if the temperature and snow accumulation rate are known. Because snow accumulation rates are not known *a priori*, this poses a difficulty that is usually resolved by inferring accumulation rate from some other measurement. Here we use an alternative approach, which minimizes the mismatch between accumulation rates obtained from two different methods. The derivative of the gas age timescale is used to obtain an initial layer thickness profile, which is corrected for layer thinning (using flow models [21,22]) to obtain an initial accumulation rate estimate. This estimate is used to calculate Δage , using the Herron-Langway empirical densification model [25] with stable isotopes as the proxy for temperature. From this, an ice timescale is

calculated directly by the addition gas age + Δ age = ice age, and a new accumulation rate is obtained. An optimization routine, which is described in detail elsewhere (Steig, in prep) is utilized to minimize the mismatch between the two accumulation rate estimates. Although this problem has no unique solution, we use a simple smoothness criterion (accumulation rate cannot vary more than 5% from point-to-point in 100-year increments) and allow for a mismatch of up to ± 200 years to obtain a set of normally distributed 100 solutions (standard deviation ± 180 years), and use the mean of these. As an additional constraint, we use the independent ice timescale of Hawley et al. [26] inferred from vertical strain rate measurements in the firn for the upper 130 m of the Taylor Dome core. The resulting accumulation rates, as well as Δ age and ice age values are shown in Fig. 4.

Our calculations suggest that accumulation at Taylor Dome increased from a value of about 0.03 m ice equivalent per year between 8 to 11.5 kyBP to a mean value of about 0.06 m ice equivalent per year from 6 kyBP to 2 ky BP. The record shows also smaller accumulation rate variations on a millennial time scale from 6 ky BP on.

Possible rapid or short duration changes in accumulation rates are smoothed out in the gas age timescale due to the gradual enclosure process at the bottom of the firn layer. This implies that even small short term irregularities in the gas age may represent large short term accumulation rate changes. On the other hand, small irregularities in the gas age may also arise from uncertainties in the synchronization. Our method is therefore not suited for detecting fast short termed accumulation rate changes. We therefore consider these millennial scale variations as uncertain. The long term trend, however, is a robust result of our calculations.

The change in slope of the long term trend of the accumulation rate around 6 kyBP is largely dependent on the accuracy of the timescale at this age. At 6 kyBP the potential uncertainty sources are estimated as follows: Dome C ice age ± 200 y, Dome C Δ age ± 200 y, synchronization uncertainty ± 250 y and Taylor Dome Δ age calculations ± 250 y. These uncertainties can clearly not account for the difference between the new timescale and st9810 of about 1700 years at 6 kyBP.

For ages older than 8 kyBP, the error in the Dome C gas age may be larger, due to a lack of independent control points. The CO₂ synchronization also has a larger error for ages older than 6 kyBP due to the smaller resolution and the shape of the CO₂ record. As mentioned above, the Dome C timescale is a little too young at the Younger Dryas. However, correcting this according to the GISP2 timescale would result in an even lower accumulation rate at Taylor Dome between 8 and 11.5 kyBP. Importantly, the long term accumulation rate changes inferred for Taylor Dome do not depend on the assumption that the Dome C timescale is strictly correct. We therefore conclude that the mean accumulation rate between 11 to 6 kyBP was significantly lower than between 6 to 1 kyBP.

The question arises if the deduced accumulation rates could not be influenced

by errors in the assumed thinning deduced from flow models. One independent way to check our results is the comparison with the isotopic composition of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$ of N₂) [27] enclosed in the bubbles. Due to gravitational fractionation, $\delta^{15}\text{N}$ is an indicator for minimum firn thickness (bubble close off depth) [28]. There is an uncertainty of about 10 m in this calculation depending on the thickness of the uppermost porous layers of the firn where gases are well mixed with the atmosphere. Accumulation changes of a factor two would have a significantly larger impact on the close-off depth. Figure 5 compares close-off depth calculated from $\delta^{15}\text{N}$ and from the Herron-Langway densification model [25], showing that both indicate a significant change around 6 ky. The $\delta^{15}\text{N}$ calculations suggest an even shallower close-off depth at ages older than 8 ky, which may indicate one of the following:

- The advective zone is deeper prior to 8 ky. This is plausible, because at Taylor Dome today areas with lower accumulation rate show permeable depth hoar formation to depths of several m [12].
- The accumulation rate prior to 8 ky is lower than we calculated, supporting our primary conclusion that accumulation rates have significantly increased through the Holocene.
- There is a smaller amount of dynamic thinning than calculated [21,22]. We consider this unlikely, but if it is correct, then we would have overestimated accumulation rate in the early part of the record, and that would also be consistent with our primary conclusion.

In summary, the $\delta^{15}\text{N}$ data confirm the results based on the CO₂ synchronization and it may suggest even lower accumulation rates in the early Holocene. The accumulation rate change of about a factor two is unexpected, on the basis of most previous estimates of accumulation rate change in the Holocene, which generally show little or no trend. A notable exception is the Law Dome cores [32], which shows a Holocene trend of similar magnitude. Thus, in at least two near-coastal locations, significant changes in precipitation or ablation have occurred during the Holocene. Importantly, the accumulation rate increase at both these sites corresponds with a long temperature decrease, as recorded both in the temperature proxies $\delta^{18}\text{O}$ and δD [2,12], and from borehole temperature measurements (G. D. Clow, pers. communication). This is in contradiction with the strong correlation of the accumulation rate with $\delta^{18}\text{O}$ values found in the Greenland records for the last glacial period [29] (though not for the Holocene [30]) and inferred for most other Antarctic ice cores. It is expected that at near-coastal sites like Taylor Dome and Law Dome, snowfall may be dependent on non-temperature linked effects like the moist-air cyclonic activity or sea ice conditions [12]. A decoupling of temperature from accumulation has also been reported in some parts of the Siple Dome [31] ice cores. The very strong decoupling of accumulation from temperature suggested by our new Taylor Dome timescale, however, is larger than might have been expected *a priori* and raises questions about the validity of other ice core

timescales, as one of the often-used assumptions is that the accumulation rate depends on the saturation vapor pressure over the ice [33,34,14,13].

7 Conclusions

Detailed measurements of the CO₂ concentration on the Dome C and DML ice cores exhibit differences up to 6 ppmv to the measurements of Indermühle et al. [4] from Taylor Dome. We attribute this disagreement to differences in the respective timescales. A new chronology for the Taylor Dome ice core established through CO₂ synchronization reveals that the accumulation has changed substantially during the Holocene, with a long term increase that shows little relation with the temperature history. Many timescales using ice flow models, especially those for Antarctic cores, are based partly on the assumption that the accumulation rate varies as the saturation vapor pressure over ice and is therefore a function of local temperature. This assumption is clearly not valid at Taylor Dome, and is likely to be substantially incorrect at other sites as well, notably in locations such as Law Dome and Siple Dome, which are at relatively low elevation and near coastal regions. At more-inland sites such as Dome C, independent validation of the ice core timescales suggests that the assumption is reasonable; however, it is unlikely to be strictly valid and caution is urged in applying it.

8 Acknowledgments

We thank E. J. Brook, T. Blunier, M. Hutterli, G. Raisbeck and M. L. Bender for fruitful discussions. This work is a contribution to the "European Project for Ice Coring in Antarctica" (EPICA), a joint ESF (European Science Foundation)/EC scientific programme, funded by the European Commission and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, The Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The measurements were supported by the Swiss NSF, the University of Bern and the "Bundesamt für Energie". The second author was supported in part by grant number 9526979 from the U.S. National Science Foundation.

References

- [1] T. Blunier, J. Chappellaz, J. Schwander, A. Dällenbach, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, J. Jouzel, H. B. Clausen, C. U. Hammer, S. J. Johnsen,

Asynchrony of Antarctica and Greenland climate change during the last glacial period, *Nature* 394, 1998, 739-743

- [2] E. J. Steig, E. J. Brook, J. W. C. White, C. M. Sucher, M. L. Bender, S. J. Lehman, D. L. Morse, E. D. Waddington, G. D. Clow, Synchronous climate changes in Antarctica and the North Atlantic, *Science* 282, 1998, 92-95
- [3] J. Chappellaz, T. Blunier, S. Kints, A. Dällenbach, J.-M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud, B. Stauffer, Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *J. Geophys. Res.* 102, 1997, 15987-15999
- [4] A. Indermühle, T. F. Stocker, H. Fischer, H. J. Smith, F. Joos, M. Wahlen, B. Deck, D. Mastroianni, J. Tschumi, T. Blunier, R. Meyer, B. Stauffer, Holocene carbon-cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica, *Nature* 398, 1999, 121-126
- [5] J. Flückiger, E. Monnin, B. Stauffer, J. Schwander, T. F. Stocker, J. Chappellaz, D. Raynaud, J.-M. Barnola, High resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂, *Global Biogeochem. Cyc.* 16, 2002, 10.1029/2001GB001417
- [6] U. Siegenthaler, E. Monnin, K. Kawamura, R. Spahni, J. Schwander, B. Stauffer, T. F. Stocker, J.-M. Barnola, H. Fischer, Supporting evidence from the EPICA Dronning Maud Land ice core for atmospheric CO₂ changes during the past millennium, *Tellus*, 2004, submitted
- [7] E. Monnin, A. Indermühle, A. Dällenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, J.-M. Barnola, Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination, *Science* 291, 2001, 112-114
- [8] M. Anklin, J.-M. Barnola, J. Schwander, B. Stauffer, D. Raynaud, Processes affecting the CO₂ concentrations measured in Greenland ice, *Tellus* 47B, 1995, 461-470
- [9] H. J. Smith, M. Wahlen, D. Mastroianni, K. C. Taylor, P. A. Mayewski, The CO₂ concentration of air trapped in Greenland Ice Sheet Project 2 ice formed during periods of rapid climate change, *J. Geophys. Res.* 102, 1997, 26577-26582
- [10] J. Tschumi, B. Stauffer, Reconstructing the past atmospheric CO₂ concentration based on ice core analyses: open questions due to in situ production of CO₂ in the ice, *J. Glaciol.* 46, 2000, 45-53
- [11] B. Stauffer, J. Flückiger, E. Monnin, T. Nakazawa, S. Aoki, Discussion of the reliability of CO₂, CH₄ and N₂O records from polar ice cores, in: H. Shoji and O. Watanabe (Ed.), *International Symposium on the Dome Fuji Ice Core and Related Topics*, *Memoirs of National Institute of Polar Research*, Tokyo, 2003, 139-152
- [12] E. J. Steig, D. L. Morse, E. D. Waddington, M. Stuiver, P. M. Grootes, A. Mayewski, M. S. Twickler, S. I. Whitlow, Wisconsinian and Holocene climate history from an ice core at Taylor Dome, western Ross Embayment, Antarctica, *Geografiska Annaler* 82, 2000, 213-235

- [13] J. Schwander, J. Jouzel, C. U. Hammer, J. R. Petit, R. Udisti, E. Wolff, A tentative chronology of the EPICA Dome Concordia ice core, *Geophys. Res. Lett.* 28, 2001, 4243–4246
- [14] J. R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pépin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420'000 years from the Vostok ice core, *Antarctica, Nature* 399, 1999, 429–436
- [15] G. M. Raisbeck, F. Yiou, E. Bard, D. Dollfus, J. Jouzel, J. R. Petit, Absolute dating of the last 7000 years of the Vostok ice Core using ^{10}Be , *Mineralog. Mag.* 62A, 1998, 1228
- [16] T. Blunier, J. Schwander, B. Stauffer, T. Stocker, A. Dällenbach, A. Indermühle, J. Tschumi, J. Chappellaz, D. Raynaud, J.-M. Barnola, Timing of the Antarctic Cold Reversal and the atmospheric CO_2 increase with respect to the Younger Dryas event, *Geophys. Res. Lett.* 24, 1997, 2683–2686
- [17] J. P. Severinghaus, T. Sowers, E. J. Brook, R. B. Alley, M. L. Bender, Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature* 391, 1998, 141–146
- [18] R. Spahni, J. Schwander, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz, D. Raynaud, The attenuation of fast atmospheric CH_4 variations recorded in polar ice cores, *Geophys. Res. Lett.* 30, 2003, 1571, doi:10.1029/2003GL017093
- [19] E. J. Brook, J. Severinghaus, S. Harder, M. Bender, Atmospheric methane and millennial scale climate change, in: P. U. Clark, R. S. Webb, L. Keigwin, *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, 1999, 165–176
- [20] E. J. Brook, S. Harder, J. Severinghaus, E. J. Steig, C. M. Sucher, On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period, *Global Biogeochem. Cyc.*, 14, 2000, 559–572
- [21] E. J. Steig, D. L. Morse, E. D. Waddington, P. J. Polissar, Using the sunspot cycle to date ice cores, *Geophys. Res. Lett.* 25, 1998, 163–166
- [22] D. L. Morse, *Glacier Geophysics at Taylor Dome, Antarctica*, PhD thesis, 1997, University of Washington
- [23] J. Schwander, T. Sowers, J.-M. Barnola, T. Blunier, A. Fuchs, B. Malaizé, Age scale of the air in the Summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *J. Geophys. Res.* 102, 1997, 19483–19494
- [24] L. E. Lisiecki, P. A. Lisiecki, Application of dynamic programming to the correlation of paleoclimate records, *Paleoceanography* 17(4), 2002, 2001PA000733
- [25] M. M. Herron, C. C. Langway, Firn densification: An empirical model, *J. Glaciol.* 25, 1980, 373–385

- [26] R. L. Hawley, E. D. Waddington, D. L. Morse, N. W. Dunbar, and G. A. Zielinski, Dating firn cores by vertical strain measurements, *J. Glaciol.* 48, 2002, 401–406
- [27] C. M. Sucher, *Atmospheric gases in the Taylor Dome ice core: Implications for East Antarctic climate change*, M. S. thesis, University of Rhode Island, 1997
- [28] T. M. Sowers, M. Bender, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, The $\delta^{15}\text{N}$ 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, *J. Geophys. Res.* 97, 1992, 15683–15697.
- [29] D. Dahl-Jensen, S. J. Johnsen, C. U. Hammer, H. B. Clausen, J. Jouzel, Past accumulation rates derived from observed annual layers in the GRIP ice core from Summit, central Greenland, in: W. R. Peltier, *Ice in the Climate System*, NATO ASI Series Vol. I 12, Springer, Heidelberg, 1993, 517–532
- [30] K. M. Cuffey, G. D. Clow, Temperature, accumulation and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *J. Geophys. Res.* 102, 1997, 26383–26396
- [31] K. C. Taylor, J. W. C. White, J. P. Severinghaus, E. J. Brook, P. A. Mayewski, R. B. Alley, E. J. Steig, M. K. Spencer, E. Meyerson, D. A. Meese, G. W. Lamorey, A. Grachev, A. J. Gow, B. A. Barnett, Abrupt climate change around 22 ka on the Siple Coast of Antarctica, *Quat. Sci. Rev.* 23, 2004, 7–15
- [32] T. D. van Ommen, V. Morgan, M. A. J. Curran, Deglacial and Holocene changes in accumulation at Law Dome, *Ann. Glaciol.* 39, in press
- [33] J. Jouzel, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, M. Bender, J. Chappellaz, C. Genthon, V. M. Kotlyakov, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, J. R. Petit, D. Raynaud, G. Raisbeck, C. Ritz, T. Sowers, M. Stievenard, F. Yiou, P. Yiou, Extending the Vostok ice-core record of paleoclimate to the penultimate glacial period, *Nature* 364, 1993, 407–412
- [34] J. Jouzel, C. Waelbroeck, B. Malaizé, M. Bender, J. R. Petit, M. Stievenard, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, T. King, V. M. Kotlyakov, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, D. Raynaud, C. Ritz, T. Sowers, Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records, *Clim. Dyn.* 12, 1996, 513–521

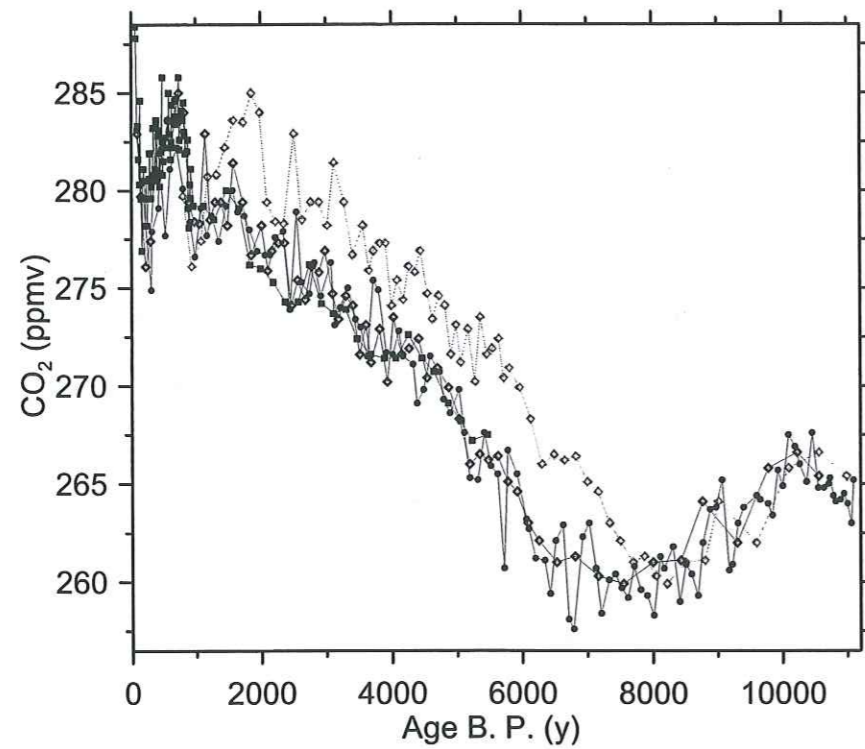


Fig. 1. CO₂ records over the Holocene. Squares: DML data. Dots: Dome C data. Diamonds: Taylor Dome data on the new timescale by matching the CO₂ records. Grey diamonds: Taylor Dome data on the timescale according to Brook et al. [20].

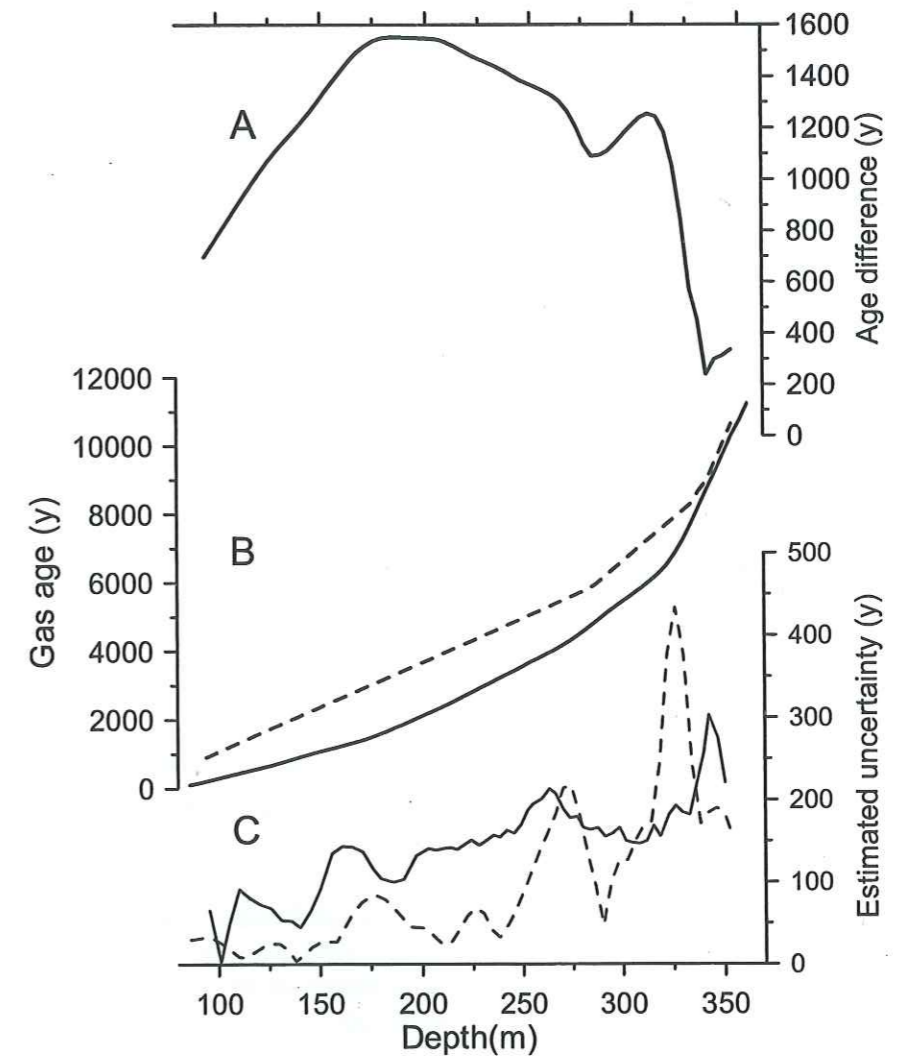


Fig. 2. A: Age offset between the Taylor Dome timescale by Brook et al. [20] and this work. B: black line: Depth-gas age relationship of the Taylor Dome ice core determined by CO₂ synchronization with Dome C. Dashed line: Depth-gas age relationship of the Brook et al. [20] timescale. C: Uncertainty estimation of the synchronization. Black line: Statistical evaluation considering all results with a correlation coefficient $r > 0.90$ (see text). Dashed line: Maximum difference between the automated and manual methods.

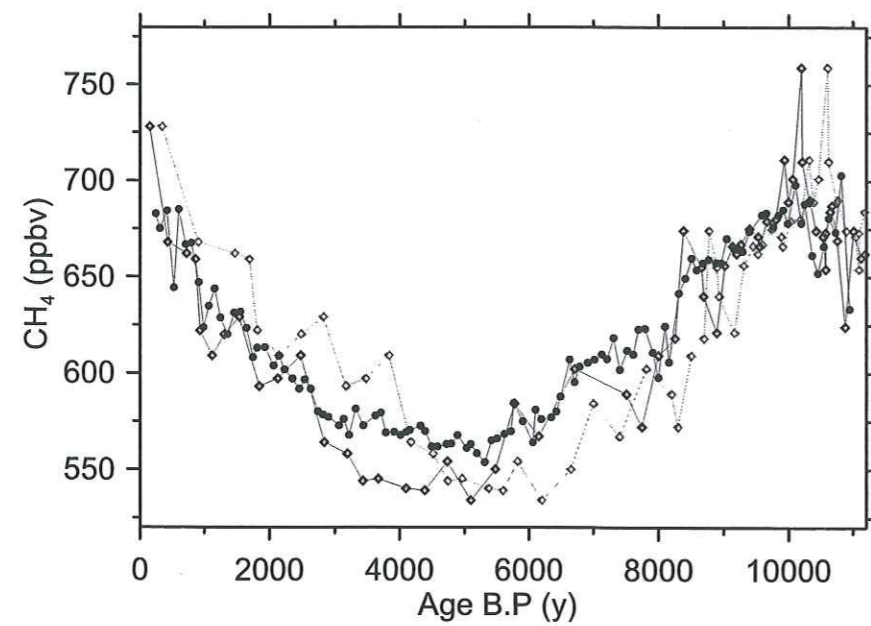


Fig. 3. Methane records over the Holocene. Dots: Dome C data. Diamonds: Taylor Dome data on the new timescale by matching the CO₂ records. Grey diamonds: Taylor Dome data on the timescale according to Brook et al. [20]. The methane data are from Flückiger et al. [5] and Brook et al. [20].

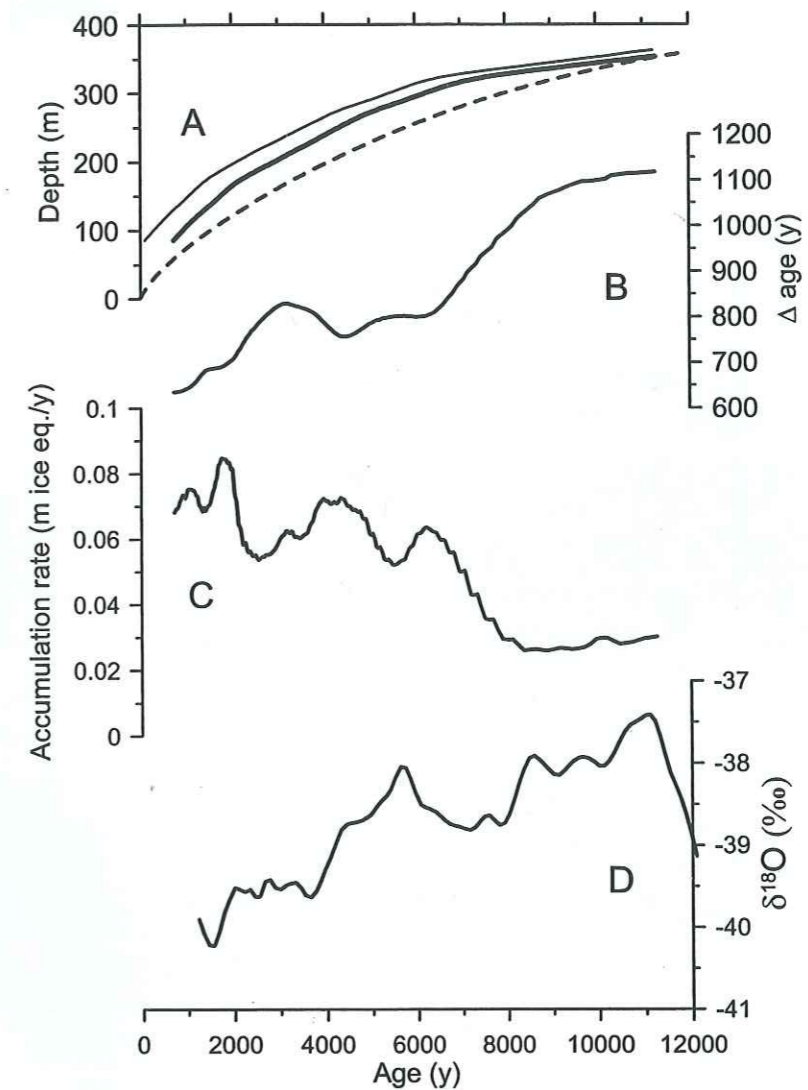


Fig. 4. A: Depth-age relationship of: Thin line: Taylor Dome gas age determined by CO₂ synchronization with Dome C. Thick line: Ice age calculated from the CO₂ synchronized gas age (see text). Dashed line: st9810 ice age according to Steig et al. [12]. B: Calculated Δ age values of the CO₂ synchronized timescale (see text). C: Calculated Accumulation rates at Taylor Dome according to the CO₂ synchronized timescale (see text). D: Spline with a cut-off frequency of 750 y through the Taylor Dome oxygen isotope record as a proxy for local temperature [2,12].

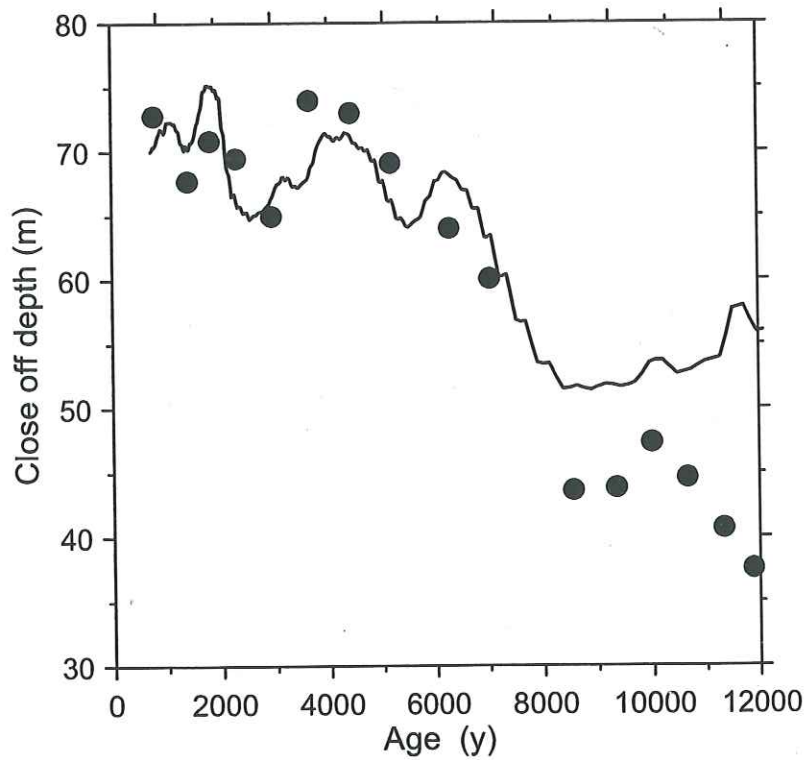


Fig. 5. Comparison of close-off depths calculated from the Herron-Langway densification model and from $\delta^{15}\text{N}$ measurements [27]. For Herron-Langway, a bubble-close-off density of 0.82 g/cm^{-3} is used; for $\delta^{15}\text{N}$, an advective layer thickness of 5 m is used.