Variabilité du cycle hydrologique atmosphérique en régions polaires à partir de mesures des isotopes stables de l'eau dans la vapeur, les précipitations et les carottes de névé

Christophe Leroy-dos Santos

▶ **To cite this version:**

Christophe Leroy-dos Santos. Variabilité du cycle hydrologique atmosphérique en régions polaires à partir de mesures des isotopes stables de l'eau dans la vapeur, les précipitations et les carottes de névé. Océan, Atmosphère. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASJ006 . tel-03214337

HAL Id: tel-03214337
https://theses.hal.science/tel-03214337

Submitted on 1 May 2021

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.

Thèse de doctorat

NNT : 2021UPASJ006

université PARIS-SACLAY

Variabilité du cycle hydrologique atmosphérique en régions polaires à partir de mesures des isotopes stables de l'eau dans la vapeur, les précipitations et les carottes de névé

Variability of the atmospheric hydrological cycle in polar regions through water stable isotopes measurements in vapor, precipitation and firn cores

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 129, Sciences de l'Environnement d'Ile-de-France (SEIF)
Spécialité de doctorat : océan, atmosphère, climat et observations spatiales
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, 91191, Gif-sur-Yvette, France
Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay, le 26/03/2021, par

Christophe LEROY-DOS SANTOS

Composition du Jury

Christelle MARLIN Professeure des universités, Paris-Saclay (UVSQ)	Présidente
Aléxis BERNE Associate professor, EPFL	Rapporteur & Examinateur
Christine VALLET-COULOMB Maître de conférences, CEREGE	Rapporteure & Examinatrice
Ghislain PICARD Maître de conférences, IGE	Examinateur

Direction de la thèse

Amaëlle LANDAIS Directrice de recherche, LSCE (CNRS)	Directrice de thèse
Elise FOURRE Chercheuse, LSCE (CEA)	Co-directrice de thèse

Remerciements

Il aura fallu que l'on me fasse confiance lors de mon long parcours sinueux pour qu'un jour, à 35 ans, je puisse me présenter comme futur docteur ! Ces remerciements sont l'occasion d'exprimer sincèrement l'immense gratitude à toutes les personnes qui m'ont amené à croire que c'était possible.

"T'inquiète, je gère..."
Je remercie mes parents, évidemment, qui m'ont toujours soutenu, et cela malgré des résultats qui ont pu flancher une fois la porte de la vie sociale ouverte...

Adèle, c'est peu de choses de dire que tu partages ma vie... Merci, de m'avoir supporté et encouragé jusqu'au bout... Même lorsque j'ai été le premier (le dernier ?) des relous. Merci aussi à mes filles, Colette et Prune, qui part leur seule présence m'ont sorti la tête de l'eau, ou mis la tête dans l'eau, lorsque je n'en pouvais plus. Dans tous les cas c'est rafraîchissant.

Ensuite, je remercie mes amis (vous lister n'aurait aucun sens, et puis c'est trop dangereux !) qui sont, à beaucoup d'égard, ma famille. Je ne compte pas les discussions que l'on a pu avoir, les encouragements sincères et les conseils auxquels j'ai eu droit, les rires, les ambitions, les voyages et les projets que j'ai partagés avec vous et qui me portent depuis de très nombreuses années. Sans ça je ne suis rien.

Impossible pour moi de clore ces remerciements personnels sans évoquer le ballon rond. Merci aux dribleurs, aux sprinteurs, aux tacleurs, aux centreurs, aux snipers, aux bourrins, aux rageux, aux lulus, aux frapacôtés, aux frappes en bois et aux gueules de bois, aux pieds carrés, à la demontada (la vraie), aux Super Bocks, à Roger Milla et aux Amicales d'avoir si intensément ponctué chaque semaine.

Enfin, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont accordé leur confiance académique durant ce parcours qui ne l'était que peu.

Merci Benoit et Damien de m'avoir affirmé que j'avais ma place parmi les scientifiques à la suite de ce stage sur ce beau télescope, au Chili. Cette reconnaissance m'a suivi jusqu'à aujourd'hui.

Merci Gilles de m'avoir toujours soutenu et recommandé, malgré les erreurs et les coups de sang, depuis cette hivernage à Dôme C.

Ensuite, après une expérience à l'Institut de la Vision qui a failli me faire tout arrêter (malgré des collègues en or), j'ai eu la chance de croiser la route de Valérie.

Merci beaucoup Valérie, tu m'as fait confiance alors que je n'avais que ma motivation à te proposer. Grâce à toi, j'ai pu intégrer l'équipe GLACCIOS du LSCE. J'y ai alors croisé des collègues "de ouf" qui m'ont beaucoup appris.

Merci à Anais et Cécile, qui m'ont toujours si bien conseillée dans TOUS les domaines.

Merci à Mathieu d'avoir pris le temps de m'aiguiller lors de mes premiers pas vers les isotopes stables de l'eau !

Merci à Fred (un peu à Mathieu aussi) de m'avoir ouvert la voie du VRAI café et d'avoir partagé tant de discussions culinaires qui remontent le morale lorsqu'une idée de génie tombe à l'eau.

Merci à Margaux, Antoine et Aymeric d'avoir été les fameux compagnons de thèse (même si, Aymeric, je ne te pardonnerai jamais d'avoir publié avant moi).

Merci à Olivier C. qui m'a montré comment taper sur un Picarro pour qu'il fonctionne.

Merci à Olivier J. de m'avoir appris à coder pour que ça fonctionne.

Merci à Benedicte qui manie le passeur comme personne.

Merci à Morgane, Roxanne, Ilaria, Ji-Woong et tous ceux que j'ai croisé et qui ont donné du sens à tous ces trajets sous la pluie ou la brume vers le plateau.

Je finis avec Amaelle et Elise, le duo d'enfer dont rêvent en secret tous les doctorants. Merci à vous pour tout ce que j'ai appris à vos côtés. L'encadrement XXL, de référence, trois étoiles, sky is the limit, top of the pop, etc. que l'on souhaite à tous. Si je suis fier de mon travail aujourd'hui c'est parce que je le juge au travers de votre exigence et de vos compétences. Merci les cheffes même si, de toutes façons, "on était large".

PS : Puisqu' "à quelque chose malheur est bon", je remercie Manu et Juan qui ont tenu à écarter tous types de distractions de la dernière ligne droite ! C'est sans doute la première et la dernière fois que je les remercie en revanche.

Table des matières

1 Contexte climatique et objectif de cette étude 5

2 Les isotopes de l'eau 15

2.1 Les concepts physiques 16

2.1.1 Le formalisme delta 17

2.1.2 Le fractionnement à l'équilibre 18

2.1.3 Le fractionnement hors-équilibre 22

2.2 Application au cycle hydrologique 23

2.2.1 Distillation de Rayleigh 25

2.2.2 Paramètre de second ordre : l'excès en deutérium 28

2.2.3 Évaporation d'une surface d'eau 28

2.2.4 Condensation dans les nuages 29

2.2.5 Mélanges des masses d'air 30

2.2.6 La modélisation numérique 31

3 Mesure de la composition isotopique dans le cycle hydrologique 33

3.1 Spectromètre de masse 34

3.2 Spectromètre optique 37

3.2.1 La concentration d'un gaz : Loi de Beer-Lambert 37

3.2.2 Principe de mesure de la technologie CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) 38

3.2.3 Profil d'une raie d'absorption et intensité de transition . 41

3.3 L'étalonnage des spectromètres lasers 42

3.4 Un nouvel instrument d'étalonnage : Low-humidity level generator (LHLG) 43

3.4.1 Introduction 43

3.4.2 A dedicated robust instrument for water vapor generation at low-humidity for use with a laser water isotope analyzer in cold and dry polar regions 44
3.4.3 Conclusion et perspectives 66

4 Le signal isotopique de la vapeur au Svalbard permet d'identifier l'origine des masses d'air en hiver 67
4.1 L'étude du cycle hydrologique en Arctique : le Svalbard, un lieu clé 67
4.2 A 4.5 year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin 69
4.3 Conclusion 88

5 L'étude du cycle hydrologique en Terre Adélie 91
5.1 Introduction 92
5.2 Étude préliminaire sur une carotte de névé côtière : ASUMA . . 96
5.2.1 Reconstitution du signal enregistré grâce aux ré-analyses : Carotte composite 98
5.2.2 Température et intermittence des précipitations 99
5.2.3 Phénomènes de post-déposition : la diffusion et l'érosion 102
5.2.4 Conclusion 106
5.3 Séries isotopiques à Dumont D'Urville 108
5.3.1 Aperçu climatologique 108
5.3.2 La composition isotopique de la vapeur d'eau déterminée par la variabilité des vents catabatiques en été à Dumont d'Urville, sur la côte est de l'Antarctique 115
5.3.3 Nouvelle campagne de mesure de la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation à DDU : ADELISE 129
5.3.4 Comparaison des régimes de vent catabatique en été sur 3 saisons : influence de la glace de mer ? 143
5.3.5 Rivière atmosphérique : quels impacts les évènements extrêmes peuvent avoir sur les enregistrements dans le névé ? 147

6 Conclusion et perspectives 155

Annexes **163**

7 Campagne de mesure EAIIST : résultats préliminaires **163**

8 Matériel Supplémentaire du Chapitre 3 **167**

9 Matériel Supplémentaire du Chapitre 4 **175**

10 Activités de communication scientifique **193**

Table des figures **195**

Liste des tableaux **205**

Bibliographie **229**

Chapitre 1

Contexte climatique et objectif de cette étude

Dans cette introduction je présente les enjeux qui incitent à étudier en détail le climat polaire et son évolution. J'introduirai ensuite les problématiques liées à l'étude des archives climatiques et l'interprétation des enregistrements isotopiques. Nous verrons pourquoi ce travail de thèse est nécessaire pour améliorer la compréhension de la variabilité du cycle hydrologique atmosphérique.

Changement climatique : l'état du climat

Le climat sur Terre se réchauffe. Les enregistrements et les modèles montrent une augmentation de la température de l'atmosphère de 1°C depuis l'ère pré-industrielle de référence (1850-1900) et une accélération de cette augmentation depuis 1975 (voir figure 1.1). L'origine anthropique de cette évolution récente est bien établie. La quantité de gaz à effet de serre libérée par an dans l'atmosphère, par l'activité humaine, a doublé entre 1970 et aujourd'hui (en passant de 27 Gt à plus de 50 Gt) (Edenhofer, O. et al., 2014). Le rythme s'accélère, et la quantité de CO2 dans l'atmosphère est passée de 280 $ppmv$ environ, sur la période pré-industrielle, à plus de 400 $ppmv$ aujourd'hui, un record atteint la dernière fois il y a 3 millions d'années (Willeit et al., 2019).

Une des conséquences redoutées du réchauffement climatique est liée à l'élévation du niveau des mers qui s'accélère également ces dernières années et pourrait atteindre 1 mètre d'ici la fin du XXI^{ème} siècle par rapport au niveau pré-industriel (Pörtner et al., 2019). Les enjeux économiques, sociaux et sanitaires sont énormes à la vue des 280 millions de personnes (minimum)

directement exposées à la montée des eaux. Durant le XX^{ème} siècle, l'expansion thermique des océans était la cause principale de l'élévation du niveau des mers. Depuis le début du XXI^{ème} siècle les contributions à cette élévation ont évolué. Sur la période 2006-2015, la fonte des calottes glaciaires et des autres glaciers est la principale source d'élévation du niveau de la mer (entre 1,7 et 1,9 $mm.yr^{-1}$), dépassant l'effet de la dilatation thermique des océans (entre 1,1 et 1,7 $mm.yr^{-1}$). Cette accélération des contributions continentales est due à l'augmentation combinée de la perte de glace des calottes glaciaires du Groenland et de l'Antarctique. La perte de masse de la calotte glaciaire de l'Antarctique a triplé entre 2007 et 2016 par rapport à 1997-2006. Pour le Groenland, la perte de masse a doublé au cours de la même période. L'Antarctique et le Groenland sont les deux plus gros réservoirs d'eau douce de la planète, on estime leur apport potentiel à l'élévation du niveau des mers à 57.2 m et 7.4 m respectivement (Smith et al., 2020). La taille de ces 2 réservoirs et l'évolution récente de leurs contributions à l'augmentation du niveau des océans ont mis en lumière l'importance des régions polaires dans un contexte de réchauffement climatique.

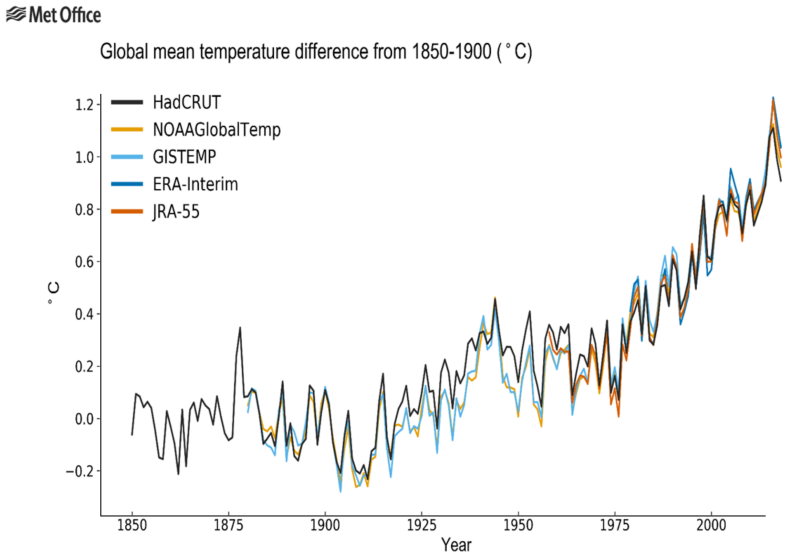


FIGURE 1.1 – Global annual mean temperature difference from preindustrial conditions (1850–1900). The two reanalyses (ERA5 and JRA-55) are aligned with the in situ datasets (HadCRUT, NOAAGlobalTemp and GISTEMP) over the period 1981–2010. Data for 2020 run from January to October. Figure extracted from UK Met Office Hadley Centre.

Évolution du niveau des mers : le bilan de masse des calottes polaires

Le niveau des mers va continuer d'augmenter et vraisemblablement s'accélérer. Les projections climatiques du GIEC [1] se répartissent selon plusieurs scénarios RCP (Representative Concentration Pathway) liés à l'évolution de la concentration de gaz à effet de serre, et donc du forçage radiatif associé, à horizon 2100. Le scénario RCP8.5 [2] évalue la hausse du niveau des mers en 2100 à 0.84 $\pm$ 0.26 m (0.43 $\pm$ 0.15 m pour le scénario RCP2.6 [3]), par rapport au niveau actuel. Les incertitudes qui entourent ces estimations sont principalement liées aux différences entre les modélisations de l'évolution du bilan de masse des calottes polaires.

La masse des calottes glaciaires augmente grâce à l'accumulation de neige et diminue via 4 processus : 1) la fonte de surface, 2) la sublimation de la neige de surface, 3) le vêlage et 4) l'effondrement des plate-formes de glace (ice-shelf) ou l'écoulement d'un glacier dans l'océan (Benn et al., 2017; Depoorter et al., 2013; Rignot et al., 2013; Genthon and Krinner, 2001). La somme de ces mécanismes concurrents régule la masse d'une calotte et son évolution temporelle aux différentes échelles. Elle va dépendre des interactions entre la glace, l'océan et l'atmosphère.

Variabilités naturelle et anthropique

Le cycle hydrologique atmosphérique est à la base de l'accumulation de neige sur les calottes et comme le montre les projections climatiques sur la figure 1.2, le taux de précipitation sur les calottes polaires devrait être modifié significativement au cours du XXI^{ème} siècle du fait du réchauffement climatique. Cette évolution s'ajoute à la dynamique interne et naturelle du climat qui permet de comprendre pourquoi la température moyenne de surface en péninsule Antarctique diminue depuis la fin des années 90 (Turner et al., 2016) ou l'arrivée de certains évènements extrêmes de précipitation (Nicolas et al., 2017), par exemple. Au final, pour comprendre les évolutions futures du cycle hydrologique atmosphérique polaire, il est nécessaire de déconvoluer le signal anthropique de la variabilité naturelle du climat.

1. Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
2. RCP8.5 : scénario pessimiste (forçage radiatif > 8.5 $W.m^{-2}$ d'ici à 2100, soit environ 1370 *ppmv* de CO2 dans l'atmosphère), réchauffement de 4°C en moyenne.
3. RCP2.6 : scénario optimiste (forçage radiatif > 2.6 $W.m^{-2}$ d'ici à 2100, soit environ 450 *ppmv* de CO2 dans l'atmosphère), réchauffement en dessous de 2°C en moyenne.

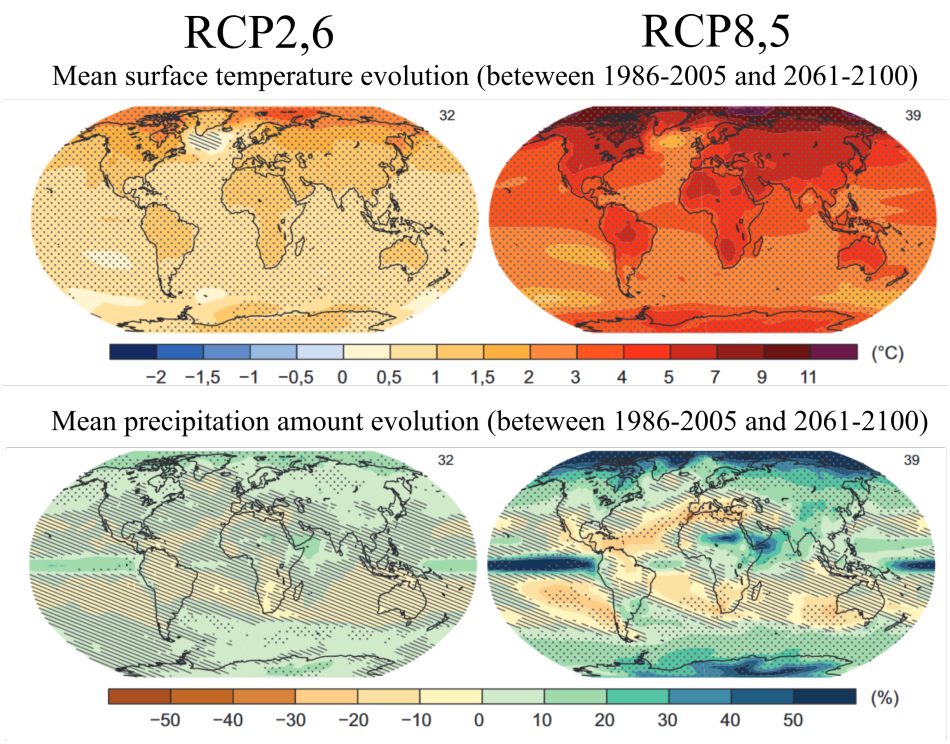


FIGURE 1.2 – Maps of the CMIP5 multi-model means for the RCP2.6 and RCP8.5 scenarios over the period 2081-2100 for: a) the change in annual mean surface temperature, b) the mean percentage change in annual mean precipitation. The number of CMIP5 models used to compute the multi-model mean is shown in the upper right-hand corner of each image. For maps a) and b), the hatches indicate regions where the multi-model mean is low relative to the internal natural variability (i.e. less than one standard deviation of the internal natural variability over 20-year averages). Dotted lines indicate regions where the multi-model mean is large relative to the internal natural variability (i.e., greater than two standard deviations of the internal natural variability over 20-year means) and where at least 90% of the models agree on the sign of change. Extracted from Stocker T.F. et al. (2013)

Les carottes de glace

En Arctique et surtout en Antarctique, les données météorologiques disponibles permettent très partiellement de remonter au delà de 1979 (date des premières données satellites). L'étude de la variabilité interne nécessite des reconstructions climatiques plus longues afin de permettre la détection de phénomènes à différentes échelles de temps et de comprendre quelles dynamiques caractérisent le cycle hydrologique atmosphérique de l'ère pré-industrielle en région polaire. Les carottes de névé présentent un intérêt particulier dans ce cas. Dans les régions polaires où les températures sont rarement positives, les précipitations successives sont stockées et avec elles une partie du signal climatique,

notamment via leur composition en isotopes stables de l'eau.

Cycle hydrologique atmosphérique : les isotopes de l'eau

Dans l'atmosphère, l'eau est sujette à de nombreux changements de phase. Chacun de ces changements de phase modifie l'abondance relative des isotopes lourds et légers. La composition isotopique de la vapeur d'eau et des précipitations (exprimée en δ^{18}O et δD) constitue alors un traceur intégré des processus impliqués dans le cycle hydrologique atmosphérique. Les conditions d'évaporation sont reflétées par le paramètre de second ordre, l'excès en deutérium ($d - excess$, résultant d'une combinaison des mesures de δ^{18}O et δD). Historiquement, les isotopes de l'eau sont utilisés dans les carottes de glace comme une mesure indirecte (proxy) de la température du site. Ces interprétations se basent sur l'hypothèse d'une relation linéaire entre la composition isotopique et température.

Les limites de l'interprétation linéaire

La température n'est pas le seul paramètre qui influence la composition isotopique de la vapeur ou des précipitations. Les autres conditions météorologiques (i.e. humidité relative, le vent) au moment des changements de phase dans le cycle hydrologique modifient également le signal. De plus, une fois que les précipitations sont déposées, des phénomènes de diffusion des isotopes dans les porosités du manteau neigeux, en plus des interactions avec l'atmosphère, modifient à leur tour le signal isotopique. Ces processus ont été étudiés de plusieurs façons : (1) par l'étude des processus locaux affectant les variations de composition isotopique de l'eau dans la vapeur d'eau, les précipitations, la neige de surface et le névé ; (2) par des études croisées de plusieurs traceurs isotopiques et chimiques dans les carottes superficielles à très haute résolution.

Tout d'abord, au cours de la dernière décennie, grâce au développement de la mesure isotopique de la vapeur d'eau en continu par spectroscopie optique, plusieurs travaux se sont penchés sur l'étude des processus locaux de déposition et de post-déposition en milieu polaire. Steen-Larsen et al. (2014a) a pour la première fois mesuré la composition isotopique de la neige de surface et de la vapeur en parallèle durant les étés 2011 et 2012 à NEEM, au Groenland. Il a pu constater qu'entre deux évènements de précipitations, les changements de la composition isotopique de la neige en surface sont liés aux changements dans la vapeur près de la surface directement influencée par la dynamique at-

mosphérique. Grâce au premier enregistrement de la composition isotopique de la vapeur au sud du Groenland, (Bonne et al., 2015, 2014) a étudié la signature spécifique d'une rivière atmosphérique ayant causé un épisode de fonte de surface sur la calotte groenladaise. En Antarctique, Ritter et al. (2016) a observé des cycles diurnes parallèles dans la composition isotopique de la vapeur et de la neige de surface à Kohnen qu'il lie aux cycle diurnes de température classiquement observés sur le plateau. Au contraire, à Dôme C où le réservoir de vapeur dans la couche limite est deux fois plus petit, Casado et al. (2018) a observé une anti-corrélation entre les signaux isotopiques de la neige de surface et de l'air à 2m. Ces études mettent en évidence les interactions entre le manteau neigeux et les dynamiques de la couche limite atmosphérique qu'il faut prendre en compte au moment d'interpréter les signaux des carottes de névé.

D'autres auteurs ont étudié les corrélations entre variations de composition isotopique, variations de composition chimique dans les carottes de névé et données climatiques récentes pour mieux comprendre l'origine du signal isotopique de l'eau des carottes de glace. Ainsi, Sentia Goursaud (2018) a analysé deux carottes courtes de névé forées en Terre Adélie, sur la côte Antarctique. Les corrélations entre les enregistrements de δ^{18}O et les données de température (issues de ré-analyses ou de station météo) sont très faibles. Sentia Goursaud (2018) propose une possible variabilité saisonnière de la relation isotope-température ou l'influence d'autres facteurs météorologiques (i.e. régime de vente catabatique ou origine des précipitations) comme explication. Également, Sinclair et al. (2014) a étudié les variations de glace de mer en mer de Ross grâce au signal de $d - excess$, reflétant les conditions d'évaporation, couplé à des indicateurs chimique dans une carotte de Whitehall Glacier (WHG). Elle attribue les variations observées au renforcement des vents du sud et à l'advection plus importante de la glace de mer vers le nord.

Les études sur la composition isotopique de la vapeur citées ne concernent que des enregistrements sur de courtes périodes lors de saisons d'été (excepté Bonne et al. (2014) avec une série discontinue à 61°N). Or, en région polaire, c'est l'hiver que la variabilité est la plus importante, notamment du fait des tempêtes de moyennes latitudes qui apportent des masses d'air chaudes et humides, synonymes de précipitations. De plus, il faut de longues séries de données afin de comparer aux signaux archivés dans les carottes de névé. Cela permet de s'affranchir de l'erreur sur la chronologie, par exemple, et étudier la variabilité inter-annuelle. C'est ainsi que l'on peut distinguer les facteurs

météorologiques influents. Mais la mesure de la composition isotopique de la vapeur l'hiver est un véritable défi technique. En plus d'être une des régions les plus isolée du monde, l'Antarctique est l'endroit le plus sec où les instruments de mesure peinent à fonctionner.

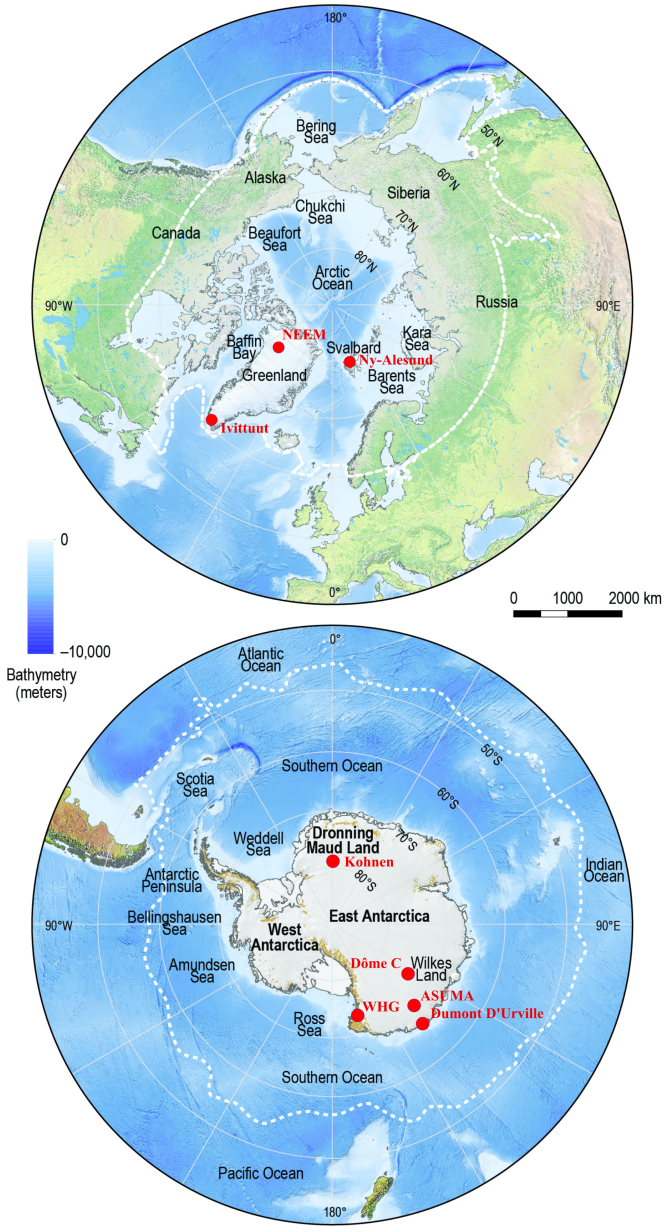


FIGURE 1.3 – The Arctic (top) and Antarctic (bottom) polar regions. Main locations referred to in the text are marked in red. Dashed lines denote approximate boundaries for the polar regions representative of their spatial footprint that varies in relation to particular cryosphere and ocean elements or scientific disciplines. Extracted from Meredith et al. (2019).

Le travail présenté dans ce manuscrit

Finalement, motivés par les limites des données actuellement disponibles, mes travaux répondent aux questions suivantes : (1) Quelles solutions techniques faut-il développer pour relever le défi de la mesure de la composition de la composition isotopique de la vapeur en hiver en Antarctique ? (2) Comment un enregistrement isotopique pluri-annuel en haute latitude permet d'identifier l'origine des masses d'air en Arctique ? (3) Quelles informations sur le cycle hydrologique fournit la première longue série de mesure en Terre Adélie ?

J'ai donc utilisé deux longs enregistrements de la mesure de la composition isotopique de la vapeur en Arctique (à Ny-Ålesund au Svalbard) et en Antarctique (à Dumont D'Urville (DDU), en Terre Adélie) (voir figure 1.3). La première série de mesures est la plus longue jamais obtenue en région polaire. Elle m'a permis de caractériser, en Arctique, la signature isotopique des masses d'air en fonction de leur origine Atlantique ou Arctique. Ensuite, grâce au développement d'un instrument permettant de mesurer de façon fiable les isotopes de l'eau de la vapeur dans des environnements arides toute l'année, j'ai pu étudier le cas spécifique des rivières atmosphériques, en hiver, en Antarctique de l'Est et leur impact sur le signal isotopique enregistré dans la neige en Terre Adélie grâce à la première série continue dans la région.

Organisation du manuscrit

Cette thèse est constituée de 6 chapitres et 2 annexes qui présentent tous un aspect différent de mon travail. Le chapitre 2 présente les principes régissant la distribution des isotopes stables de l'eau dans le cycle hydrologique atmosphérique. Dans le chapitre 3, après un rappel des principes de la mesure de la composition isotopique de l'eau par spectroscopie infra-rouge et de la nécessité de calibrer ces instruments, je présente les limites des solutions proposées actuellement qui ont motivé le développement d'un nouveau générateur de standard à basse humidité (LHLG) de terrain. Ce travail a fait l'objet d'une publication, dont je suis le premier auteur, actuellement en discussion dans le journal ATM (Atmospheric Measurement Techniques). Le chapitre 4 est le fruit d'un travail qui a débuté avant mon doctorat. J'y présente 4 ans et demi de mesures de la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation au Svalbard et les résultats que j'ai obtenus après une analyse détaillée de l'origine des masses d'air et leur signature isotopique spécifique. Il est essentiellement composé d'un article publié dans JGR (Journal of Geophysical Research : At-

mosphere) dont je suis le premier auteur. Dans le chapitre 5, je présente mes travaux sur l'étude du cycle hydrologique en Terre Adélie. Ces travaux se décomposent en trois parties : 1) l'analyse du signal isotopique d'une carotte de névé (programme ASUMA) 2) un article dont je suis deuxième auteur et qui présente la valeur ajoutée de l'étude de la composition isotopique de la vapeur d'eau dans l'étude de la variabilité lié au régime catabatique à DDU 3) Les premiers résultats issus de la nouvelle compagne de mesure ADELISE : En janvier 2019, j'ai installé un analyseur Picarro et un instrument d'étalonnage nouvelle génération (LHGL) à DDU. En parallèle de la mesure en continu de la composition isotopique de la vapeur, le programme inclut un prélèvement d'échantillons de neige. Grâce à ce nouveau dispositif, nous pouvons documenter la variabilité isotopique toute l'année en Terre Adélie.

Chapitre 2

Les isotopes de l'eau

Sommaire

2.1 Les concepts physiques 16
2.1.1 Le formalisme delta 17
2.1.2 Le fractionnement à l'équilibre 18
Le point de vue macroscopique 18
Le point de vue microscopique 20
2.1.3 Le fractionnement hors-équilibre 22
2.2 Application au cycle hydrologique 23
2.2.1 Distillation de Rayleigh 25
2.2.2 Paramètre de second ordre : l'excès en deutérium . . 28
2.2.3 Évaporation d'une surface d'eau 28
2.2.4 Condensation dans les nuages 29
2.2.5 Mélanges des masses d'air 30
2.2.6 La modélisation numérique 31

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle on sait que les atomes, longtemps considérés comme les briques élémentaires de la matière, sont constitués d'autres éléments plus petits : les électrons (charges électriques = -1), qui orbitent autour du noyau, lui-même constitué de nucléons. Il y a deux types de nucléons : les protons (charges électriques +1) et les neutrons (charges électriques 0). Les atomes étant neutres électriquement, ils sont constitués d'autant d'électrons que de protons. Les neutrons permettent de maintenir les protons liés au sein du noyau. Lorsque plusieurs atomes ont la même quantité de protons (et donc d'électrons) mais un nombre différents de neutrons (et donc de nucléons), on parle d'isotopes. Les différents isotopes d'une même espèce d'atome ont des

propriétés chimiques très similaires. Néanmoins, cette différence de constitution entre isotopes affecte certains paramètres (i.e. les énergies de vibration, de rotation) et les propriétés physiques peuvent alors différer. Ces différences sont à la base du phénomène de fractionnement isotopique. Dans ce chapitre, nous allons dessiner les contours théoriques qui permettent d'expliquer ce phénomène. De plus, nous verrons comment utiliser le fractionnement isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène au sein du cycle hydrologique pour en faire un outil d'étude du climat.

2.1 Les concepts physiques

La molécule d'eau H_2O est constituée de 2 espèces d'atomes : l'hydrogène et l'oxygène. Chacune de ces espèces est composée de plusieurs isotopes stables (voir 2.1). Il en résulte 9 combinaisons possibles de molécules d'eau stables (ou isotopoloques de l'eau [1]) :

$$\begin{array}{ccc} HH^{16}O & HD^{16}O & DD^{16}O \\ HH^{17}O & HD^{17}O & DD^{17}O \\ HH^{18}O & HD^{18}O & DD^{18}O \end{array}$$

En regardant l'abondance des isotopes dans la Table 2.1, on comprend que les 3 isotopes stables de l'eau que l'on rencontre "fréquemment" en plus de $H_2{}^{16}O$ sont : $HD^{16}O$, $H_2{}^{17}O$ et $H_2{}^{18}O$. Du fait de leurs compositions distinctes, ces isotopes ont des symétries et des masses différentes qui impactent leurs propriétés physiques. Cela a pour conséquence une répartition non-uniforme sur tout le cycle hydrologique. Par exemple, lorsqu'une masse d'eau s'évapore sous l'effet de l'insolation au-dessus de l'océan, la répartition des différents isotopes de l'eau dans les phases liquide ou vapeur va dépendre des conditions météorologiques (i.e. température, vent, humidité relative). Plus généralement, à chaque changement de phase est associé ce phénomène que l'on appelle le fractionnement isotopique. Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons essentiellement les cas des $H_2{}^{16}O$ (par la suite noté H_2O, $HD^{16}O$ (par la suite noté HDO) et $H_2{}^{18}O$.

1. Dans la suite de ce manuscrit on utilisera le terme "isotope stable de l'eau" pour désigner les isotopologues de l'eau

Element	Isotope	Atomic weight (amu)	Abondance (%)
Hydrogen (Z=1)		1.0079	
	^{1}H (Protium)	1.007825	99.985
	^{2}H (D ou Deuterium)	2.014102	0.015
Oxygen (Z=8)		15.9994	
	^{16}O	15.994915	99.76
	^{17}O	16.999131	0.04
	^{18}O	17.999160	0.20

TABLE 2.1 – Mass and relative abundance of stable isotopes of hydrogen and oxygen

2.1.1 Le formalisme delta

De manière classique, on s'intéresse à l'évolution de la quantité d'isotopes lourds (HDO et $H_2{}^{18}O$) par rapport à l'espèce la plus abondante (ici la plus légère) $H_2{}^{16}O$. Étant donné l'abondance relative des différents isotopes stables de l'eau constitués de ^{18}O et de D, on peut écrire le rapport isotopique R^X comme :

$$R^{^{18}\mathrm{O}} = \frac{nb\ d'atomes\ lourds(^{18}\mathrm{O})}{nb\ d'atomes\ légers(^{16}\mathrm{O})} \approx \frac{nb\ de\ molécules\ lourdes(\mathrm{H_2}{}^{18}\mathrm{O})}{nb\ de\ molécules\ légères(\mathrm{H_2O})} \quad (2.1)$$

$$R^{\mathrm{D}} = \frac{2 * nb\ d'atomes\ lourds(\mathrm{D})}{nb\ d'atomes\ légers(\mathrm{H})} \approx \frac{nb\ de\ molécules\ lourdes(\mathrm{HDO})}{nb\ de\ molécules\ légères(\mathrm{H_2O})} \quad (2.2)$$

Même si ces quantités ne sont pas constantes, R reste très petit (par exemple pour l'abondance de l'hydrogène : D/H = 0.015/99.985 = 1.5e-4) et les variations entre différentes sources (dans le cycle hydrologique) sont très petites également. Au final, pour étudier les évolutions de la composition isotopique d'un échantillon, on préfère mesurer l'écart relatif de composition par rapport à une valeur de référence appelée « standard ». Cet écart noté delta (δ) est défini par :

$$\delta X_{ech} = 1000.\frac{R^X_{ech} - R^X_{std}}{R^X_{std}} = 1000.(\frac{R^X_{ech}}{R^X_{std}} - 1) \quad (2.3)$$

δ est exprimé en ‰, R_{ech} et R_{std} correspondent aux rapports isotopiques de l'échantillon et du standard respectivement pour l'atome X (i.e. oxygène ou hydrogène) associé aux différents isotopes.
Le standard (R_{std}) utilisé pour l'eau est le V-SMOW (Standard mean Ocean Value), il est défini par l'AIEA (Agence internationale de l'énergie atomique). C'est le standard utilisé pour calibrer tous nos standards "maisons", adaptés aux mesures isotopiques de l'eau pour les différentes régions du globe.

2.1.2 Le fractionnement à l'équilibre

Si l'on considère deux échantillons d'eau sous forme liquide et sous forme gazeuse en contact, l'équilibre est atteint lorsque le système liquide + gaz est en état stationnaire. Donc, $\delta^{18}O_l$, $\delta^{18}O_g$, δD_l et δD_g sont constants. On peut définir le coefficient de fractionnement α_{A-B} comme le rapport des compositions isotopiques (R_l et R_g) des 2 phases A et B :

$$\alpha_{l-g}^{X} = \frac{R_l^X}{R_g^X} \tag{2.4}$$

en découle :

$$\alpha_{l-g}^{X} = \frac{1000 + \delta X_l}{1000 + \delta X_g} \tag{2.5}$$

Le point de vue macroscopique

L'échange isotopique peut aussi être vu comme une réaction chimique entre les différents isotopes de l'eau entre A et B, dans le cas des isotopes stables de l'hydrogène cela donne :

$$H_2O(l) + HDO(g) <=> HDO(l) + H_2O(g) \tag{2.6}$$

lorsque cette réaction est à l'équilibre, on peut écrire la constante d'équilibre K comme :

$$K(T) = \frac{[H_2O(g)][HDO(l)]}{[HDO(g)][H_2O(l)]} \tag{2.7}$$

Cette constante d'équilibre sans dimension correspond au coefficient de fractionnement à l'équilibre tel que défini précédemment.

On cherche à exprimer le fractionnement à l'équilibre grâce à des grandeurs thermodynamiques mesurables telles que la pression ou la température. L'enthalpie libre ΔG (aussi appelée énergie de Gibbs) s'exprime en fonction de la constante d'équilibre $K(T)$ tel que :

$$\Delta G = \Delta G^0_{réaction} + R.T.ln(K(T)) \tag{2.8}$$

Dans le cas d'une relation à l'équilibre à pression P constante, $\Delta G = 0$ et l'équation peut s'écrire :

$$\Delta G^0_{réaction} = -R.T.ln(K(T)) \tag{2.9}$$

où R est la constante des gaz parfaits et $\Delta G^0_{réaction}$ l'enthalpie libre standard de réaction qui peut se calculer grâce à l'équation :

$$\Delta G^0_{réaction} = \sum n\Delta G^0(produit) - \sum n\Delta G^0(réactif) \tag{2.10}$$

Molecules	$\Delta G^0(kcal/mol)$
H_2O(g)	- 54.634
H_2O(l)	- 56.687
HDO(g)	-55.719
HDO(l)	-57.817

TABLE 2.2 – Standard-state enthalpy data for hydrogen isotopes in water at 25°C determined by calorimetry (Lide, 1991)

En utilisant les données d'enthalpie libre standard déterminées, par espèce, en fonction de la température (ici à 25°C) comme dans le tableau 2.2, dans l'équation 2.10, on obtient $\Delta G^0_{réaction}$ = -45cal/mol. En remplaçant dans l'équation , on obtient K(25°C) = 1.079, ce qui correspond donc au coefficient de fractionnement entre les phases liquide et gazeuse de HDO. On comprend qu'il y a une proportion plus importante d'atome de deutérium dans la phase liquide comparée à la phase gazeuse, ce qui est en accord avec les mesures. Mais le chiffre de 45 cal/mol (composé uniquement de 2 chiffres significatifs) permet d'obtenir une constante d'équilibre très proche de l'unité. Dans le cas des réactions aux coefficients de fractionnement si petits, les données thermodynamiques ne sont pas suffisamment précises et donc adaptées.

Dans le cas d'une réaction isotherme on peut aussi écrire :

$$dG = V.dP \tag{2.11}$$

ce qui nous donne l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la pression :

$$\Delta G^0_{réaction} = +R.T.ln(\frac{p_2}{p_1}) \tag{2.12}$$

Ce qui permet de relier le fractionnement à l'équilibre aux pressions de vapeur saturante de chaque espèce, par exemple :

$$\alpha^{HDO}_{l-v\ eq} = \frac{P^{HDO}_{sat}}{P^{H_2O}_{sat}} \tag{2.13}$$

On peut ensuite relier la vapeur saturante à la température grâce à la relation

de Clausius-Clapeyron. Ainsi, de nouveau, on pourra exprimer la dépendance du coefficient de fractionnement à l'équilibre à la température. De même que précédemment, lorsque l'on étudie des réactions aux coefficients de fractionnements très proches de 1, ces relations constituent des bonnes approximations mais nécessitent d'être complétées par des déterminations expérimentales.

Le point de vue microscopique

Le phénomène de fractionnement isotopique peut également être étudié d'un point de vue microscopique, afin d'expliquer ce phénomène macroscopique observable grâce aux propriétés quantiques de la matière. En effet, la température et la pression sont des grandeurs qui représentent l'état microscopique moyen d'un système. Par exemple, pour un système fermé et isotherme, on peut démontrer que l'énergie libre de Helmholtz A s'écrit :

$$A = -kTln(Q) \tag{2.14}$$

avec Q, la fonction de partition et k, la constante de Boltzmann.

L'énergie libre de Helmholtz est l'équivalent de l'enthalpie libre, ΔG, vue plus haut, mais elle est exprimée en fonction de la fonction de partition Q, calculée grâce à la loi de distribution de Boltzmann, qui s'écrit pour N particules :

$$Q = \sum_{j}^{N} g_j e^{\frac{-\epsilon_j}{kT}} \tag{2.15}$$

où g_i est appelé la « dégénérescence »et témoigne des différents états possibles de chaque particule pour une même énergie ϵ_j.

La fonction de partition est l'élément à déterminer qui témoigne de l'état microscopique du système. Dans le cas d'un système composé d'une espèce monoatomique, tel que l'hydrogène, il est possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger et donc de connaître sa fonction de partition. Dans le cas idéal d'un oscillateur harmonique, le fractionnement à l'équilibre peut même s'écrire, par exemple :

$$\alpha_{eq} = \frac{Q^{lourd}}{Q^{leger}} \tag{2.16}$$

où, Q^{lourd} est la fonction de partition totale de l'isotope de l'eau lourd considéré

(ici HDO ou $H_2{}^{18}O$) et Q^{leger}, celle de l'isotope léger (H_2O).

Avec les isotopes de l'eau, nous sommes dans le cas de molécules polyatomiques et le problème devient beaucoup plus complexe à résoudre. Urey (1947) a proposé une approche simplifiée du problème en séparant les contributions de chaque type d'atomes d'une molécule. Le ratio d'Urey permet alors d'isoler et quantifier les énergies de vibration, de rotation et d'état fondamental à la fonction de partition totale de chaque isotope (Criss, 1999). Cela permet d'avoir une approche théorique. On retiendra, grâce aux équations 2.15 et 2.16, la dépendance à la température du coefficient de fractionnement à l'équilibre.

Détermination des coefficients de fractionnement à l'équilibre Malgré les récents efforts pour déterminer les coefficients de fractionnement de manière théorique (Schauble et al., 2006; Pinilla et al., 2015; Wang et al., 2020), notamment grâce à des modélisations numériques très fines des interactions atomiques, et bien que certains résultats soient en bon accord avec les premières déterminations expérimentales (voir figure 2.1), il est essentiel d'avoir des mesures expérimentales de ces coefficients pour décrire les systèmes naturels.

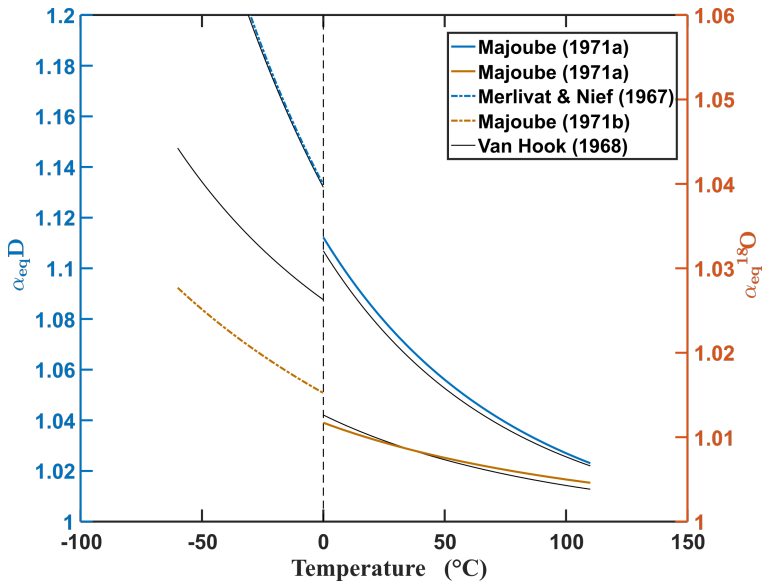


FIGURE 2.1 – Main determinations of equilibrium fractionation coefficients for gas-solid (left) and gas-liquid (right) phase changes as a function of temperature ($°C$). These are experimental determinations, except Van Hook work.

Plusieurs expériences (Horita and Wesolowski, 1994) ont été menées pour déterminer les valeurs des coefficients de fractionnement à l'équilibre des phases

liquide-vapeur, et elles ont validé la détermination de Majoube (1971a) qui fait toujours office de référence. De même pour les phases liquide-solide, Majoube (1971b) et Merlivat and Nief (1967) sont les coefficients habituellement utilisés. Par contre, la détermination des coefficients pour l'équilibre entre solide et gaz est plus compliquée et donne des résultats plus contrastés (voir Table 2.3) avec le calcul des coefficients A, B et C suivant l'équation 2.17 :

$$ln(\alpha_{eq}) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \tag{2.17}$$

avec T en Kelvins.

Expérience	α	A	B	C
Majoube (1971b)	$\alpha^{D}_{l-v}eq$	24840	-76.25	0.0526
	$\alpha^{^{18}O}_{l-v}eq$	1137	0.416	-0.00207
Majoube (1971a)	$\alpha^{D}_{s-v}eq$	16288	0	-0.0934
Merlivat and Nief (1967)	$\alpha^{^{18}O}_{s-v}eq$	0	11.839	-0.028224
Ellehoj et al. (2013)	$\alpha^{^{18}O}_{s-v}eq$	8312.5	-49.192	0.0831
	$\alpha^{D}_{s-v}eq$	48888	-203.1	0.2133
Lamb et al. (2017)	$\alpha^{D}_{s-v}eq$	13525	0	$-5.59.10^{-2}$

TABLE 2.3 – Comparison of equilibrium fractionation coefficients obtained experimentally, see equation 2.17

A noter que Majoube (1971b) a également déterminé un coefficient de fractionnement à l'équilibre pour HDO pour les phases liquide-vapeur à des températures négatives, non présenté ici, qui peut être utile dans le cas de la sursaturation des nuages où l'eau peut être sous forme liquide malgré des températures négatives.

2.1.3 Le fractionnement hors-équilibre

La plupart du temps les systèmes étudiés évoluent hors-équilibre. Lors de l'évaporation au-dessus de l'océan, de la formation de la précipitation au sein d'un nuage, par exemple, le fractionnement à l'équilibre ne suffit plus pour décrire les compositions isotopiques dans les différentes phases. Il faut ajouter une composante cinétique qui est spécifique à chaque situation. Le fractionnement isotopique total est une combinaison entre le fractionnement à l'équilibre et le fractionnement cinétique. Ce dernier est défini en fonction des paramètres (i.e. température, humidité relative, vent, insolation) qui correspondent aux différents cas.

Diffusion moléculaire Durant les régimes transitoires, c'est le rapport des coefficients de diffusion entre les différents isotopes de l'eau dans l'air qui va être à l'origine du fractionnement cinétique. Par exemple, le deutérium étant deux fois plus lourd que l'hydrogène (voir table 2.1) sa vitesse de propagation dans un milieu gazeux est moins importante. En plus des différences de masse, d'autres propriétés intrinsèques des molécules (i.e. section efficace de collision) (Merlivat, 1978) et même des conditions de changement de phase (température ou humidité relative, par exemple) peuvent expliquer ces différences (Cappa, 2003). Le coefficient de diffusion moléculaire, D, est défini grâce à l'équation de diffusion de la matière, la première loi de Fick :

$$F = -D.\frac{\partial C}{\partial z} \tag{2.18}$$

où F est le flux molaire ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), C est la concentration ($mol.m^{-3}$), D est le coefficient de diffusion ($m.s^{-2}$) et z la distance parcourue (m). Les deux principales déterminations expérimentales de D sont reportées dans la table 2.4.

	HDO	$H_2{}^{18}O$
Théorie cinétique des gaz : Craig and Gordon (1965)	0.983	0.969
Expérience de Merlivat (1978)	0.9755	0.9723
Expérience de Cappa (2003)	0.9839	0.9691

TABLE 2.4 – Diffusion coefficient ratios for isotope pairs: $H_2{}^{18}O/H_2O$ et HDO/H_2O

2.2 Application au cycle hydrologique

On s'intéresse à la répartition spatiale moyenne des isotopes de l'eau dans le cycle hydrologique. Les premières études sur la répartition des isotopes stables de l'eau dans le cycle hydrologique datent de 1934 (Gilfillan, Edward Smith, 1934). L'utilisation généralisée des spectromètres de masse a ensuite permis de mesurer plus facilement les eaux sur l'ensemble du globe (Craig, 1961). Plus récemment, l'apparition des spectromètres optiques (voir partie 3.2) a également permis de mesurer la composition isotopique de la vapeur atmosphérique (Kerstel and Gianfrani, 2008). La figure 2.2, obtenue à partir d'images satellites grâce à l'instrument SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography), donne une idée de la répartition du deutérium dans la vapeur d'eau dans toute la colonne d'atmosphère

en moyenne sur une année.

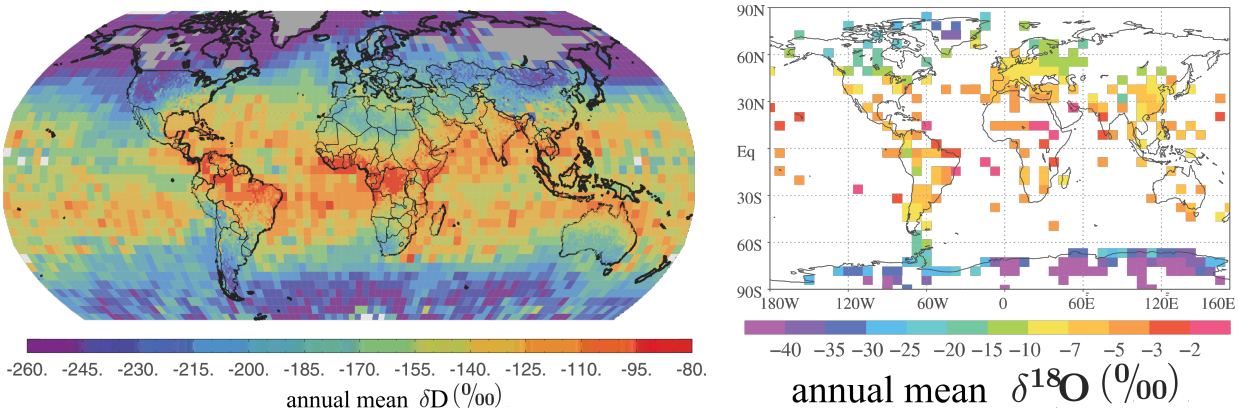


FIGURE 2.2 – Left panel: Annual average spatial distribution (between 2003 and 2005) of the δD (‰) of water vapour representative of the lower troposphere measured by the SCIAMACHY instrument onboard of the ENVISAT satellite of the European Space Agency (ESA) (Frankenberg et al., 2009). Right panel: Annual mean spatial distribution of δ^{18}O (‰) and $d - excess$ (‰) in precipitations (Global Network of Isotopes in Precipitation data) (Risi et al. (2010)).

Malgré la faible précision de la mesure et les biais potentiels (Frankenberg et al., 2009), on observe un gradient net lié à la latitude : la vapeur d'eau s'appauvrit en HDO à mesure que l'on s'approche des pôles. Cette distribution se retrouve en mesurant le δ^{18}O des précipitations qui sont issues de la condensation de la vapeur atmosphérique (voir figure 2.2). Également, en regardant la répartition en fonction de l'altitude, on observe un appauvrissement en isotopes lourds de la vapeur d'eau à mesure que l'altitude augmente. En effet, la latitude et l'altitude sont anti-corrélées à la température. Imaginons une parcelle d'air qui se déplace de l'équateur vers un pôle ou du sol vers la stratosphère. Dans les deux cas, la température moyenne diminue. Si la température diminue, la pression de vapeur saturante aussi et une partie de la vapeur va se condenser. A l'équilibre, les isotopes lourds sont préférentiellement dans la phase condensée et la parcelle d'air est appauvrie en HDO et $H_2{}^{18}O$ à mesure que les condensations se succèdent. Les précipitations se forment à partir de la vapeur d'eau de la parcelle et se trouvent donc de plus en plus appauvries également. De plus, le ratio entre δD et δ^{18}O est de 8 en moyenne (voir section 2.2.1). Les quantités δD et δ^{18}O sont donc très fortement corrélées dans le cycle hydrologique atmosphérique. Elles évoluent en parallèle, à tel point qu'on peut observer une relation linéaire qui se traduit par la droite des eaux

météoriques globale (GMWL en anglais pour 'Global Meteoric Water Line'), voir figure 2.3. Cette droite d'équation 2.19 est obtenue en comparant les valeurs de δD et δ^{18}O d'échantillons de précipitations et d'eaux de surface dans le monde entier. Cette relation linéaire est discutée en détail dans la partie 2.2.1.

$$\delta D = 8 * \delta^{18}\mathrm{O} + 10 \tag{2.19}$$

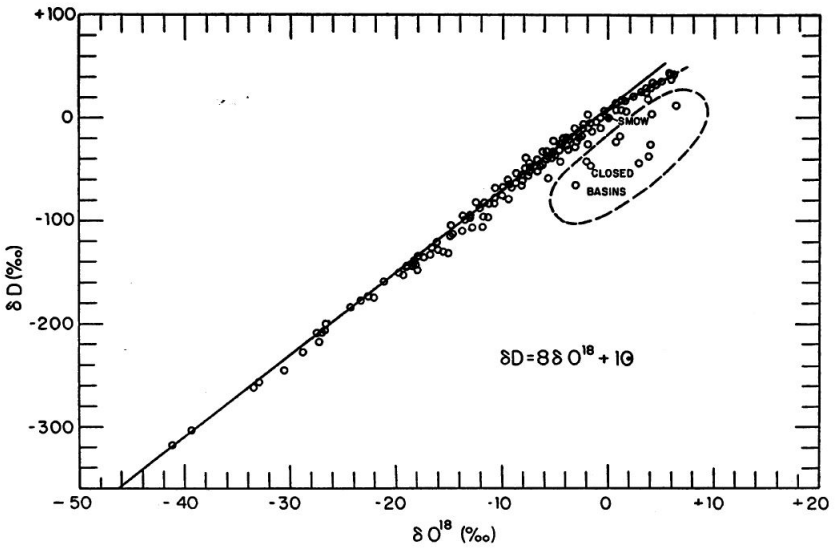


FIGURE 2.3 – δD vs δ18 (in ‰) variations in rivers, lakes, rain, and snow. Points which do not fit the dashed line at the upper end of the curve represent rivers and lakes from East Africa (probably due to free evaporation at ordinary temperatures) (Craig, 1961).

Mon travail se concentre sur les régions polaires et les phénomènes associés à ces régions. D'autres caractéristiques des régions tropicales et/ou équatoriales (i.e. 'amount effect' en anglais) ne sont donc pas décrites ici. On va maintenant s'intéresser à la modélisation/description des différentes étapes du cycle hydrologique atmosphérique.

2.2.1 Distillation de Rayleigh

Lorsque l'on cherche à modéliser l'évolution de la composition isotopique d'une parcelle d'air qui se déplace le long d'un méridien par exemple, on peut estimer qu'une portion de cette parcelle va se condenser à mesure que la température diminue, et que le condensat est immédiatement isolé de la parcelle d'air, car il tombe sous forme de précipitation. On retrouve alors les conditions de la distillation de Rayleigh (Rayleigh, 1902). En résolvant l'équation différentielle

qui y est associée, on obtient :

$$\frac{R}{R_i} = f^{\alpha-1} \tag{2.20}$$

où R est le rapport isotopique dans la parcelle d'air après condensation, R_i est le rapport isotopique de la parcelle d'air avant la condensation, f est la fraction d'eau dans l'air restant dans le nuage et α le coefficient de fractionnement. En notation delta, dans le cas de précipitations liquides, cela donne :

$$\frac{1000 + \delta_v}{1000 + \delta_{v,i}} = f^{\alpha_{l-v}-1} \tag{2.21}$$

En utilisant l'équation 2.5, on peut écrire la composition isotopique de la précipitation dans le cas d'une distillation de Rayleigh :

$$\delta_p = \alpha_{l-v}(\delta_{v,i} + 1000) f^{\alpha_{l-v}-1} - 1000 \tag{2.22}$$

On peut écrire f comme une fonction de la pression de vapeur saturante, e_S, et donc de la température, T. Pour simuler l'ascension d'une parcelle d'air en altitude ou le fait qu'elle s'approche des pôles, on diminue T et donc, e_S le long de la trajectoire de la masse d'air en utilisant des coefficients de fractionnement à l'équilibre constants estimés comme la moyenne des coefficients rencontrés sur le chemin de distillation (ici $\alpha^D_{l-v} = 1.1380$ et $\alpha^{^{18}O}_{l-v} = 1.0162$, voir figure 2.4).

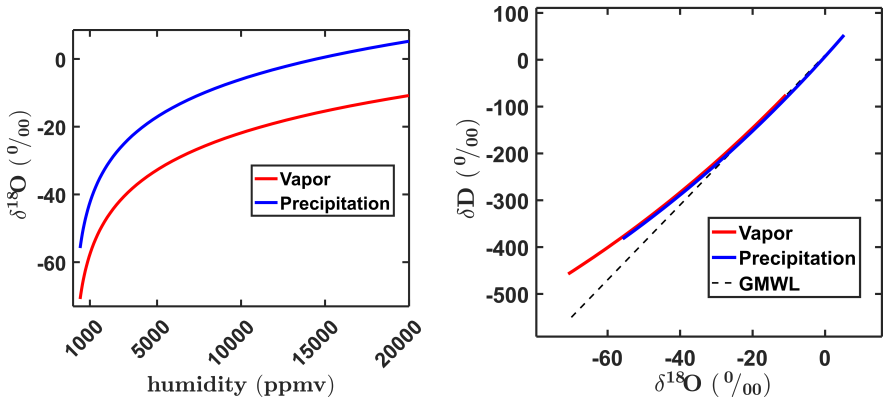


FIGURE 2.4 – Relationship between the δ^{18}O and moisture (left) and the δ^{18}O and the δD (right) of the vapor and liquid phases during a Rayleigh distillation (see equation 2.22). On the right, in black dotted line, is drawn the line of the global meteoric waters. Initial conditions: [T = 20°C, $\delta^{18}O$ = -12 ‰, δD = -73 ‰].

Sur la figure 2.4 de gauche, on observe l'appauvrissement moyen des masses d'air en isotopes lourds à mesure que la température (et a fortiori, l'humidité absolue) diminue selon le modèle de la distillation de Rayleigh. Sur la figure 2.4 de droite, j'ai tracé les variations de δ^{18}O et δD le long de la distillation de Rayleigh. On constate que l'ensemble des deux courbes (précipitations, vapeur) et de la droite GMWL varie de manière quasi-linéaire (R>0.99 dans chaque cas), particulièrement pour les valeurs allant de 0 à -300 ‰ et -40 ‰ respectivement pour le δD et le δ^{18}O. De plus, les pentes moyennes sont très proches (8, 7.4 et 7.0 ‰/ ‰ respectivement pour le GMWL, la précipitation et la vapeur). Cela tend à montrer que le modèle de la distillation de Rayleigh permet en grande partie de comprendre l'origine de l'équation 2.19 de la GMWL. On s'intéresse alors à l'expression mathématique des pentes des droites δ^{18}O vs δD dans le modèle de Rayleigh qui peut s'écrire (Criss, 1999) :

$$\frac{d\delta\mathrm{D}}{d\delta^{18}\mathrm{O}} = \underbrace{\left(\frac{\alpha^{D}-1}{\alpha^{^{18}\mathrm{O}}-1}\right)}_{ratio\,\alpha} * \underbrace{\left(\frac{\delta\mathrm{D}+1000}{\delta^{18}\mathrm{O}+1000}\right)}_{ratio\,\delta} \tag{2.23}$$

Cette pente peut être exprimée comme le produit du "ratio α" (le rapport des coefficients de fractionnement de chacune des espèces isotopiques) et du "ratio δ" (le rapport des compositions isotopiques). Le "ratio α" est tracé figure 2.5, sa valeur moyenne est de 8.8 mais il n'est pas constant, il dépend de la température. Lorsque la température est inférieure à -10°C, le ratio α est supérieur à 9 ‰/ ‰. Les pentes moyennes des relations δ^{18}O δD théoriques des courbes de la figure 2.4 de droite sont respectivement de 6.4 et 7.2 ‰/ ‰respectivement pour la vapeur et la précipitation, et on comprends que le "ratio δ" doit varier avec la température pour obtenir la pente de 8 de la GMWL. Les deux ratios sont anti-corrélés et finalement, la pente de 8 ‰/ ‰ de la MWL est dû au fait que l'augmentation du "ratio α", lorsque la température diminue, est compensée par une diminution du "ratio δ".

Cela dit, il est important de noter que pour des masses d'air à partir d'une certaine valeur de composition isotopique (δ^{18}O et δD < -40 ‰ et -300 ‰ respectivement, des valeurs caractéristiques des pôles ou de la stratosphère) l'écart entre les valeurs calculées grâce au modèle de la distillation de Rayleigh et la GMWL est important. Il augmente à mesure que les masses d'air s'appauvrissent et il est nécessaire de considérer la composante cinétique pour expliquer le signal observé.

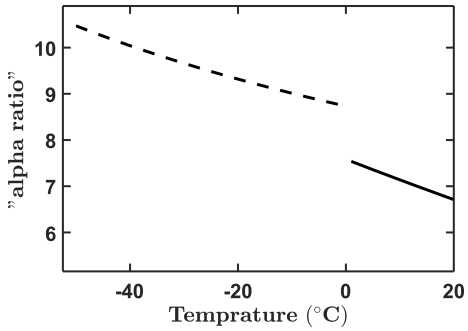


FIGURE 2.5 – Relationship between the "ratio α" and the temperature (see equation 2.23)

2.2.2 Paramètre de second ordre : l'excès en deutérium

Dansgaard (1964) a proposé de quantifier l'écart qui peut être observé entre des valeurs mesurées de composition isotopique et la GMWL. Il a défini l'excès en deutérium ($d - excess$ ou d) de manière empirique comme :

$$d = \delta D - 8 * \delta^{18}\mathrm{O} \tag{2.24}$$

Le paramètre d (‰) est un paramètre de second ordre. Il varie notamment sous l'influence de différents processus hors-équilibre qui interviennent à différents moments clés (l'évaporation, la condensation dans un nuage mixte ou la ré-évaporation de la précipitation, par exemple) relativement à des conditions spécifiques (i.e. humidité relative au moment de l'évaporation, sursaturation de l'air dans le nuage, etc.).

2.2.3 Évaporation d'une surface d'eau

Lors de l'évaporation d'une surface d'eau libre, plusieurs paramètres peuvent donner lieu à du fractionnement cinétique, en plus du fractionnement à l'équilibre. La formulation classique pour décrire l'influence des conditions d'évaporation sur la composition isotopique de l'air au-dessus de l'eau est celle de Craig and Gordon (1965) :

$$\alpha_{evap} = \frac{\alpha^0_{evap}(1-h)}{1 - \alpha_{eq} h (1 + \delta_v/1000)} \tag{2.25}$$

α_{evap} est le coefficient de fractionnement entre l'eau liquide et la vapeur. Il dépend de α^0_{evap} (coefficient de fractionnement hors-équilibre), de h (l'humidité relative normalisée à la température de la surface : interface eau/atmosphère)),

de α_{eq} (le fractionnement isotopique à l'équilibre) et de δ_v (la composition isotopique de la vapeur d'eau ambiante). Finalement, le coefficient de fractionnement est composé d'un mélange entre le processus à l'équilibre (lorsque $h = 1$, $\alpha_{evap} = 0$) et le processus totalement hors-équilibre (lorsque $h = 0$, $\alpha_{evap} = \alpha^0_{evap}$). La coefficient α^0_{evap} a été déterminé expérimentalement par Craig et al. (1963) [2] mais une formulation théorique a également été proposée par Merlivat and Jouzel (1979). Celle-ci dépend des coefficients de diffusion des isotopes, mais également du régime d'écoulement (statique, laminaire ou turbulent) de la couche d'air au-dessus de la surface.

2.2.4 Condensation dans les nuages

Le modèle de Rayleigh, qui suppose un équilibre isotopique, ne parvient pas à expliquer la composition isotopique de la vapeur ou de la précipitation polaire. Par exemple, figure 2.4 de droite, l'écart entre la GMWL et les courbes théoriques augmentent avec l'appauvrissement en isotopes lourds. Jouzel and Merlivat (1984) ont proposé un modèle qui prend en compte l'existence d'un effet cinétique lié à la formation de la neige/glace. En effet, la condensation de la vapeur se produit dans un environnent sursaturé en vapeur, les diffusivités moléculaires des isotopes lourds (HDO et $H_2{}^{18}O$) étant plus faibles, c'est H_2O qui tend à se condenser en premier. Au final, la composition isotopique du condensat est non seulement régie par l'effet isotopique d'équilibre (résultant des différences entre les pressions de vapeur de saturation) mais également par un effet cinétique isotopique. Le coefficient de fractionnement total, résultant du modèle de Jouzel and Merlivat (1984), est égal à :

$$\alpha_{tot} = \frac{\alpha_{eq} * S}{\alpha_{eq} * \frac{D}{D^*} * (S-1) + 1} \tag{2.26}$$

où S est la sur-saturation, D/D^* est le rapport des coefficients de diffusion. D est l'isotope léger (H_2O) et D^* l'isotope lourd (HDO ou $H_2{}^{18}O$). La paramétrisation utilisée par la plupart des modèles récents est (Winkler et al., 2012) :

$$S = 1 - 0.003 * T \tag{2.27}$$

Finalement, le fractionnement cinétique tend ici à diminuer d pour les masses d'air ou les précipitations très appauvries en isotopes lourds ($\delta^{18}O < -40$

2. il a été estimé en mesurant, en fonction du temps, la composition d'une masse d'eau s'évaporant dans un air sec composé d'azote

‰) et explique en partie le décalage observé avec les valeurs prédites par la distillation de Rayleigh (voir 2.3).

2.2.5 Mélanges des masses d'air

Lorsque deux masses d'air d'origines distinctes se rencontrent (via des processus turbulents de brassage de l'air le long de la colonne atmosphérique, par exemple), l'humidité et la composition isotopique du mélange varient selon une trajectoire spécifique le long du diagramme $\delta - q$. En effet, en utilisant une approche similaire à celle développée par Keeling (1958) (l'objectif était d'étudier les différentes sources de CO_2 en zone rurale), on peut décrire l'évolution du mélange du point de vue des isotopes de l'eau (Bailey et al., 2013; Galewsky and Hurley, 2010; Noone et al., 2011). Considérons deux masses d'air humide S_1 et S_2 d'humidité q_1 et q_2 (avec $q_1 < q_2$) et de composition isotopique δ_1 et δ_2 (avec $\delta_1 < \delta_2$). S est la source résultant du mélange, d'humidité q et de composition isotopique δ. Si f est la fraction de mélange entre ces deux sources ($0 < f < 1$), l'évolution de l'humidité q au cours du temps est décrite par l'équation de conservation :

$$q = q_1 + f.(q_2 - q_1) \tag{2.28}$$

q varie donc entre $q = q_1$ ($f = 0$) et $q = q_2$ ($f = 1$). Une deuxième équation de bilan de masse peut s'écrire, :

$$\delta.q = \delta_1.q_1 + \delta_f.q_f \tag{2.29}$$

où q_f est défini comme le flux d'humidité (tel que $q = q_1 + q_f$) et δ_f la composition isotopique associée. En injectant l'équation 2.28 dans l'équation 2.29, on obtient :

$$\delta = q_1.(\delta_1 - \delta_f).\frac{1}{q} + \delta_f \tag{2.30}$$

avec :

$$\delta_f = \frac{\delta_2.q_2 - \delta_1.q_1}{q_2 - q_1} \tag{2.31}$$

Cette équation de mélange 2.31 permet de tracer le diagramme $\delta - q$ et de distinguer un mélange de masses d'air (voir figure 2.6) et le flux de la composition isotopique δ_f peut être déterminée en calculant l'ordonnée à l'origine de la droite de régression entre δ et $1/q$.

2.2.6 La modélisation numérique

Lorsque l'on souhaite modéliser le cycle hydrologique atmosphérique en intégrant les différents processus en jeux, la méthode analytique présente quelques limites. Via la modélisation numérique, il est possible d'intégrer les phénomènes physiques de différentes natures tout en estimant l'influence de chacun. C'est ce qu'il se fait lorsque l'on ajuste des paramètres d'un modèle numérique afin que les données de sorties soient cohérentes avec les mesures $in-situ$. Un des premiers modèles de composition isotopique de la vapeur et de la précipitation fut celui de Ciais and Jouzel (1994). Lorsqu'il s'agit de modéliser les rapports isotopiques des précipitations dans les régions froides, se pose le problème de la transition entre condensation vapeur-liquide et vapeur-solide. Le modèle unidimensionnel (modèle isotopique des nuages mixtes (MCIM)) décrit le fractionnement des isotopes de l'eau dans les nuages mixtes, où les gouttelettes liquides et les cristaux de glace peuvent coexister pour une plage donnée de températures. Cette caractéristique est liée à l'existence de conditions de sur-saturation spécifiques au sein du nuage, permettant aux gouttelettes de s'évaporer tandis que la vapeur d'eau se condense sur des cristaux de glace (processus de Bergeron-Findeisen-Wegener). Ce modèle intègre donc deux composantes, la condensation à l'équilibre d'une masse d'air isolée, comme dans la distillation de Rayleigh pure, et un fractionnement cinétique, dépendant de la sursaturation et des coefficient de diffusion des isotopes (voir figure 2.6).

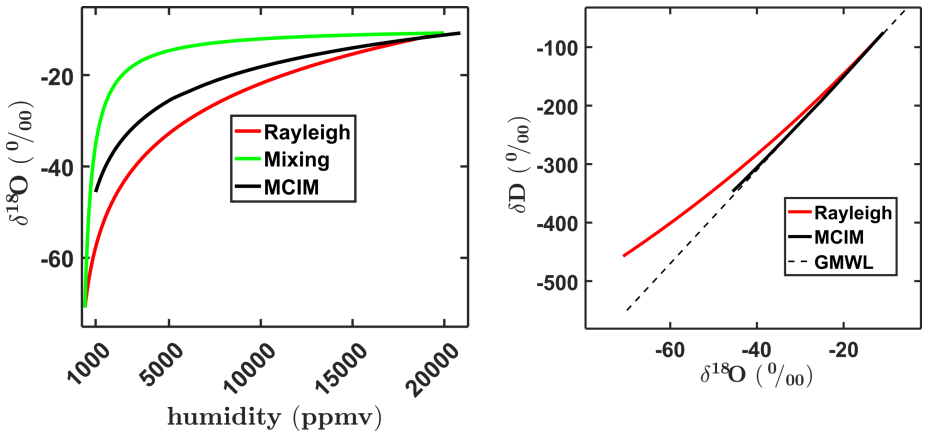


FIGURE 2.6 – Relationship between the δ^{18}O and humidity (left) and the δ^{18}O and the δD (right) for the vapor phase in a Rayleigh distillation (red), an air mass mixture (green) or in the MCIM model. On the right, in black dotted line, is drawn the global meteoric water line. Initial conditions for Rayleigh model: [T = 20°C, δ^{18}O = -10.8 ‰, δD = -74.9 ‰] . Paramètres du MCIM: Winkler et al. (2012)

Sur la figure 2.6, on peut comparer les 2 modélisations analytiques présentées ci-avant (i.e. la distillation de Rayleigh et le mélange de 2 masses d'air) au modèle MCIM. De 0 à -30°C, le MCIM autorise une certaine fraction du liquide préexistant, formée à des températures plus élevées, à rester dans le nuage. Simultanément, la glace ou la neige formée n'est pas systématiquement supprimée en totalité. On comprend que le modèle intègre un degré supplémentaire de complexité, ce qui permet au MCIM de mieux simuler les mesures du GNIP à l'origine de la GMWL (voir figure 2.3 et 2.6). Néanmoins, le MCIM reste un modèle unidimensionnel qui ne prend pas en compte la trajectoire spécifique d'une parcelle ou le mélange entre différentes masses d'air (dû à la turbulence atmosphérique par exemple), par exemple. Afin d'étudier en détail le cycle hydrologique et la composition isotopique à grande échelle (voir figure 2.7), il faut intégrer les isotopes de l'eau dans les modèles de climat global (GCM : Global Climate Model) afin de bénéficier des performances (résolutions spatiales ou période couverte) de ces derniers (Risi et al., 2012; Werner et al., 2011).

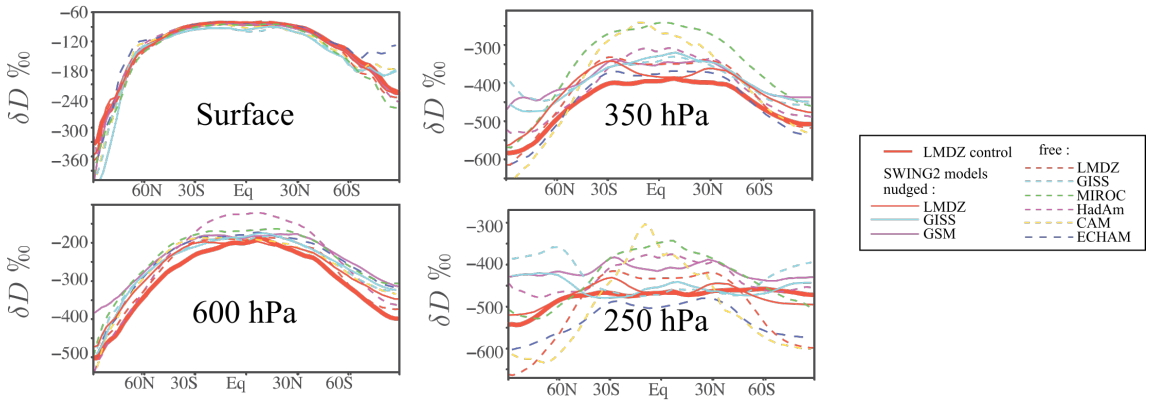


FIGURE 2.7 – Zonal annual mean outputs of δD at different levels from GCM-iso simulations, from the SWING 2 project (see Risi et al. (2012)). LMDZ control outputs are very close to measurements at the surface and at 600 hPa level. Model results dispersion increases with altitude. At the surface, in the lower and mid-troposphere, the simulation reproduces the observations reasonably well.

Chapitre 3

Mesure de la composition isotopique dans le cycle hydrologique

Sommaire

3.1 Spectromètre de masse 34

3.2 Spectromètre optique 37

3.2.1 La concentration d'un gaz : Loi de Beer-Lambert . . 37

3.2.2 Principe de mesure de la technologie CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) 38

3.2.3 Profil d'une raie d'absorption et intensité de transition 41

3.3 L'étalonnage des spectromètres lasers 42

3.4 Un nouvel instrument d'étalonnage : Low-humidity level generator (LHLG) 43

3.4.1 Introduction 43

3.4.2 A dedicated robust instrument for water vapor generation at low-humidity for use with a laser water isotope analyzer in cold and dry polar regions 44

3.4.3 Conclusion et perspectives 66

Il est nécessaire de connaître la composition isotopique dans les différents réservoirs et aux différentes étapes du cycle hydrologique si l'on veut pouvoir quantifier et identifier les différents processus. Ces mesures doivent donc intervenir dans différentes phases (i.e. gazeuse, liquide et solide) lors des différentes étapes du cycle (évaporation, transport, condensation, par exemple). Plusieurs

méthodes ont été développées pour s'adapter aux différents types d'échantillons. Depuis la fin du XIX^{ème} siècle et la découverte des constituants de l'atome, les recherches autour du sondage de la matière n'ont cessé de progresser. Nous nous intéressons ici aux deux techniques principales qui permettent de mesurer les quantités d'isotopes stables dans un échantillon d'eau. Ces deux techniques utilisent des propriétés distinctes des atomes. La première, la spectrométrie de masse, est la technique la plus anciennement utilisée. Elle permet de distinguer les différents isotopes, et plus largement différents atomes ou molécules, grâce à leurs masses distinctes. La deuxième technique utilise les propriétés optiques de la matière, chaque espèce possédant un spectre d'absorption (ou d'émission) différent, c'est la spectroscopie optique. Toutes les mesures de compositions isotopiques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées grâce à la seconde technique. Dans la suite, je vais présenter les principes de base de la spectrométrie de masse, pour ensuite présenter plus en détail la technique de spectroscopie optique.

3.1 Spectromètre de masse

La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet d'accéder à la mesure de la masse moléculaire. C'est Joseph John Thomson qui en a établi le principe en mettant au point un appareil (ensuite amélioré par Francis William Aston) lui permettant de séparer les atomes par leur masse, montrant ainsi l'existence d'isotopes stables du néon. Cette séparation des atomes constitue le premier exemple de la spectrométrie de masse. Depuis, la technique de la spectrométrie de masse n'a cessé de se perfectionner pour intervenir dans pratiquement tous les domaines scientifiques : chimie, biologie, médecine, physique, astrophysique et géologie. Aujourd'hui la méthode la plus communément utilisée pour la mesure des isotopes stables utilise la méthode dite des "paraboles" (momentum focusing en anglais).

La figure 3.1 présente le schéma d'un spectromètre de masse, on y retrouve les composants principaux. Pour être analysé, l'échantillon gazeux passe dans la source d'ion qui permet de le ioniser. La source, qui est mise en pompage sous ultra-vide, est composée d'un filament et d'un piège à électrons. Soumis à une tension de plusieurs Volts, le filament ionise le gaz. Les électrons éjectés sont piégés et l'atome ou la molécule se retrouve chargé positivement. Grâce à un champ électrostatique intense et focalisé, ce gaz est soumis à la force de

Coulomb :

$$\overrightarrow{F} = q.\overrightarrow{E} \tag{3.1}$$

avec q la charge de la particule et $\overrightarrow{E}$ le champ électrostatique. La faisceau de particules chargées est ainsi envoyé vers l'aimant qui produit un champ magnétique perpendiculaire au faisceau. Les particules sont alors soumises à la force de Lorentz :

$$\overrightarrow{F} = q\overrightarrow{v} \wedge \overrightarrow{B} \tag{3.2}$$

où $\overrightarrow{v}$ est la vitesse et $\overrightarrow{B}$ est le champ magnétique.

Cette force électromagnétique est orientée latéralement et induit une déviation de trajectoire. La déviation imposée aux ions suit une trajectoire circulaire et leur fait effectuer une déviation. C'est dans le champ magnétique que s'effectue la séparation en masse : par effet d'inertie, les isotopes les plus légers se trouvent déviés davantage par rapport aux plus lourds. Par conséquent, à la sortie de la région où règne le champ magnétique, le faisceau initial est subdivisé en plusieurs faisceaux émergents, chacun d'eux étant formé d'une seule catégorie d'ions ayant tous la même masse rapportée à la charge m/q (en négligeant les ionisations multiples). La séparation en masse est réalisée, chaque faisceau émergent contenant un seul isotope, comme illustré sur la figure 3.1. Le rayon de courbure de la trajectoire s'exprime en fonction de la masse grâce à l'accélération d'une particule dans un champ magnétique et au principe fondamental de la dynamique, tel que :

$$r = \frac{mv}{qB} \tag{3.3}$$

Les ions lourds auront bien une trajectoire de rayon plus grand que les légers. C'est une séparation en masse, parfois appelée aussi séparation en direction. Traditionnellement, les mesures de rapport isotopique sont effectuées grâce aux spectromètres de masse (IRMS). Ceux-ci ont beaucoup évolué depuis le début du XXème siècle, au point que les machines disponibles dans le commerce sont capables d'atteindre une précision de mesure extrêmement élevée et un débit d'échantillons élevé (20 échantillons par jour pour le $\delta^{18}O$ de H_2O).

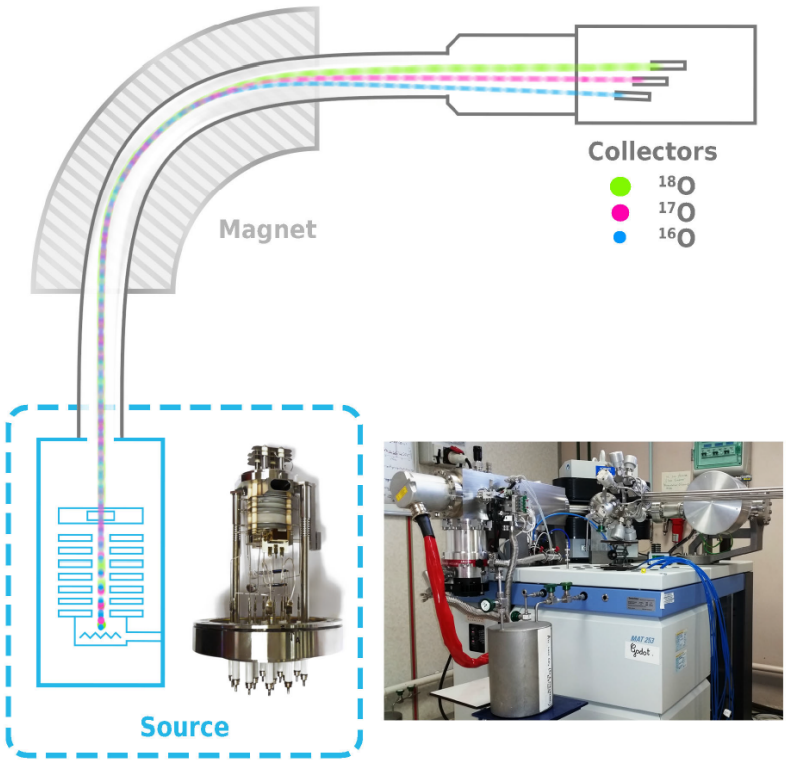


FIGURE 3.1 – Schematic diagram of a mass spectrometer (such as MAT253) used to measure the isotopic composition of oxygen. A magnet deflects the ion beam towards collectors, heavier ions are less deflected and it is therefore possible to count the ions thanks to the ratio of mass to charge. Extracted from Casado, Mathieu (2016)

Néanmoins, un certain nombre de problèmes fondamentaux demeurent avec l'IRMS. Il s'agit principalement de son incapacité pratique à traiter les gaz condensables et le chevauchement en masse de certains isotopomères. La solution commune a été de recourir à des pré-traitements chimiques de certains échantillons. Habituellement, des voies différentes sont nécessaires pour les différents rapports isotopiques d'une même molécule et d'un même échantillon. De plus, même si les appareils ont évolué, l'IRMS reste associé à des formats encombrants : la taille et le poids d'un instrument sont très contraignants. Il est difficile d'envisager une IRMS mobile, par exemple. Il faut ajouter l'exigence que requiert le fonctionnement d'un IRMS, un technicien formé est nécessaire et les coûts d'investissement et d'entretien sont importants. Une technique alternative utilise les spectres optiques caractéristiques de chaque élément (atomes ou molécules) pour les distinguer. La spectroscopie infrarouge offre une alternative de mesure des rapports isotopiques en proposant une technologie moins chère, moins encombrante et plus simple d'utilisation.

3.2 Spectromètre optique

Les premières mesures de rapports isotopiques grâce à leurs spectres dans l'infrarouge datent du milieu du siècle (Thornton and Condon, 1950), mais la majeure partie des développements de ces techniques est récente et parallèle au développement des lasers dont la qualité et le coût ont fortement évolué. Le principe lui n'a pas changé. La molécule d'eau possède un spectre d'absorption dont la partie située dans l'infrarouge (0.8 à 5 μm) correspond aux transitions rotationnelles et vibrationnelles des molécules. Du fait de masses et de symétries différentes, les raies d'absorption de chacun des isotopes sont spécifiques. Les spectromètres lasers utilisés sont capables d'enregistrer les transitions individuelles des molécules, ce qui offre une grande sélectivité. Les méthodes d'analyse du spectre consistent à retrouver la concentration des espèces à partir des surfaces sous les raies d'absorption. En effet les surfaces sont directement proportionnelles aux concentrations des espèces absorbantes. Après un rappel de lois et notions physiques, je vais décrire le principe de mesure des instruments de type CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) qui ont été utilisés pour l'ensemble des mesures présentées dans ce manuscrit.

3.2.1 La concentration d'un gaz : Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert quantifie l'atténuation d'un faisceau lumineux lorsqu'il se propage dans un milieu homogène isotrope. L'intensité transmise I après la traversée de ce milieu s'écrit :

$$I = I_0(\lambda).\exp^{-\alpha(\lambda)L} \tag{3.4}$$

où λ (en nm) est la longueur d'onde du faisceau incident, I_0 l'intensité de la lumière incidente (en W/sr), L (en cm) la distance effectivement parcourue par le faisceau et α (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption du milieu qui dépend de la longueur d'onde. Si le milieu est un mélange de gaz, α est une combinaison linéaire des fractions de mélange. On peut écrire $\alpha(\lambda)$ comme une fonction proportionnelle à la quantité d'isotopes Kerstel (2004) :

$$\alpha(\lambda) = S.f(\lambda - \lambda_0).n \tag{3.5}$$

où $f(\lambda - \lambda_0)$ est le produit de convolution de la "fenêtre spectrale de l'instrument" (ou résolution spectrale) et le profil d'absorption moléculaire, n est la

densité et S l'intensité de la transition aussi appelée 'linestrength'. S est propre à chaque isotope et dépend de la température. La densité de molécules n est reliée à la pression partielle de l'espèce p (Pa), elle-même reliée à la pression totale du gaz p_{tot} (Pa) par :

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{\chi p_{tot}}{kT} \tag{3.6}$$

où T est la température (K) et χ est la fraction de l'espèce absorbante. Au final, pour remonter jusqu'à la concentration d'une espèce, il faut en théorie connaître $f(\lambda - \lambda_0)$ et $S(T)$. Le produit de S par f définit la coupe transversale d'absorption $\sigma(\lambda) = S.f(\lambda - \lambda_0)$, qui s'exprime en m^2. Dans le cas de notre système CRDS, nous allons voir que la mesure n'est pas effectuée directement.

3.2.2 Principe de mesure de la technologie CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy)

La spectroscopie 'CRDS' est une technologie basée sur l'injection d'un laser à bande étroite (centré sur la bande spectrale d'intérêt) dans une cavité résonante composée de miroirs à fort coefficient de réflectivité R (voir figure 3.2 et Crosson (2008)). Cela permet de réaliser une mesure spectroscopique avec une grande longueur de chemin optique effective (20 km environ).

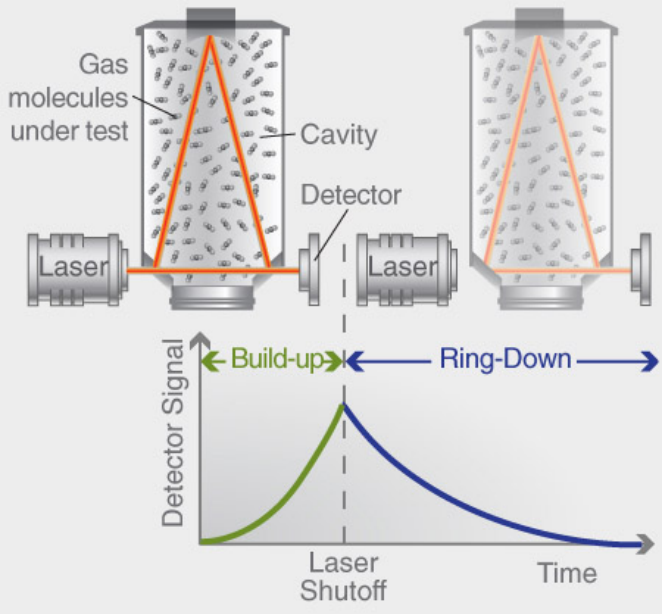


FIGURE 3.2 – Diagram of the optical cavity of a Picarro instrument (CRDS), illustrating the measurement of the time constant related to the decrease in light intensity (ring-down time: see equation 3.7).

La principale caractéristique de la technologie CRDS est que la détermination de $\alpha(\lambda)$ est issue de la mesure d'une constante de temps $\tau(\lambda)$ associée à la décroissance de l'intensité lumineuse issue de la source laser. En effet, le laser s'éteint brusquement, après quoi l'intensité de la lumière à l'intérieur de la cavité va diminuer de manière exponentielle en fonction du temps, en raison des pertes par diffusion et absorption à l'intérieur de la cavité, en plus de la perte de lumière à chaque réflexion des miroirs. Cette diminution peut être suivie grâce à la mesure de l'intensité de la lumière qui s'échappe de la cavité en fonction du temps tel que :

$$I = I_0 \exp -\frac{t}{\tau} \tag{3.7}$$

Le temps de décroissance $\tau(\lambda)$ associé à l'absorption moléculaire peut s'exprimer en fonction de la distance entre les miroirs d, de leur réflectivité R (très proche de 1), et du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$:

$$\tau(\lambda) = \frac{d}{c(1 - R + \alpha(\lambda))} \tag{3.8}$$

où c est la vitesse de la lumière. On peut écrire :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{c}(\frac{1}{\tau(\lambda)} - \frac{1}{\tau_0}) \tag{3.9}$$

où τ_0 est le temps de décroissance lorsque la cavité est vide, ou à une fréquence loin de la résonance (des pics d'absorption). Cette mesure de la décroissance est effectuée lorsque le laser est éteint, cela permet de s'affranchir des éventuelles fluctuations d'intensité de la source lumineuse. La mesure du temps de décroissance permet donc de calculer directement l'absorption à une certaine longueur d'onde. La firme Picarro, qui développe les instruments à technologie CRDS que j'ai utilisés tout au long de ma thèse, mesure ainsi le spectre d'absorption d'un échantillon sur les quelques raies d'intérêt. Grâce à l'équation 3.5, cela permet de remonter directement jusqu'à la quantité n absolue des différents isotopes d'un échantillon. Pour déterminer un rapport isotopique δ, il s'agira de comparer le spectre d'absorption de l'échantillon et d'un gaz référence (respectivement d'indice s et r sur la figure 3.3). Les courbes de la figure 3.3 sont déterminées grâce aux temps de décroissance mesurés. Ensuite, en utilisant la définition de R des équations 2.1 et 2.2 et l'équation 3.5, on

obtient :

$$\delta X = (\frac{R_s X}{R_r X} - 1) \tag{3.10}$$

Mais il faut prendre en compte le fait que l'absorption n'est jamais strictement monochromatique, elle se répartit autour d'une fréquence (λ_0). Il faut donc coupler les mesures de $\alpha(\lambda)$, à différents endroits du spectre, à un modèle de profil de raie qui permet d'obtenir une estimation correcte de l'aire sous la courbe d'absorption.

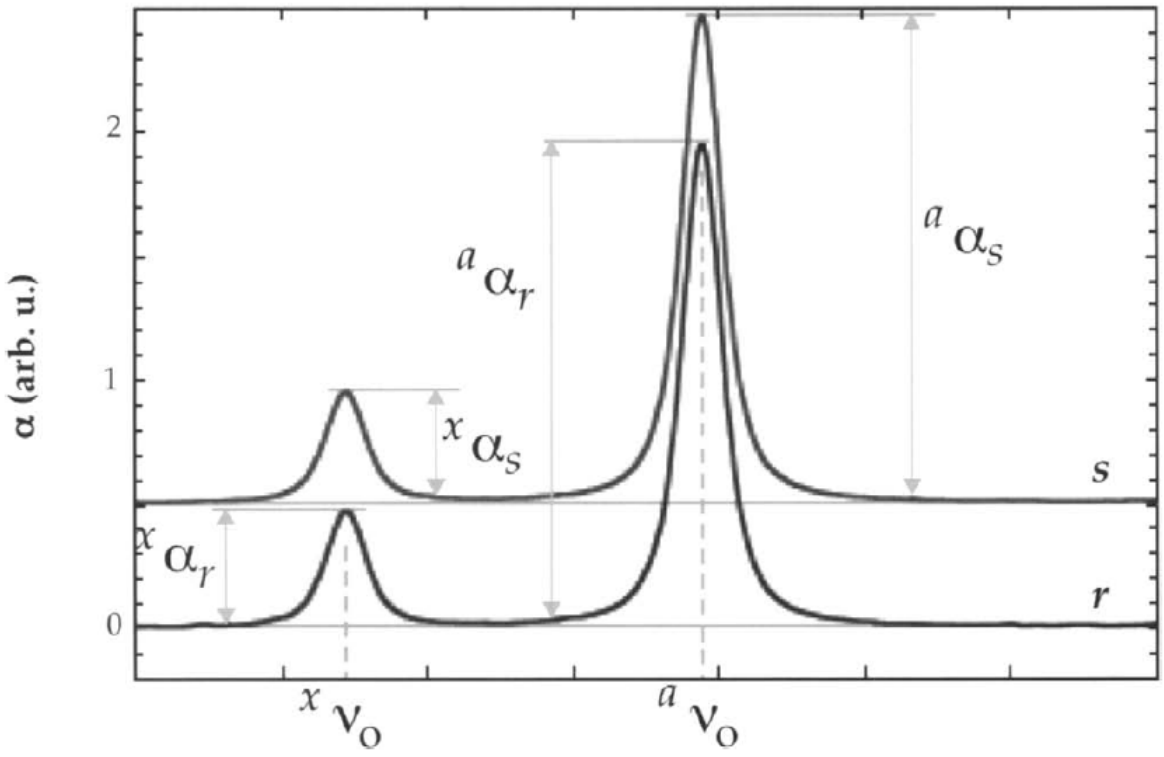


FIGURE 3.3 – A very short section of the infrared spectrum showing two rotational-vibrational transitions in a sample (s) and a reference material (r). In this particular case, both are natural abundances, gaseous water absorbing near 2.73 μm. These lines are separated by 0.12 cm^{-1} and at the gas pressure of 13 mbar, exhibit a half-width-at-half-maximum (hwhm) of 0.008 cm^{-1}. The area under the individual lines or, as indicated here, the peak intensities can be used to calculate the isotope concentrations. Extract from Kerstel (2004)

3.2.3 Profil d'une raie d'absorption et intensité de transition

Le profil du spectre $f(\lambda - \lambda_0)$ peut s'interpréter comme la densité de probabilité d'absorption autour de la longueur d'onde λ_0. Dans cette partie je propose un rapide aperçu des phénomènes qui causent l'élargissement de la distribution de probabilité des raies d'absorption et comment leurs formes peuvent être modélisées en conséquence. De plus, la dépendance de l'intensité de transition à la température nous permettra de comprendre pourquoi il est crucial d'asservir au mieux, afin de stabiliser, la pression et la température dans la cavité.

Élargissement naturel de raie La largeur naturelle de la raie est la largeur minimale que peut avoir une raie du fait de l'incertitude d'Heisenberg. En effet, la largeur de la raie ΔE_k associée à un état excité k est directement liée au temps de vie t_k de cet état par la relation :

$$\Delta E_k . t_k > \hbar \tag{3.11}$$

où $\hbar$ est la constante de Planck.

Élargissement Doppler Une particule, sous l'effet de l'agitation thermique, se déplace. Lorsque celle-ci se déplace vers la source lumineuse, ou s'en éloigne, ses fréquences rotationnelle et vibrationnelle sont modifiées, relativement à la source. Elle peut alors absorber des photons de plus petite fréquence, ou de plus grande fréquence. Le spectre d'absorption s'élargit. Ce décalage de fréquence est relié à la loi de distribution des vitesses de Maxwell et il est donc fonction de la température du gaz.

Élargissement collisionnel Les molécules d'un gaz interagissent entre elles. Ces interactions ne peuvent plus être négligées à partir d'une certaine pression (typiquement 1 $mbar$). Alors, ces interactions entre molécules vont influencer les phénomènes d'absorption, et le spectre de l'absorbeur se retrouve modifié. Le potentiel d'interaction varie en fonction de la distance entre les molécules de gaz et cela affecte les niveaux d'énergies d'absorption. Cela a pour conséquence d'élargir la distribution autour de λ_0. Cet élargissement peut être décrit par une Lorentzienne. Mais l'analyse des phénomènes de collision est complexe (Demtröder, 2013). Ici on se contente de souligner que la largeur de la Lorentzienne va s'exprimer en fonction de la température, de la pression totale

et de la pression partielle. Tous les constituants du gaz vecteur ont donc une influence sur la largeur. En général, les effets d'élargissement qui influencent la forme des transitions (i.e. collision et élargissement Doppler) sont égaux à un profil de Voigt [1].

On notera qu'il existe également un phénomène opposé aux 3 précédents : le rétrécissement collisionnel (Dicke, 1953). Ce dernier est dû au fait que, dans l'infrarouge, les collisions peuvent produire un rétrécissement du profil d'absorption. Le temps de vie des niveaux excités est long comparé au temps moyen entre deux collisions, la vitesse de l'oscillateur diminue à cause des chocs, créant un décalage Doppler plus faible.

L'intensité de transition L'intensité de la transition (S dans l'équation 3.5) dépend du nombre de molécules dans le niveau inférieur de transition. Il dépend donc généralement de la température : un changement de température redistribuera les populations des différents états rotationnels de l'état de vibrationnel initial/fondamental (Kerstel, 2004). S peut également être vue comme le facteur de proportionnalité liant l'absorption d'une espèce à la densité moléculaire (Favier, 2017). L'énergie thermique à 300 K est comparable à l'énergie entre différents niveaux rotationnels, d'où son importance. Dans le cas de la détermination d'un rapport isotopique par exemple, la dépendance à la température est de l'ordre de 10 ‰/$°C$, il faut alors stabiliser la température à 10 mK près pour obtenir une précision de 0.1 ‰.

3.3 L'étalonnage des spectromètres lasers

Les analyseurs lasers du type Picarro nécessitent d'être calibrés pour pour corriger la mesure de certains biais instrumentaux (Casado, Mathieu, 2016) : 1) bruit blanc et dérive moyenne de l'instrument 2) la dépendance à la composition isotopique de l'échantillon et 3) la dépendance à l'humidité de l'échantillon. 1) Malgré les stabilisations actives, la cavité est soumise à quelques variations de température et pression qui déforment la courbe d'absorption du gaz mesuré (voir partie 3.2.3). Cela biaise la mesure qui est basée sur une forme fixe de cette courbe. De plus, les vibrations, l'usure et les poussières peuvent altérer les qualités optiques des matériaux ou l'alignement par exemple. L'en-

1. Aux pressions intermédiaires (0.5 mbar à 1 bar), les effets collisionnels et Doppler sont indépendants et se multiplient dans le domaine temporel. Dans le domaine fréquentiel, le profil est la convolution d'une fonction Lorentzienne avec une fonction gaussienne. Ce profil est celui de Voigt (Favier, 2017)

semble de ces facteurs induit une incertitude égale à la somme d'un bruit blanc et d'une dérive. On corrige cette incertitude en mesurant à une certaine période (de l'ordre de un jour) un standard à une humidité fixe. 2) Les spectres enregistrés dans les analyseurs lasers Picarro ne sont pas parfaitement étalonnés par rapport au standard SMOW-SLAP. Pour obtenir la mesure absolue de la composition isotopique la plus précise possible, nous calibrons régulièrement les appareils en mesurant 2 standards dont les compositions isotopiques encadrent celle des échantillons à mesurer. 3) L'élargissement collisionnel, nous l'avons vu partie 3.2.3, dépend des interactions entre les molécules. Ces interactions (et le profil d'absorption en conséquence) vont être fortement impactées par la quantité de molécules dans le gaz. Lorsque l'humidité diminue, le spectre d'absorption est modifié. En mesurant un même standard à plusieurs humidités, on peut estimer l'erreur introduite.

3.4 Un nouvel instrument d'étalonnage : Low-humidity level generator (LHLG)

3.4.1 Introduction

Ces procédures d'étalonnage des analyseurs Picarro sont désormais standard (Tremoy et al., 2011; Bonne et al., 2014; Steen-Larsen et al., 2014b) mais le problème de l'étalonnage à basse humidité demeure un défi pour les sciences polaires. En-dessous de 3000 *ppmv* la correction à apporter aux données est importante (typiquement à 500 *ppmv*, elle peut atteindre 4 ‰ pour le δ^{18}O et 15 ‰ pour le δD). Il faut donc estimer très précisément la correction de la valeur isotopique en fonction de l'humidité. Les modules commerciaux (tel que le Standard Delivery Module (SDM) de Picarro Inc.) ne permettent pas d'atteindre des faibles humidités (<1000 *ppmv*) de façon stable et reproductible. Certains développements spécifiques ont eu lieu (générateur de point de rosée, vaporiseur ou un bulleur, par exemple) mais leurs performances ne répondaient pas au cahier des charges que requiert la mesure de la composition isotopique en milieu polaire l'hiver (humidité trop importante ou sensibilité à la température trop forte).

Nous avions besoin d'un instrument capable de générer des standards sans fractionnement isotopique à des humidités aussi basses que 80 *ppmv* de manière semi-automatique avec une maintenance minimale pour pouvoir être exécutée par un hivernant sur place qui gère de nombreux autres dispositifs expérimen-

taux. Pour répondre à ces exigences et ainsi obtenir des mesures fiables de la composition isotopique de la vapeur à DC l'été et à DDU toute l'année, j'ai travaillé durant les 6 premiers mois de ma thèse sur le développement d'un nouvel instrument de génération de la vapeur d'eau à partir de standards isotopiques avec l'aide technique d'Olivier Jossoud et de Frédéric Prié. A partir des travaux de Landsberg (2014); Casado et al. (2016), nous avons conçu (matériel et logiciel) deux prototypes de générateur de basse humidité (The low-humidity level generator(LHLG)) qui furent installés avec 2 analyseurs Picarro à Dôme C (par Amaëlle Landais) et à Dumont D'Urville (par mes soins) durant la campagne estivale 2018/2019. Ce travail et le bilan de la première année de fonctionnement à DC et DDU ont donné lieu à un article accepté dans AMT (Atmospheric Measurement Techniques) dont je suis le premier auteur. Cet article constitue le corps de cette section.

3.4.2 A dedicated robust instrument for water vapor generation at low-humidity for use with a laser water isotope analyzer in cold and dry polar regions

L'article, dans sa version non éditée, est à la page suivante. Les suppléments sont en annexe (8).

A dedicated robust instrument for water vapor generation at low-humidity for use with a laser water isotope analyzer in cold and dry polar regions.

Christophe Leroy-Dos Santos[1], Mathieu Casado[1,2], Frédéric Prié[1], Olivier Jossoud[1], Erik Kerstel[3], Morgane Farradèche[1], Samir Kassi[3], Elise Fourré[1], Amaëlle Landais[1,*]

[1] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ-Paris Saclay-IPSL, Gif-sur-Yvette, France

[2] Alfred Wegener Institut, Helmholtz Center for Polar and Marine Research, Potsdam, Germany

[3] Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, CNRS - Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

[*] corresponding author: amaelle.landais@lsce.ipsl.fr

Abstract

Obtaining precise continuous measurements of water vapor isotopic composition in dry places (polar or high-altitude regions) is an important challenge. The current limitation is the strong influence of humidity on the measured water isotopic composition by laser spectroscopy instruments for low-humidity levels (below 3,000 ppmv). This problem is addressed by determining the relationships between humidity and measured $\delta^{18}O$ and δD of known water standards. We present here the development of a robust field instrument able to generate water vapor, down to 70 ppmv, at very stable humidity levels (average 1σ lower than 10 ppmv). This instrument, operated by a Raspberry interface, can be coupled to a commercial laser spectroscopy instrument. We checked the stability of the system as well as its accuracy when expressing the measured isotopic composition of water vapor on the VSMOW-VSLAP scale. It proved to be highly stable during autonomous operation over more than one year at the East Antarctic Concordia and Dumont d'Urville stations.

1. Introduction

The recent development of laser spectroscopy instruments now enables the continuous measurement of the isotopic composition of water vapor at many observation stations all around the world (Bailey et al., 2015; Bastrikov et al., 2014; Schmidt et al., 2010; Sodemann et al., 2017; Tremoy et al., 2011). In particular, the isotopic composition of the water vapor has proven to be a very useful tool to document moist synoptic events in many locations (Bonne et al., 2014; Guilpart et al., 2017). In polar regions, the water vapor isotopic signal is not only useful to detect the origin of moist air (Bréant et al., 2019; Kopec et al., 2014) but also to improve the interpretation of the isotopic composition of water in surface snow and ice core archives (Steen-Larsen et al., 2014). Indeed, exchanges are occurring after deposition between the surface

snow and the water vapor leading to modifications of the isotopic composition of the former and hence of the archived ice (Casado et al., 2016, 2018; Ritter et al., 2016).

Obtaining continuous and accurate measurements of the water vapor isotopic composition expressed on the VSMOW-VSLAP scale measurements of the water vapor isotopic composition at Concordia station in central Antarctica is a key scientific challenge since the deep ice core drilled there, EPICA Dome C, provides the oldest continuous water isotopic record expressed on the VSMOW-VSLAP scale to date (Jouzel et al., 2007). It is thus a key reference for the study of past climate, and a correct interpretation of the isotopic record relies on the quantification of the transfer function between climate parameters and water isotopic composition in ice, itself influenced by exchanges with water vapor in the upper layers of the firn (Casado et al., 2018). Such knowledge is also of uttermost importance for the interpretation of water isotope records from the starting deep drilling project "Beyond EPICA-Oldest Ice" (https://www.beyondepica.eu), whose aim is to drill a 1.5-million-year old ice core at the Little Dome C site located 40 km away from Concordia station, hence with similar low temperature and humidity conditions.

One of the main limitations of the current commercial instruments when deployed in polar regions is their relatively poor performance at low water vapor concentration. Generally, the precision of the measured isotopic ratios $\delta^{18}O$ and δD rapidly worsens when the water mixing ratio decreases to humidity levels below 3,000-5,000 ppmv (part-per-million per volume) (Bonne et al., 2014; Weng et al., 2020). However, in remote continental areas in Greenland and Antarctica, temperatures in winter can drop to very low values, leading to humidity levels down to 10 ppmv (Genthon et al., 2017). Arguably one of the most extreme experiments for continuous measurement of the water vapor isotopic composition was the deployment of a commercial Picarro L2130-i instrument at the East Antarctic French-Italian station of Concordia where the mean annual temperature is around -54°C and the humidity barely exceeds 1,000 ppmv during the warmest summer days (Casado et al., 2016). For such applications, there are two major impacts of low-humidity on the raw isotopic signal: first, we generally observe an apparent increase in the $\delta^{18}O$ and δD with decreasing humidity level and second, the standard deviation associated with the continuous measurements of $\delta^{18}O$ and δD of the water vapor increases. This can lead to overall uncertainties of several ‰ for $\delta^{18}O$ and tens of ‰ for δD. It is thus of uttermost importance to have a correct determination of the humidity dependency of the water vapor isotopic ratios.

Commercial instruments from Picarro Inc. are usually associated with a Picarro Standard Delivery Module (SDM) designed to generate humidity at stable levels between 5,000 and 30,000 ppmv. Using such a set-up for humidity levels below 5,000 ppmv leads to large uncertainties in the determination of the humidity influence on the water vapor isotopic composition (e.g. Guilpart et al., 2017). These uncertainties are due both to the instability of the water vapor generation using the SDM (in terms of water concentration – humidity — and/or isotopic composition) and to the analytical noise in the spectroscopy measurements when the absorption signals are weak. An alternative commercial device is the LGR (Los Gatos Research)

calibration system (Water Vapor Isotope Standard Source, WVISS), which uses a nebulizer to instantaneously evaporate micro-droplets of liquid water from a standard reservoir into a large (1 L) vaporizing chamber (Dong and Baer, 2010). This system is very stable and well adapted for a humidity range between 2,500 and 25,000 ppmv (Aemisegger et al., 2012).

Several home-made water vapor injection systems have been developed with the specific aim to achieve a better stability of the generated humidity at low-humidity levels. A first approach is to use a dew point generator injecting small amounts of water into dry air (Lee et al., 2005; Wang et al., 2009). This approach is time consuming as it takes long to reach equilibrium and relies on a very precise knowledge of the temperature to quantify the isotopic fractionation. A method using a piezoelectric microdroplet generator into a dry air stream could generate water mixing ratios between 12 and 3,500 ppmv (Iannone et al., 2009; Sturm and Knohl, 2009; Sayres et al., 2009). However, adjustment of humidity level and long-term stability were difficult to obtain with such devices. Systems relying on the use of syringe pumps were also built by Gkinis et al. (2010) and Tremoy et al. (2011): a small fraction of the input stream of liquid water is introduced into a hot oven where water is vaporized in the presence of a dry air flow. These systems cover humidity range between 2,000 and 30,000 ppmv. Finally, bubbler systems, in which dry air flows through a large volume of water to create saturated vapor, are very robust but can only produce water vapor at high-humidity levels (Ellehoj et al., 2013). The aforementioned devices are unfortunately not well suited for automatic long-term operation at low-humidity levels. During the 2014-2015 summer field season at Concordia station in Antarctica, a home-made humidity generator specifically designed for low-humidity levels (Landsberg, 2014) has been deployed (Casado et al., 2016). The device used dual high-precision, low-volume, syringe pumps to generate stable humidity levels at two different isotopic compositions over the range from 100 to 800 ppmv (Casado et al., 2016). Unfortunately, we observed quite a large scattering among the isotopic values measured at similar humidity levels, as well as a large discrepancy between the humidity dependency of the water isotopic ratios measured in the field and the one measured in the laboratory. Upon return to the laboratory, these defaults were traced primarily to tiny leaks in the water supply lines to the syringes.

Therefore, we re-engineered the prototype by Landsberg (2014) in order to develop a robust and autonomous device for stable low-level humidity generation for the purpose of precise humidity calibration of spectroscopic instruments. Such devices have now been operating with minimum manual intervention for more than one year at two polar stations in Antarctica, Dumont d'Urville and Concordia, coupled to Picarro laser spectroscopy instruments. We detail here the technical description of the instrument and show key performance characteristics, enabling, for instance, a discussion of small amplitude signals such as the diurnal variability of the water vapor isotopic composition in remote dry sites in East Antarctica.

2. New vapor generator for low-humidity levels

The low-humidity level generator (LHLG) developed here relies on the same principle as the one developed by Landsberg (2014), i.e., a steady, undersaturated evaporation of a liquid water droplet at the tip of a needle into a dry air stream inside a small evaporation chamber. Based on this first prototype, the instrument has been remodeled including a specific hardware and software design.

2-1-Physical principle

The LHLG is based on undersaturated evaporation of a small droplet at the tip of a needle (Figure 1). Liquid water is pushed through a needle around which dry air is flowing. Dry air is obtained from a bottle of high purity synthetic air with pressure regulation through two manometers connected in series. The mass flux of water f_L is kept low compared to the air mass flow f_A so that the relative humidity *RH* of the downstream moist air flow remains low (*RH < 0.1*). Therefore, the air stays largely undersaturated and its humidity is controlled only by the flow of liquid water in the needle and that of the dry air upstream of it. The mixing ratio (or humidity) of the air as classically provided by a Picarro instrument is given by:

$$MR = \frac{d_{H2O} \times f_L \times R \times T_{st}}{f_A \times P_{st} \times M_{H2O}} \qquad \text{(eq. 1)}$$

where d_{H2O} = 1000 kg m^{-3} is the density of water, R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1} is the universal gas constant, T_{st} = 293.15 K and P_{st} = 1013.25 hPa are standard conditions of temperature and pressure and M_{H2O} = 18.10^{-3} kg mol^{-1}.

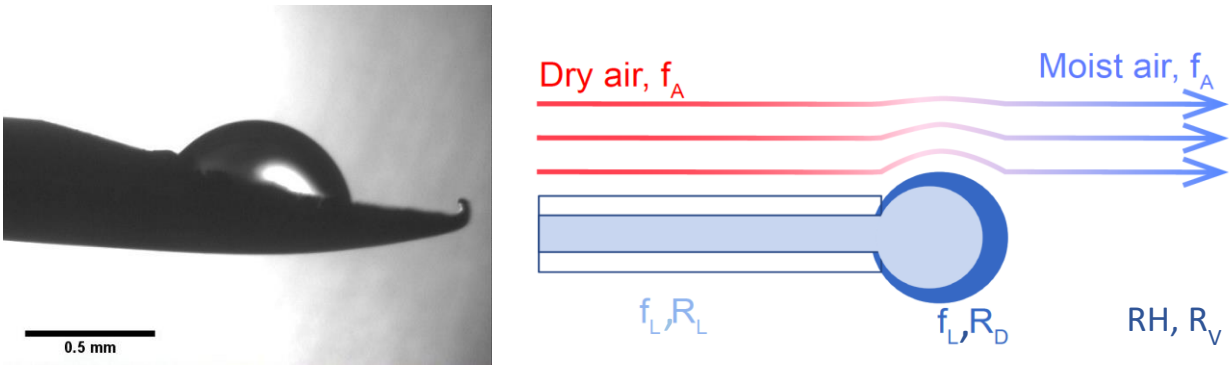


Figure 1: *Evaporation of a droplet in the humidity generator chamber: left, picture from the prototype from Landsberg (2014); right, schematics of the water molecules being transferred to the air flow (Casado, 2016).*

Physically, when the flux of water or air is changed, there is first a transient regime during which the radius

of the droplet changes, modifying the evaporative surface and therefore the humidity of the outgoing air. Once a stationary regime is reached, the radius of the droplet is stabilized and the humidity is given by equation 1. In this regime, there is no accumulation of water molecules in the system and therefore the isotopic composition of the vapor produced is equal to the isotopic composition of the liquid water injected in the needle: $R_V = R_L$ (note that because of the fractionation during the transition phase, the isotopic composition of the droplet R_D is different from R_L and R_V, see Kerstel, 2020). When changing the flux of evaporating water, we modify the size of the evaporating surface and therefore the radius of the drop. The evolution of the radius of the drop can be obtained from the resolution of a non-linear differential equation of the volume V of the drop:

$$dV/dt = f_L - f_{evap} \qquad \text{(eq. 2)}$$

where $f_{evap} = k_e \times S$ is the evaporation flux depending of k_e, the evaporation rate, and S, the surface area of the drop exposed to the dry air. A good approximation is to consider the shape of the drop as a fraction of a sphere of variable radius intercepted by the surface of a disk of constant radius (the syringe tip). By solving numerically the differential equation (2), it is possible to faithfully simulate the behavior of the device under changing conditions (Kerstel, 2020). This numerical approach validates the theoretical explanation of the undersaturated evaporation of the droplet. Importantly, it is noted that in steady-state as is the case for our application, the isotopic composition of the generated humid air is identical to that of the injected water stream, and therefore does not depend on the infusion rate, nor on the specific humidity.

2-2- Instrument conception

- **<u>Technical realization</u>**

As the LHLG relies on operating in a stationary regime, it is important that the dry air input and the water input are steady. Thus, the air and water fluxes, as well as the air pressure in the evaporation chamber are controlled by electronic PID regulators. Temperature intervenes through its effect on fractionation and the evaporation rate (apart from a negligible effect on the flow controller stability), which could lead to a departure from steady-state operation. For these reasons, the temperature of the evaporation chambers was maintained at 20°C (within 1°C over 24 hours).

The dry air flux is regulated by a high-precision mass flow controller (Vögtlin GSC-A9TS-DD22), that has an operating range from 6 to 600 sccm (std $cm^3\ min^{-1}$) and an accuracy of 3.3 sccm. The water flux is regulated by a high-precision syringe pump (Harvard Apparatus Pump 11 Pico Plus Elite Dual), which can produce a water flow down to 10.8 pL min^{-1} with an accuracy of 0.35 % using syringes with a volume ranging from

10 µL to 250 µL. We operate in the routine mode with a dry air flow of 300 sccm and a water flow between 0.02 to 0.5 µL min^{-1} using mainly 50 or 100 µL syringes. A syringe pump is equipped with two syringes that provide two water flows into two evaporation chambers in parallel (Figure 2). Each syringe is connected to a water reservoir and to an evaporation chamber by a double 3-way liquid valve (Rheodyne MXX777603) switching from an “infuse” mode to a “withdraw” mode to refill the syringes. The water in the water reservoirs is sampled every month to check its isotopic composition and renewed when the level of water is below half the maximum level. A maximum evolution of the isotopic composition of the lab-standard filling the water reservoirs has been observed as 0.05‰ and 0.5‰ respectively for $\delta^{18}O$ and δD over a 2-month period.

A major change to the instrument designed by Landsberg (2014) is the introduction of the double 3-way valve with leak-tight connections and an internal volume of 1.9 µL. This modification is an important improvement as it enables automatic handling of the lab-standards from a reservoir to the evaporation chamber with a robust connection, avoiding in particular potential air bubbles in the water flow. Indeed, the compressibility of air bubbles trapped in the water flow can lead to flow irregularities by amplification of small non-linearities in the progression of the syringe plunger. This would lead to non-steady state operation, which in turn would create artefacts in the humidity and isotopic composition, reducing the performance of the calibration device (see Kerstel 2020). In addition, the 3-way valve provides the opportunity of a "withdrawn" mode in which the syringes draw lab-standard water from a reservoir. When equipped with 100-µL syringes, the instrument can operate for several hours up to one day between refills. With the addition of the auto-refill option and the effective suppression of bubbles, the instrument can be used unattended for many months, as required for an Antarctic winter field campaign.

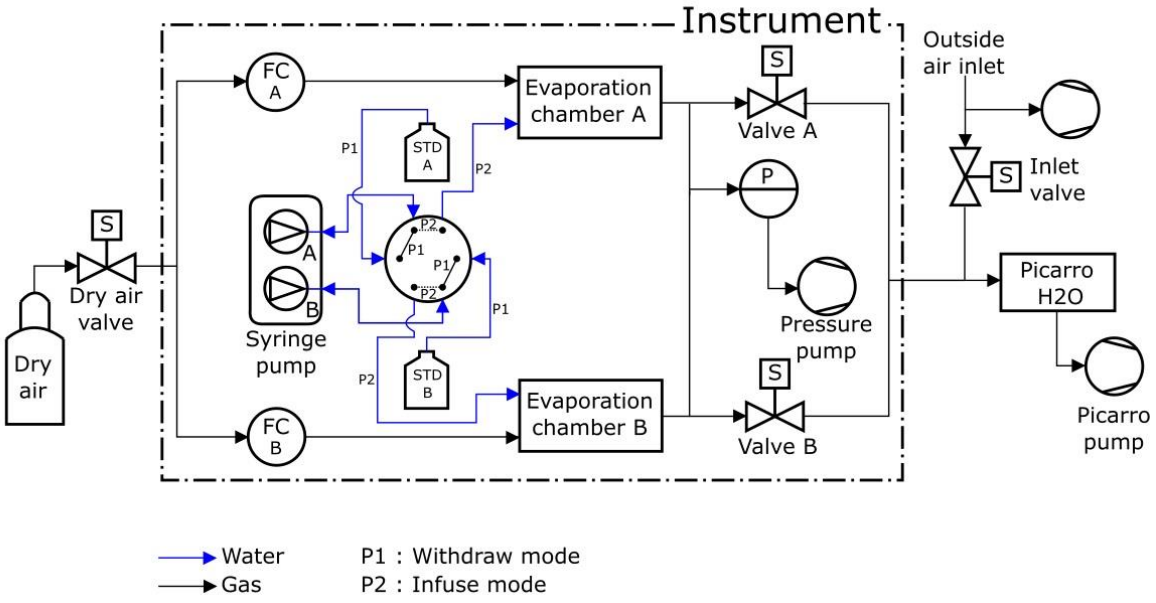


Figure 2*: Humidity generator schematic diagram (see supplementary Table S1 for details on the different elements)*

The evaporation chambers are stainless steel cylinders equipped with specific connectors (Swagelok Ultra-Torr SS-4CD-TW-25) holding silicon rubber septa through which needles are inserted toward the middle of the chamber. The pressure in both chambers is regulated by a pressure controller (Bronkhorst P-702CV-1K1A-AAD-22-V) with a precision of 3 mbar in a range from 0 to 1,000 mbar. This pressurization of the two chambers combined with the relatively high flow (higher than required by the infrared spectrometers) enables maintaining a steady state whether or not the infrared spectrometer is connected, and increases the time efficiency of calibration procedures. The spectrometer is not sensitive to the inlet pressure, the precision of the pressure controller is not an essential aspect. On the contrary, the precision of the flow controller is key for the precision of the humidity level produced by the instrument: it is of 1% for the air flow which is comparable to the precision of the measurement of the humidity level with the optical spectrometer. When the instrument is connected to the infrared spectrometer, the excess humid air flow is exhausted to the room through the pressure pump and the spectrometer only pumps what is required (Figure 2).

The control of the instrument is ensured by a Raspberry Pi that can be interfaced to a Picarro water analyzer (L2130-i in our case) in sequencer mode (see below). The hardware has been designed to meet the specifications dictated by field conditions: 1) All components are fixed in a transportable case (except the dry air bottle), isolated from vibration by an anti-vibration foam. 2) A panel of connectors (HDMI, USB, Ethernet, etc.) ensures the accessibility to the instrument when it is closed. 3) The electrical and electronic parts (e.g. power supply, Raspberry Pi) are separated from the rest of the instrument (e.g. sensors, gauges). Both the electrical and electronic parts are fully and easily accessible in case of failure.

- **Software details**

The control software has been developed using open source Python libraries and homemade drivers, including a user interface displaying the state of relevant components and the value of the different sensors. The software (HumGen) can be downloaded on line (https://github.com/ojsd/humgen; https://doi.org/10.5281/zenodo.4003465).

The LHLG can operate in eight different states, each state representing a specific setup for each element (valves position, syringe pump infusion rate, dry air flow rate, pressure). Those eight states can be divided into three categories: a routine mode, an expert mode and a humidity dependence calibration mode. The simple mode is composed of six predefined states referring to the classic isotopic calibration in everyday routine operation (Table 1): 1) measurement of the outside air water vapor isotopic composition; 2) drying of the cavities; 3) “humidity boost”, in order to reach faster the desired humidity level in the cavities; 4)

injection of the standard A in the corresponding evaporation chamber at a set humidity level; 5) injection of the standard B in the corresponding evaporation chamber; 6) refill of the syringes. The expert mode is useful to adjust each parameter manually: flow rates on the controllers FCA and FCB, opening of the electrovalves A and B, mode (infuse or withdraw) and infused rate for the syringe pump, pressure regulation, state of the double three-way valve, activation of the pressure pump at the exhaust, opening of external electrovalves from the dry air tank and to the inlet (Figure 2). The humidity dependence calibration mode produces a scale of increasing humidity steps in the evaporation chambers (e.g. from 100 ppmv to 1000 ppmv, through steps of 100 ppmv for 50 minutes for each standard). The details of the sequence (standard type, humidity level and duration of each step) is defined in a text file by the operator from the Raspberry interface, the Raspberry being itself connected to Ethernet for remote access.

The Picarro L2130-i analyser has an External Valve Sequencer, which is able to turn on/off up to six electrovalves and create loop sequences with defined durations for each step of the sequence. This tool can be diverted from its original purpose by using it as a 6-digit code: each of the humidity generator state is associated with a code. When the Picarro Valve Sequencer matches one of the state code, this state is triggered on the humidity generator. This eases both the operator's activities and the data post-treatment, because the current valve status - thus the calibration instrument state - is saved in the analyzer output data file, in the "ValveMask" column. The Raspberry inside the LHLG reads the Valve Sequencer state code using the Picarro's Remote Control Interface (a RS232 serial connection through one of the rear-face DB9 connector).

States (min)	Flow FCA (sccm)	Flow FCB (sccm)	Valve A	Valve B	Syringe Pump (μL/min)	Inlet Valve	Dry air Valve	Pressure controller (mbar)	Pressure Pump for exhaust	Double 3-way valve
Outside air (1100)	0	0	Closed	Closed	0	Open	Closed	Off	Off	To chamber
Drying (20)	400	400	Open	Open	0	Closed	Open	Off	Off	To chamber
Boost (0.7)	300	300	Open	Open	Infuse at 2.5	Closed	Open	905	On	To chamber
Standard A (50)	300	150	Open	Closed	Infuse at 0.25	Closed	Open	905	On	To chamber

Standard B (50)	150	300	Closed	Open	Infuse at 0.25	Closed	Open	905	On	To chamber
Reset (1)	Closed	Closed	Closed	Closed	Withdraw max speed	Open	Closed	Off	Off	From standard

Table 1*: Typical routine sequence of measurements + calibration for two standards A and B at 1000 ppmv for a measurement site located at sea level. No mixing occurs between standards A and B during steps "Standard A" and "Standard B" (see supplementary text S1).*
Note that the humidity dependence mode and the expert mode can also be included in the valve sequencer but are not used in a daily calibration routine.

A set of tools has been developed to quickly check daily calibration. In the field, analyzer and LHLG data are archived daily and sent to the laboratory, i.e. at LSCE, Gif sur Yvette. They are checked semi-automatically once a week to warn maintenance personnel in the event of a malfunction.

3- Performance of the instrument

The stability of the instrument has been tested over a large range of parameters. We show an example in Table 2. We modified the air flow associated with standard A (the same results can be obtained with standard B) between 200 and 400 sccm with an air flow on channel B of half the value of channel A. The infusion rate was varied between 0.03 and 0.14 μL/min in order to produce humidity levels of 400 and 800 ppmv. The 1σ standard deviations observed over 10 minutes plateaus are comparable to the standard deviation obtained when the air flow is set to 300 sccm.

Air flow (sccm)	Infusion rate (μL/min)	Humidity (ppmv)	10 minutes 1σ standard deviation for humidity (ppmv)	$\delta^{18}O$ (‰)	10 minutes 1σ standard deviation for $\delta^{18}O$ (‰)
200	0.07	808	1	-7.88	0.89
300	0.11	851	2	-7.73	0.85
400	0.14	818	2	-7.95	0.90
200	0.03	374	1	-8.45	1.92
300	0.05	411	2	-9.16	1.64
400	0.07	415	3	-9.05	1.59

Table 2 *: Evolution and stability of humidity and $\delta^{18}O$ (same water used for the different tests) for different syringe infusion rates and dry air flows.*

For routine measurement, air flow and infusion rate have been adjusted to optimize the stability of the generated vapor while minimizing the dry air consumption. The LHLG is thus able to generate stable levels of humidity (drift lower than 20 ppmv over one hour and 1σ below 10 ppmv over 10 minutes) from 70 ppmv to 2,400 ppmv following the optimal set-points shown in Table 3.

Humidity (ppmv)	Infusion rate (µL/min)	Dry Air flow (sccm)
80	0.01	300
160	0.02	300
320	0.04	300
800	0.1	300
1200	0.15	300
1600	0.2	300
2400	0.3	300

Table 3: *Set-points for water infusion rate and dry air flow at a temperature of 20°C.*

3-1- No fractionation during water vaporization in the cavity

We have checked that there was no fractionation of the water during its transfer from the bottles to the syringe pump, then from the syringe to the moist air generated in the vaporization chamber through the following tests.

First, the isotopic composition of three different lab-standards calibrated against VSMOW at LSCE (H_2O-CO_2 equilibration followed by IRMS for $\delta^{18}O$; Cavity RingDown Spectroscopy for δD; calibrated every 3 years using VSMOW and VSLAP provided by IAEA) have been compared, after their generation by the present LHLG and by the commercial SDM, both at a humidity of 2,000 ppmv over 50-min time spans. The measured $\delta^{18}O$ and δD values agreed to within 0.5‰ and 2‰, respectively, for the 3 lab-standard waters calibrated against VSMOW: EPB ($\delta^{18}O$ = -6.24 ‰; δD = -43.6 ‰), NEEM ($\delta^{18}O$ = -33.50 ‰; δD = -257.2 ‰), FP5 ($\delta^{18}O$ = -48.33 ‰; δD = -383.5 ‰). Second, the measured isotopic composition of the same standard (FP5) generated at different humidity levels between 1,000 and 2,400 ppmv by the SDM and the LHLG show the same $\delta^{18}O$ (δD) evolution with humidity within respective uncertainties (Supplementary Figure S1).

3-2- Stability of the water vapor delivery and associated water isotopic composition

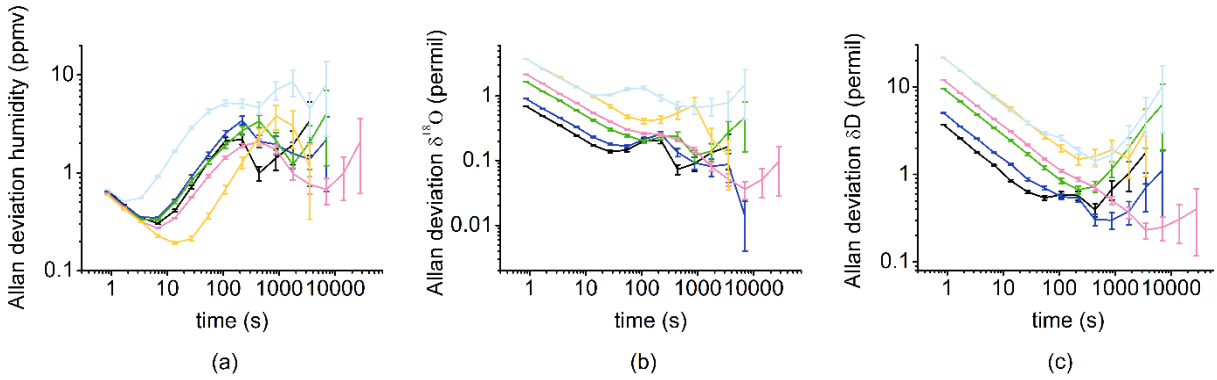


Figure 3: *Allan deviation over 4 hours for different humidity levels (black 1,080 ppmv; dark blue 770 ppmv; green 400 ppmv; pink 320 ppmv; yellow and light blue 170 ppmv) for humidity (a), $\delta^{18}O$ (b) and δD (c).*

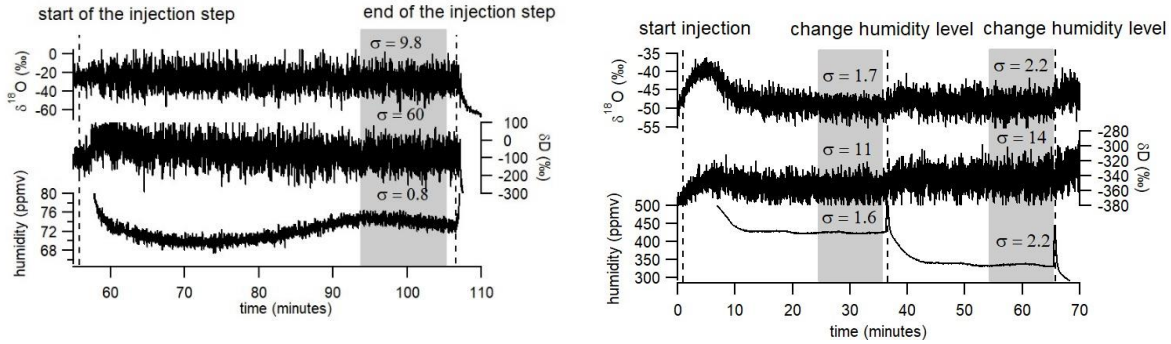


Figure 4: *Records of $\delta^{18}O$, δD and humidity over 3 humidity plateaus (72 ppmv on the left, 425 and 335 ppmv on the right) obtained with the LHLG. The grey rectangles indicate the period (10 min) over which the average values are kept for calibrating the data generated by a* L2130-i *analyzer.*

A proper approach to quantify the stability of our system is to use the Allan variance defined as:

$$\sigma_y^2(t) = \frac{1}{2}(\langle y_{n+1} - y_n \rangle^2) \qquad \text{(eq. 3)}$$

where y_n are the successive measurements over a period t.

An Allan variance plot as a function of averaging time is indeed useful to determine the optimal time over which the sample humidity and the isotopic composition should be averaged to obtain a precise determination (low standard deviation) and avoid drift. Figure 3 displays the Allan deviation (square root of the Allan variance) in $\delta^{18}O$, δD and humidity obtained by running a long plateau of standard A or standard B in the "infuse" mode over 4 hours for different humidity levels. The humidity variance always stays below 10 ppmv over the 4 hours test and the $\delta^{18}O$ and δD Allan deviations display minimum values below 1 ‰ and 7 ‰ respectively. The minimum value for the $\delta^{18}O$ and δD Allan deviation is generally

obtained for about 15 minutes of measurement. While the Allan deviation of $\delta^{18}O$ and δD is dependent on the analyzer used, we observe that the Allan deviation at 1000 s (17 minutes) for $\delta^{18}O$ and δD also depends to some extent on the humidity level: the lowest levels are obtained for humidity levels of 770-1,080 ppmv and the highest levels are obtained for humidity level of 170 ppmv.

In the routine mode (Figure 4), we perform plateaus of 30 to 50 minutes (50 minutes when the instrument is unattended since the time to reach the plateau varies between a few minutes to 30 minutes). We then select the last 10 minutes before the following switch of the instrument to measure the average level of humidity and the isotopic ratios, $\delta^{18}O$ and δD. We also calculate the associated standard deviations and reject the values if the humidity standard deviation exceeds 30 ppmv over these last 10 minutes. In Figure 4, one observes that the standard deviations for humidities generated in the routine mode are actually much lower. The corresponding standard deviations for the isotopic ratios ($\delta^{18}O$ and δD, see values indicated in Figure 4) increase with decreasing humidity, reflecting the decrease of the molecular absorption signal recorded by the L2130-i laser analyzers. This has an obvious impact on the determination of the relationship between humidity and water vapor isotopic composition.

The performance of the present LHLG can be compared to the performance of the SDM (see Supplementary Figures S1 and S2). First (Figure S2), a comparison has been performed at a humidity level of 800 ppmv, for which we have numerous daily calibrations performed with a SDM from a 4.5 years field deployment in Svalbard (Leroy-Dos Santos et al., 2020). The best SDM performance displays a standard deviation 1σ of 31 ppmv, which is significantly worse than the performance of the LHLG (standard deviation 1σ lower than 10 ppmv on average and down to 2 ppmv for 30% of the generated humidity plateaus). Second (Figure S1), while we measure the same influence of humidity on measured $\delta^{18}O$ and δD either with the SDM or with the LHLG, the 1σ values on humidity levels are much larger for the SDM than for the LHLG.

3-3- Determination of the influence of humidity on water vapor isotopic composition

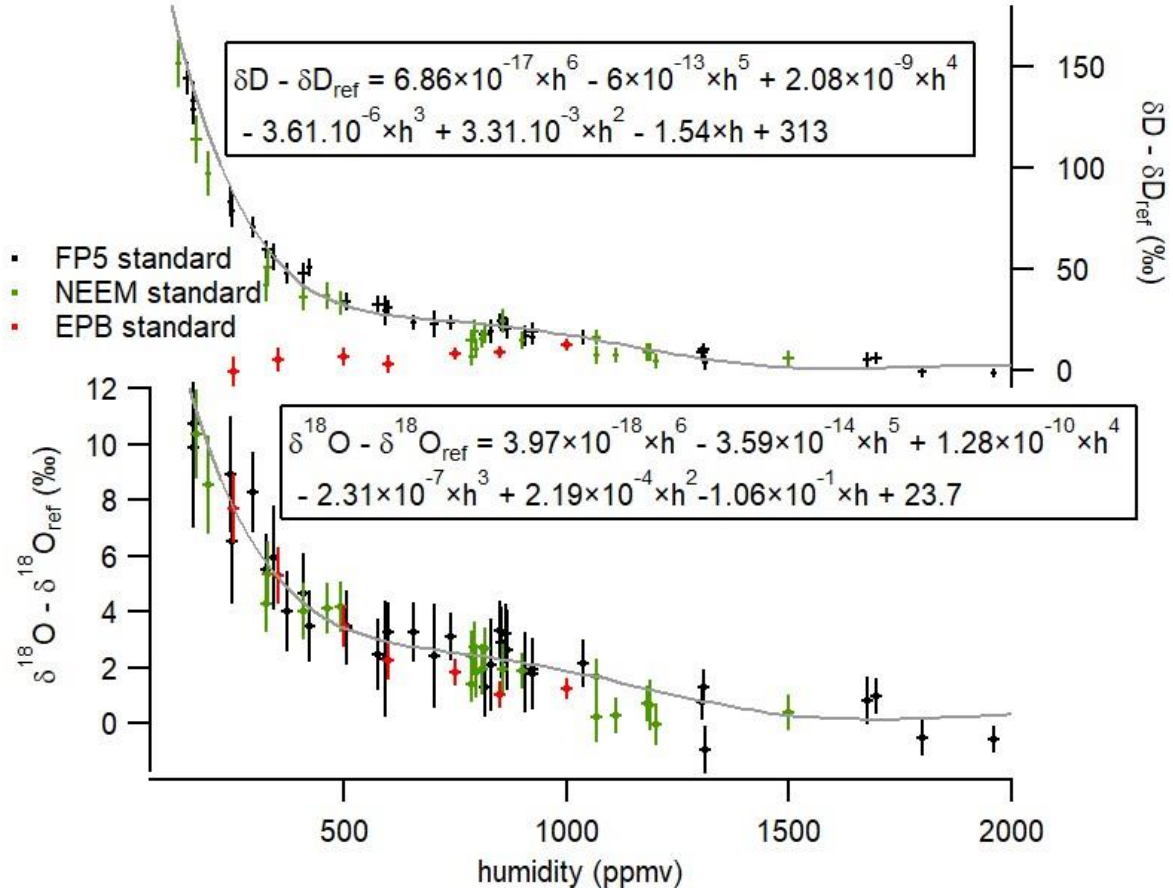


Figure 5: *Influence of humidity on the isotopic composition ($\delta^{18}O$ and δD) of the vapor obtained with the LHLG with 3 water lab-standards. The error bars are calculated as the standard deviation (1σ) over the generated values by the L2130-i instrument during 10 minutes at 1 second resolution (i.e. without any pre-averaging of the raw dataseries). The $\delta^{18}O_{ref}$ and δD_{ref} are the values of the injected water standards at 2,000 ppmv. The grey lines represent the polynomial fits for the influence of humidity on the water isotopic composition (equations 4 and 5 also written on the graph).*

Contrary to the commercial SDM, which hardly produces stable and reproducible humidity levels below 500 ppmv, the LHLG was able to daily produce stable 10-minute humidity plateaus over the range from 70 ppmv to 2,400 ppmv with an associated standard deviation of the order of 10 ppmv over more than one year at the Concordia and Dumont d'Urville stations (installation in December 2018). The stability of the LHLG allows a robust quantification of the L2130-i analyzer drift thanks to a daily measurement of the same water isotopic standard reference (see Table S2 showing actually no measurable drift over a 3-week period). It also permits the characterization of the measurement non-linearities observed at low-humidity (Figure 5). The more than one-year long Concordia and Dumont d'Urville datasets showed that the humidity dependence of $\delta^{18}O$ and δD did not vary measurably. The uncertainty of the obtained calibration

curve can be attributed entirely to the L2130-i $\delta^{18}O$ and δD measurements. In other words, the uncertainty bars in the horizontal (x-) axis in Figure 5, associated with the LHLG, are negligible.

Our data show a result already observed in Weng et al. (2020): while the dependency of $\delta^{18}O$ and δD to humidity is similar for low $\delta^{18}O$ and δD lab-standards (NEEM and FP5), we observe a different behavior for the δD vs humidity relationship for the high $\delta^{18}O$ and δD lab-standard EPB. This result strengthens the recommendation of Weng et al. (2020) to use two water standards in the range of the measured water vapor isotopic composition to best calibrate our final data. In our case, our applications were in Antarctica, so that we used our two lowest lab-standards (NEEM and FP5). For the two standards and for this particular Picarro L2130-i (results are expected to depend on the instrument), the same dependency of isotopic composition vs humidity is observed. We express this dependency as the relationship between the difference in δD or $\delta^{18}O$ between the measured value at the given humidity and the value of the same standard measured at a humidity of 2,000 ppmv. The experimental data for NEEM and FP5 from Figure 5 are fitted through polynomial functions with respect to humidity h (in ppmv):

$$\delta^{18}O - \delta^{18}O_{ref} = 3.97\times10^{-18}\times h^6 - 3.586315\times10^{-14}\times h^5 + 1.2843645994\times10^{-10}\times h^4 - 2.3087753445094\times10^{-7}\times h^3 + 2.1857285350473100\times10^{-4}\times h^2 - 0.10603325432255400000\times h + 23.7 \quad \text{(eq. 4)}$$

$$\delta D - \delta D_{ref} = 6.859\times10^{-17}\times h^6 - 6.0047709\times10^{-13}\times h^5 + 2.0790331349\times10^{-9}\times h^4 - 3.61319302207374\times10^{-6}\times h^3 + 3.30716141498371\times10^{-3}\times h^2 - 1.53651645114701\times h + 313 \quad \text{(eq. 5)}$$

These curves are valid only for a given Picarro analyzer and for humidity higher than 70 ppmv and lower than 2,000 ppmv. Outside this calibration range, the extrapolation of the polynomial function may lead to anomalous corrections.

After this correction, the measured values corrected from humidity dependence are corrected using the comparison of the measured values of the 2 standards at 2,000 ppmv to their VSMOW calibrated values as explained in section 3.5 below.

3.5- Accuracy of the system and calibration on the VSMOW-VSLAP scale

The accuracy of the system has been addressed performing a 2-standard calibration and measuring a third standard treated as an unknown. We used two lab-standards calibrated vs VSMOW on the VSMOW-VSLAP scale with large $\delta^{18}O$ and δD differences (EPB and FP5) and used the lab-standard NEEM, also independently calibrated against VSMOW. The 3 lab-standards have been vaporized at 800 ppmv and measured by the same L2130-i analyzer.

Standard	VSMOW calibrated value	Measured value at 800 ppmv	Measured value corrected from

			humidity dependence (Equation 1)
EPB	-6.24 ‰	-8.27 ‰	-10.78 ‰
NEEM	-33.5 ‰	-34.48 ‰	-36.99 ‰
FP5	-48.33 ‰	-49.02 ‰	-51.53 ‰

Table 4*: Comparison of measured vs VSMOW calibrated $\delta^{18}O$ values for 3 standards measured with a Picarro analyzer after generation of water vapor using the LHLG.*

We used the measured and true values of EPB and FP5 to estimate the $\delta^{18}O$ value of the NEEM standard from its measured value (Table 4). Using the linear relationship obtained from VSMOW calibrated EPB and FP5 $\delta^{18}O$ vs measured EPB and FP5 $\delta^{18}O$ values (Figure S3) following the recommendations of the National Institute of Standards and Technology (NIST, reference material 8535a) leads to an estimated NEEM $\delta^{18}O$ of -33.31 ‰ to be compared to the independently VSMOW calibrated value of -33.5 ‰. Given the uncertainty of about 0.8-1 ‰ when measuring $\delta^{18}O$ around 800 ppmv, we can conclude that the system is accurate.

4- Application

The main application of this device is the interpretation of water isotopic profiles at dry sites, in particular in polar regions. As shown in Figure 5, the influence of humidity on the measurement of the water vapor isotopic composition with the L2130-i analyzer is large when humidity is below 1,000 ppm and increases when humidity decreases. Even though the precise isotope ratio-humidity calibration curve is likely to be different from one analyzer to another, all laser-based water isotope analyzers investigated to date have shown a strongly non-linear response at low-humidity levels (Guilpart et al., 2017; Leroy Dos-Santos, 2020; Weng et al., 2020). At the Concordia station, even in summer, humidity is generally below 1,000 ppmv (Figure 6) so that the interpretation of the diurnal variability of the water vapor isotopic composition is strongly affected by the dependency of the measured $\delta^{18}O$ and δD signals on humidity. Figure 6 displays such diurnal variabilities during austral summer 2018-2019 at Concordia and the consequently large correction of the isotopic records (uncorrected in grey and corrected in black).

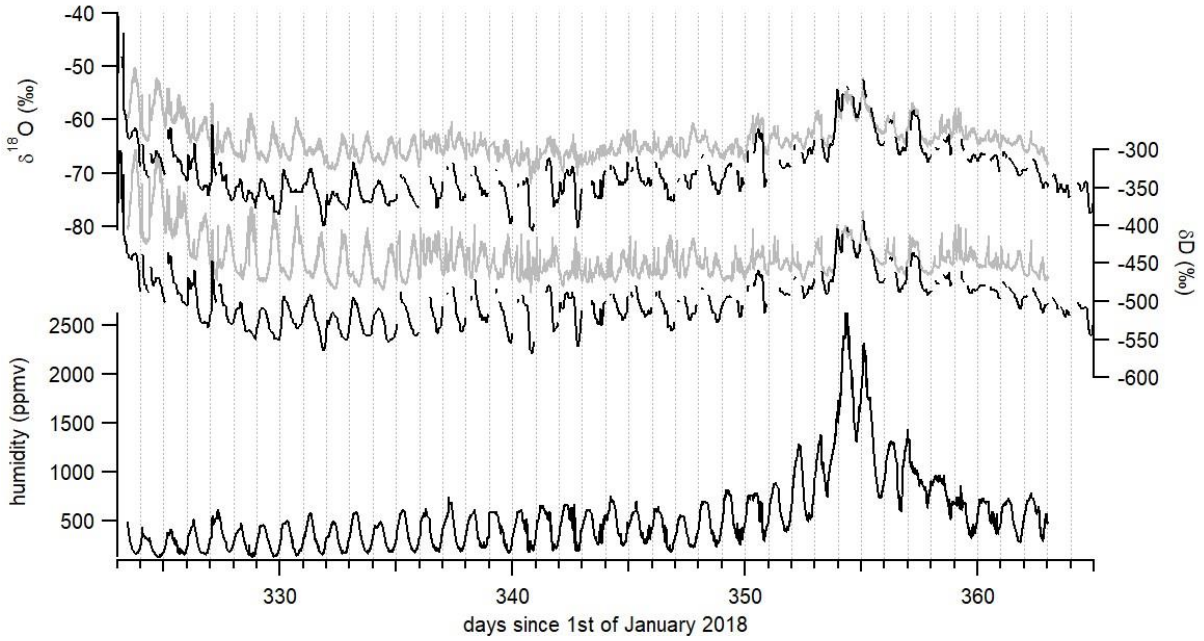


Figure 6: *$\delta^{18}O$, δD and humidity records over December 2018 and beginning of January 2019. Raw isotopic values are in grey. Corrected isotopic values at hourly resolution are in black after correction of the influence of humidity on the water isotopic ratios and adjustment of $\delta^{18}O$ and δD values on the VSMOW-VSLAP scale using relationships between measured lab-standard values and known VSMOW calibrated lab-standard values.*

The data clearly demonstrate the importance of the humidity correction which shifts the curves generally to lower isotopic ratio values. However, the difference between uncorrected and corrected data is particularly important in the observation of the diurnal variability, illustrated even better when zooming in on a section of the data, as in Figure 7. When looking in detail at the diurnal variability in the raw $\delta^{18}O$ and δD isotope data, some periods stand out with two identified daily peaks, one in phase with the humidity peak (marked in red in Figure 7) and one occurring during the period of minimum humidity (marked in blue in Figure 7). The strong non-linearity of the calibration curve of Figure 5 suggests that artificial peaks in $\delta^{18}O$ and δD could be due to changing humidity levels. Indeed, after correcting the data for the humidity dependence of the analyzer (black curve in Figure 7), the isotopic peaks occurring during humidity minima are diminished or disappear altogether, while the peaks occurring during humidity maxima are amplified. More strikingly, the phase of the signal changes by practically 180° over some periods. Whereas the raw isotope signal peaks during the night, the corrected record shows higher isotope ratios during daytime. The diurnal variability recorded on both raw and corrected isotopic values during a period with higher humidity level, hence when the isotope ratio-humidity correction is smaller (around day 355 in figure 6), also shows that the $\delta^{18}O$ (δD) diurnal cycles are indeed in-phase with the humidity cycle. This result confirms the correlation between humidity cycles and $\delta^{18}O$ and δD of the water vapor at

the daily scale at Concordia as reported by Casado et al. (2016). We thus conclude that the anticorrelation observed between $\delta^{18}O$ (δD) and humidity in the raw data (highlighted in blue in Figure 7) during periods of low-humidity is an artefact due to the influence of the humidity level on the vapor isotopic measurements by the L2130-i analyzer.

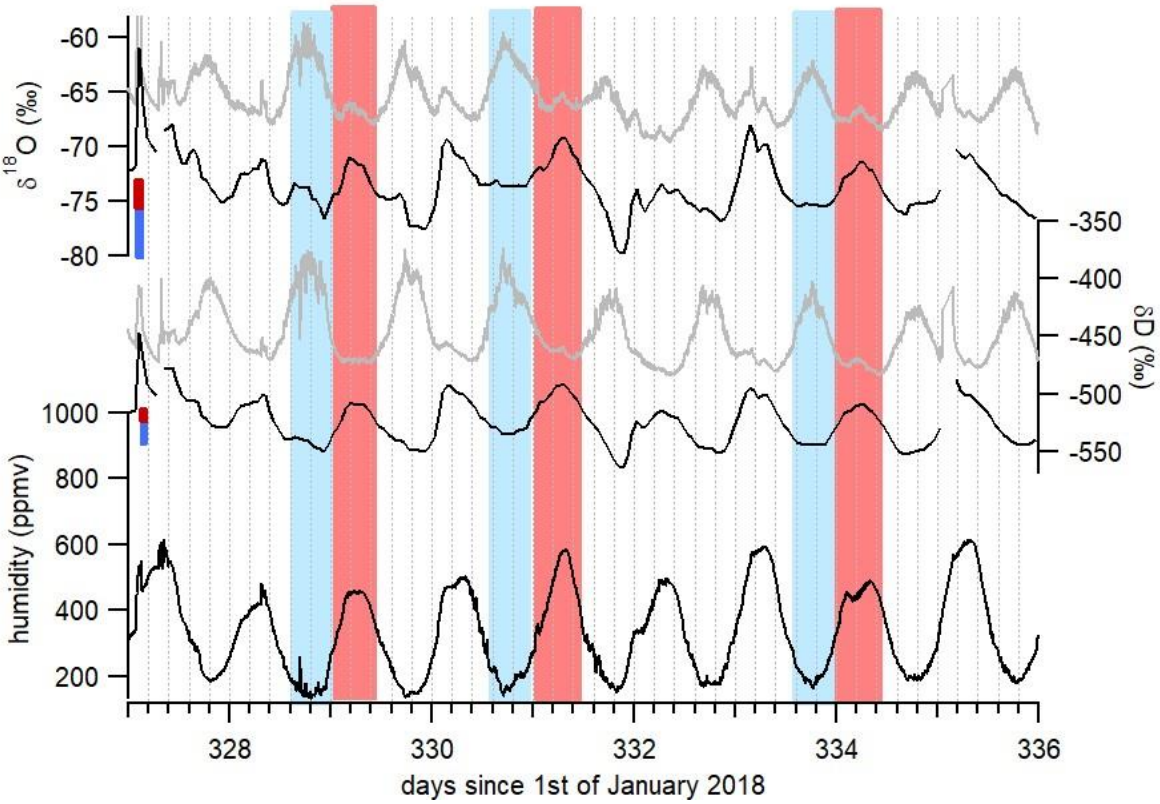


Figure 7*: Focus on diurnal variability of $\delta^{18}O$, δD and humidity recorded at Concordia. Grey curves show the raw measurements and black curves the corrected records. The red (blue) bars indicate the calculated uncertainty due to the isotopic ratio vs humidity dependence (Figure 5) on the corrected $\delta^{18}O$ and δD values during periods with maximum (minimum) humidity. The red (blue) rectangles indicate half day with maximum (minimum) humidity.*

5- Conclusion

We have developed an autonomous instrument for low-humidity generation (70 to 2,400 ppmv) with controlled water vapor isotopic composition specifically aimed at carrying out continuous measurements of the water vapor isotopic composition using a laser-based spectrometer in regions characterized by very low-humidity, such as polar regions. If needed, an interface permits to conveniently connect the new LHLG to the valve sequencer port of commercial Picarro instruments. After more than one year of routine operation on two Antarctic sites (Dumont d'Urville and Concordia), this instrument has proven to be very reliable and robust. It consistently generates stable humidity levels with a 1σ variability lower than 10

ppmv over more than 10 minutes. Besides, its performance is significantly better than that of the Picarro SDM at low humidity.

We used this instrument for the calibration of our water isotopic data with a special focus on accurately quantifying the influence of humidity on the measured isotopic composition of the water vapor. This effect is huge at low-humidity. We showed that this has an important impact on the interpretation of the diurnal cycles of $\delta^{18}O$ and δD in the water vapor at the Concordia station at humidity below 1,500 ppmv. We were able to confirm that, at this site, the diurnal $\delta^{18}O$ and δD variability is actually correlated with humidity variability, which would not have been possible without the new LHLG instrument.

Finally, the development of such an instrument is an important step forward to a better understanding of the transfer function between climate parameters and the isotopic composition of deep ice cores from the remote East Antarctic plateau, especially in the context of the new program "Beyond EPICA". It should be completed by ongoing development of laser spectrometers better adapted to low-humidity levels, such as those based on the technique of Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS) (Casado et al., 2016; Landsberg, 2014; Landsberg et al., 2014).

Code availability

The software (HumGen) can be downloaded on line (https://github.com/ojsd/humgen; https://doi.org/10.5281/zenodo.4003465).

Competing interests

The authors declare that they do not have any competing interest.

Author contributions

CLDS, MC, FP and EK designed and built the instrument. OJ realized the software interface development. CLDS, MC and AL installed the instrument in Antarctica and tested it extensively. EK, SK, MF, AL and EF tested the instrument in the laboratory. AL wrote the manuscript with the help of all co-authors.

Acknowledgments

The development presented in this manuscript is largely inspired from the initial PhD work of Janek Landsberg which we gratefully acknowledge here. The research leading to these results has received funding from the Antarctic Snow program of the Fondation Prince Albert II de Monaco, the ANR EAIIST and CNRS-LEFE program ADELISE. The deployment of this instrument in the field was made possible through the logistic support of the NIVO2 & ADELISE IPEV programs. We thank the two reviewers for their useful comments which greatly improved the manuscript.

References

Aemisegger, F., Sturm, P., Graf, P., Sodemann, H., Pfahl, S., Knohl, A. and Wernli, H.: Measuring variations δ^{18} O and δ^{2} H in atmospheric water vapour using two commercial laser-based spectrometers: an instrument characterisation study, Atmos. Meas. Tech., 5(7), 1491–1511, doi:10.5194/amt-5-1491-2012, 2012.

Bailey, H. L., Kaufman, D. S., Henderson, A. C. G. and Leng, M. J.: Synoptic scale controls on the δ^{18}O in precipitation across Beringia, Geophys. Res. Lett., 42(11), 4608–4616, doi:10.1002/2015GL063983, 2015.

Bastrikov, V., Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Gribanov, K., Cattani, O., Jouzel, J. and Zakharov, V.: Continuous measurements of atmospheric water vapour isotopes in western Siberia (Kourovka), Atmos. Meas. Tech., 7(6), 1763–1776, doi:10.5194/amt-7-1763-2014, 2014.

Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Delmotte, M., Risi, C., Sodemann, H. and Steen-Larsen, H. C.: The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland, Atmos. Chem. Phys., 14(9), 4419–4439, doi:10.5194/acp-14-4419-2014, 2014.

Bréant, C., Leroy Dos Santos, C., Agosta, C., Casado, M., Fourré, E., Goursaud, S., Masson-Delmotte, V., Favier, V., Cattani, O., Prié, F., Golly, B., Orsi, A., Martinerie, P. and Landais, A.: Coastal water vapor isotopic composition driven by katabatic wind variability in summer at Dumont d'Urville, coastal East Antarctica, Earth Planet. Sci. Lett., 514, 37–47, doi:10.1016/j.epsl.2019.03.004, 2019.

Casado, M., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Genthon, C., Kerstel, E., Kassi, S., Arnaud, L., Picard, G., Prie, F., Cattani, O., Steen-Larsen, H.-C., Vignon, E. and Cermak, P.: Continuous measurements of isotopic composition of water vapour on the East Antarctic Plateau, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 1–26, doi:10.5194/acp-2016-8, 2016.

Casado, M., Landais, A., Picard, G., Münch, T., Laepple, T., Stenni, B., Dreossi, G., Ekaykin, A., Arnaud, L., Genthon, C., Touzeau, A., Masson-Delmotte, V. and Jouzel, J.: Archival processes of the water stable isotope signal in East Antarctic ice cores, Cryosphere, 12(5), doi:10.5194/tc-12-1745-2018, 2018.

Dong, F. and Baer, D. Development and Deployment of a Portable Water Isotope Analyzer for Accurate, Continuous and High-Frequency Oxygen and Hydrogen Isotope Measurements in Water Vapor and Liquid Water, in Geophysical Research Abstracts, 12:EGU2010-5571, 2010.

Ellehoj, M. D., Steen-Larsen, H. C., Johnsen, S. J. and Madsen, M. B.: Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies, Rapid Commun. Mass Spectrom., 27(19), 2149–2158, doi:10.1002/rcm.6668, 2013.

Genthon, C., Piard, L., Vignon, E., Madeleine, J.-B., Casado, M. and Gallée, H.: Atmospheric moisture supersaturation in the near-surface atmosphere at Dome C, Antarctic Plateau, Atmos. Chem. Phys., 17(1), 691–704, doi:10.5194/acp-17-691-2017, 2017.

Gkinis, V., Popp, T. J., Johnsen, S. J. and Blunier, T.: A continuous stream flash evaporator for the calibration of an IR cavity ring-down spectrometer for the isotopic analysis of water, Isotopes Environ. Health Stud., 46(4), 463–475, doi:10.1080/10256016.2010.538052, 2010.

Guilpart, E., Vimeux, F., Evan, S., Brioude, J., Metzger, J., Barthe, C., Risi, C. and Cattani, O.: The isotopic composition of near-surface water vapor at the Maïdo observatory (Reunion Island, southwestern Indian Ocean) documents the controls of the humidity of the subtropical troposphere, J. Geophys. Res. Atmos., 122(18), 9628–9650, doi:10.1002/2017JD026791, 2017.

Iannone, R., Romanini, D., Kassi, S., Meijer, H. A. J. and Kerstel, E.: A Microdrop Generator for the Calibration of a Water Vapor Isotope Ratio Spectrometer, J. Atmos. Ocean. Technol., 26, doi:10.1175/2008JTECHA1218.1, 2009.

Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J. C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, a, Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J. L., Werner, M. and Wolff, E. W.: Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years., Science, 317(5839), 793–796, doi:10.1126/science.1141038, 2007.

Kerstel, E. Modeling the Dynamic Behavior of a Droplet Evaporation Device for the Delivery of Isotopically Calibrated Low-Humidity Water Vapor, Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 1–19. https://doi.org/10.5194/amt-2020-428, 2020.

Kopec, B., Lauder, A., Posmentier, E. and Feng, X.: The diel cycle of water vapor in west Greenland, J. Geophys. Res. Atmos., 119(15), 9386–9399, 2014.

Landsberg, J.: Développement d'un spectromètre laser OF-CEAS pour les mesures des isotopes de la vapeur d'eau aux concentrations de l'eau basses. [online] Available from: http://www.theses.fr/2014GRENY052/document, 2014.

Landsberg, J., Romanini, D. and Kerstel, E.: Very high finesse optical-feedback cavity-enhanced absorption spectrometer for low concentration water vapor isotope analyses., Opt. Lett., 39(7), 1795–1798, doi:10.1364/OL.39.001795, 2014.

Lee, X., Sargent, S., Smith, R. and Tanner, B.: In Situ Measurement of the Water Vapor $^{18}O/^{16}O$ Isotope Ratio for Atmospheric and Ecological Applications, J. Atmos. Ocean. Technol., 22(5), 555–565, doi:10.1175/JTECH1719.1, 2005.

Leroy Dos Santos, C., Masson-Delmotte, V., Casado, M., Fourré, E., Steen-Larsen, H-C, Maturilli, M., Orsi, A., Berchet, A., Cattani, O., Minster, B., Gherardi, J. and Landais, A., A 4.5 year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin, J. Geophys. Research, 125 (23), ⟨10.1029/2020JD032681), 2020.

Ritter, F., Steen-larsen, H. C., Werner, M., Masson-Delmotte, V., Orsi, A., Behrens, M., Birnbaum, G., Freitag, J., Risi, C. and Kipfstuhl, S.: Isotopic exchange on the diurnal scale between near-surface snow and lower atmospheric water vapor at Kohnen station , East Antarctica, J. Geophys. Research (February), 1–35, doi:10.5194/tc-2016-4, 2016.

Sayres, David S, E J Moyer, T F Hanisco, J M St Clair, F N Keutsch, A O'Brien, N T Allen, et al., A New Cavity Based Absorption Instrument for Detection of Water Isotopologues in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere. Review of Scientific Instruments 80 (4): 44102–14. http://link.aip.org/link/?RSI/80/044102/1, 2009.

Schmidt, M., Maseyk, K., Lett, C., Biron, P., Richard, P., Bariac, T. and Seibt, U.: Concentration effects on laser-based $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ measurements and implications for the calibration of vapour measurements with liquid standards, Rapid Commun. Mass Spectrom., 24(24), 3553–3561, doi:10.1002/rcm.4813, 2010.

Sodemann, H., Aemisegger, F., Pfahl, S., Bitter, M., Corsmeier, U., Feuerle, T., Graf, P., Hankers, R., Hsiao, G., Schulz, H., Wieser, A. and Wernli, H.: The stable isotopic composition of water vapour above Corsica during the HyMeX SOP1 campaign: Insight into vertical mixing processes from lower-tropospheric survey flights, Atmos. Chem. Phys., 17(9), 6125–6151, doi:10.5194/acp-17-6125-2017, 2017.

Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Hirabayashi, M., Winkler, R., Satow, K., Prié, F., Bayou, N., Brun, E., Cuffey, K. M., Dahl-Jensen, D., Dumont, M., Guillevic, M., Kipfstuhl, S., Landais, A., Popp, T., Risi, C., Steffen, K., Stenni, B. and Sveinbjörnsdottír, A. E.: What controls the isotopic composition of Greenland surface snow?, Clim. Past, 10(1), 377–392, doi:10.5194/cp-10-377-2014, 2014.

Sturm, P. and Knohl, A.: Water vapor $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy, Atmos. Meas. Tech. Discuss., 2(4), 2055–2085, doi:10.5194/amtd-2-2055-2009, 2009.

Tremoy, G., Vimeux, F., Cattani, O., Mayaki, S., Souley, I. and Favreau, G.: Measurements of water vapor isotope ratios with wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy technology: new insights and important caveats for deuterium excess measurements in tropical areas in comparison with isotope-ratio mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom., 25(23), 3469–3480, doi:10.1002/rcm.5252, 2011.

Wang, L., Caylor, K. and Dragoni, D.: On the calibration of continuous, high-precision $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer, Rapid Commun. Mass Spectrom., 23, 530–536, doi:10.1002/rcm.3905, 2009.

Weng, Y., Touzeau, A. and Sodemann, H.: Impact of isotope composition on the humidity dependency correction of water vapour isotope measurements with infra-red cavity ring-down spectrometers, Atmos. Meas. Tech., 13, 3167–3190, https://doi.org/10.5194/amt-13-3167-2020, 2020.

3.4.3 Conclusion et perspectives

L'obtention de mesures continues précises de la composition isotopique de la vapeur dans les régions polaires de haute altitude est un défi important. Jusqu'à présent les enregistrements étaient limités à des saisons d'été dans ces régions, en partie à cause des limitations techniques. L'absence de données dans les régions proches des sites de forage est dommageable. Elle limite l'étude des liens entre signal climatique et signal isotopique dans la vapeur, étape indispensable pour comprendre les phénomènes de déposition et de post-déposition qui peuvent affecter l'enregistrement dans les carottes de névé. Dans cette étude nous avons présenté notre instrument autonome (LHLG) permettant la génération d'un standard vapeur à basse humidité (50-2400 *ppmv*). Les paliers d'humidité sont très stables (écart-type < 10 *ppmv* sur 10min, en moyenne). Désormais, nous pouvons correctement déterminer avec précision la relation isotope-humidité des analyseurs Picarro (dont la sensibilité à l'humidité augmente fortement en-dessous de 2000*ppmv*). Les performances du LHLG étant bien supérieures à celles du SDM de Picarro Inc. pour des faibles humidités. Nous avons mis en évidence les biais très importants à basse humidité sur les mesures de l'analyseur Picarro qui rendent la correction indispensable : l'analyse de données l'été à Dôme C ou l'hiver à DDU (< 1300 *ppmv*) est impossible autrement. Un autre aspect de notre instrument est son caractère autonome. Il fonctionne de manière semi-automatique et nécessite peu d'intervention de l'opérateur (une intervention par semaine en moyenne, essentiellement pour retirer les bulles qui peuvent se former et perturber la stabilité de la génération d'air à humidité contrôlée), cela facilite son déploiement.

A Dôme C, l'humidité peut atteindre des niveaux si bas (10 *ppmv*) que la correction de la dépendance en humidité ne suffit pas. L'analyseur laser Picarro n'est pas dimensionné pour cette gamme d'humidité et il est nécessaire de poursuivre les développements de spéctromètres lasers basés sur d'autres techniques qui permettent la mesure à très basse humidité (tel que Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS) (Landsberg, 2014; Casado et al., 2016)). La combinaison des deux (un analyseur laser nouvelle génération et un LHLG) étant nécessaire pour étudier le cycle hydrologique atmosphérique toute l'année à Dôme C.

Dans la partie 5.3.3, je présente la première longue série de mesures en Terre Adélie. Ces données ont été obtenues avec un couple analyseur Picarro-LHLG et permettent d'étudier le cycle hydrologique atmosphérique sur toute l'année.

Chapitre 4

Le signal isotopique de la vapeur au Svalbard permet d'identifier l'origine des masses d'air en hiver

Sommaire

4.1 L'étude du cycle hydrologique en Arctique : le Svalbard, un lieu clé 67

4.2 A 4.5 year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin 69

4.3 Conclusion 88

4.1 L'étude du cycle hydrologique en Arctique : le Svalbard, un lieu clé

Le changement climatique affecte l'Arctique de manière particulièrement intense. L'augmentation de la température annuelle dans la région arctique est 2 à 3 fois plus importante que la moyenne mondiale (Gjelten et al., 2016) et les précipitations ont augmenté sur les continents arctiques (Bintanja and Andry, 2017). Ces changements ont accéléré le recul de la banquise arctique (Monitoring, 2017; Meredith et al., 2019; Overland and Wang, 2018) et la fonte du Groenland (Gregory et al., 2004). L'ensemble des rétro-actions à l'origine de

ces changements intenses est appelé amplification polaire. En effet, le changement climatique et ses premiers effets accélèrent ses conséquences dans cette région du globe. L'été par exemple, le changement drastique d'albedo (lorsque le blanc de la glace de mer est remplacé par le bleu foncé de la mer) accroît l'absorption du rayonnement solaire dans la région et le réchauffement en conséquence. Également, la présence croissante d'eau libre permet une évaporation locale qui augmente la quantité d'eau dans la colonne atmosphérique (Dufour et al., 2016) et donc l'absorption des émissions infrarouges (Goosse et al., 2018). L'hiver, l'apport d'air humide via des évènements synoptiques importants (i.e. des tempêtes) est synonyme d'augmentation de température (Alekseev et al., 2019; Hao et al., 2019; Woods et al., 2013). Au final, c'est tout le cycle hydrologique qui est potentiellement modifié en Arctique par le réchauffement climatique (Bintanja and Selten, 2014). Il est nécessaire de comprendre les mécanismes des modifications en cours pour les comparer à la variabilité naturelle du climat et mieux anticiper les évolutions futures.

L'analyse de la composition en isotopes stables de l'eau de la vapeur permet d'analyser l'influence de la température ou des conditions d'évaporation sur le signal isotopique en Arctique (Steen-Larsen et al., 2014b; Bonne et al., 2015; Neff et al., 2014). C'est une donnée clé qui permet de mieux contraindre le cycle hydrologique, une étape très importante pour mieux interpréter ensuite les signaux des archives climatiques (i.e. les carottes de glace (Isaksson et al., 2005; Opel et al., 2009; Divine et al., 2008)). Dans la région du Svalbard deux effets principaux devraient influencer la composition isotopique : l'évaporation au-dessus de l'océan et les schémas de circulation atmosphérique entraînant un transport d'humidité depuis les régions atlantique, arctique ou continentale (Dahlke and Maturilli, 2017; Vázquez et al., 2016). Cela fait du Svalbard un excellent site pour le suivi de la dynamique atmosphérique et l'influence locale du cycle de l'eau.

En mai 2014 a commencé une longue campagne de mesure de la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation à Ny-Ålesund, au Svalbard, elle s'est achevée en septembre 2018. Ce programme s'inscrit dans un vaste projet d'étude de la circulation atmosphérique et de l'étude du cycle hydrologique [1]. Il a été initié avant le début de ma thèse, et j'ai travaillé en tant qu'ingénieur sur le suivi et la correction des données de composition isotopique de la vapeur (de mai 2016 à septembre 2017). Un grand effort a été engagé pour obtenir une longue série homogène de données et quantifier précisément l'incertitude

1. ANR AC-AHC^2 : Atmospheric circulation and Arctic hydrological cycle changes

associée. Dès le début de ma thèse, en parallèle du développement instrumental décrit section 3.4, j'ai analysé l'ensemble des séries isotopiques disponibles (vapeur + précipitation) et les paramètres météorologiques conjointement aux rétro-trajectoires calculées grâce aux modèles HYSPLIT (Stein et al., 2015) et FLEXPART (Stohl et al., 2005) (voir annexe 9). Cette étude visant à associer le signal isotopique enregistré au Svalbard à la dynamique atmosphérique a fait l'objet d'un article dont je suis le premier auteur publié dans la revue Journal of Geophysical Research : Atmospheres, il constitue le corps de cette section.

4.2 A 4.5 year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin

L'article est à la page suivante et les suppléments en annexe (9).

JGR Atmospheres

RESEARCH ARTICLE
10.1029/2020JD032681

A 4.5 Year-Long Record of Svalbard Water Vapor Isotopic Composition Documents Winter Air Mass Origin

C. Leroy-Dos Santos[1], V. Masson-Delmotte[1], M. Casado[2], E. Fourré[1], H. C. Steen-Larsen[3], M. Maturilli[4], A. Orsi[1], A. Berchet[1], O. Cattani[1], B. Minster[1], J. Gherardi[1], and A. Landais[1]

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, Gif-sur-Yvette, France, [2]Alfred Wegener Institute Helmholtz-Center for Polar and Marine Research Bremerhaven, Bremerhaven, Germany, [3]Geophysical Institute, University of Bergen, Bergen, Norway, [4]Alfred Wegener Institute Helmholtz-Center for Polar and Marine Research, Potsdam, Germany

Key Points:
- Svalbard is a key location to study the hydrological cycle and long-range moisture transport in the Arctic
- 4.5 years continuous record of water vapor and precipitation isotopic composition at Ny-Ålesund
- New isotopic diagnostic to document the origin of air masses at Svalbard

Supporting Information:
- Supporting Information Data S1
- Figure S1

Correspondence to:
C. Leroy-Dos Santos, christophe.leroy-dos-santos@lsce.ipsl.fr

Citation:
Leroy-Dos Santos, C., Masson-Delmotte, V., Casado, M., Fourré, E., Steen-Larsen, H. C., Maturilli, M., et al. (2020). A 4.5 year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *125*, e2020JD032681. https://doi.org/10.1029/2020JD032681

Received 27 FEB 2020
Accepted 7 NOV 2020
Accepted article online 16 NOV 2020

©2020. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

Abstract From May 2014 to September 2018, a laser spectrometer analyzer provided a 4.5 years continuous record of water vapor isotopic composition at Ny-Ålesund (8 m above sea level, a.s.l.), Svalbard. It corresponds to the longest data set published in polar regions. A comparison of this data set with a parallel similar data set obtained during 20 days by a second laser spectrometer installed near Mount Zeppelin (474 m a.s.l.) shows that this data set is representative of a regional signal. In addition, the observation of insignificant diurnal cycles in the isotopic signal compared to the strong isotopic signature of synoptic events and the comparison of simultaneous measurements in the vapor and in rain or snow samples lead to the conclusion that our record reflects a large part of the regional dynamics of the atmospheric water cycle driven by large-scale variability. This study focuses on winters dominated by the occurrence of synoptic events associated with humidity peaks. Using statistics and back trajectories calculations, we link high humidity peaks characterized by an anticorrelation between $\delta^{18}O$ and d-excess in the water vapor to a rapid shift of air mass source regions from the Arctic to the North Atlantic Ocean below 60°N. On the other hand, correlation between $\delta^{18}O$ and d-excess may be associated with a shift of air mass sources within the Arctic. These results demonstrate the added value of long-term water vapor isotopic monitoring to better understand the moisture origin in the Arctic and the atmospheric dynamics.

1. Introduction

In the current context of climate change, the Arctic region is specifically under focus because of the extreme high temperatures and low sea ice extents observed over recent years (Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2017; Meredith et al., 2019; Overland & Wang, 2018; Walsh et al., 2017). The long-term increase in annual temperature in the Arctic region is 2–3 times larger than the global average (Gjelten et al., 2016), due to a number of polar amplification processes involving changes in albedo, water vapor, summer cloudiness, the presence of open water in autumn, and also the transport of heat and moisture associated with the intrusion of subarctic storms (Goosse et al., 2018; Meredith et al., 2019; Screen & Simmonds, 2010). Linked to atmospheric circulation patterns, recent studies also highlighted the occurrence of "atmospheric rivers" as an important modulation of the moisture transport to the Arctic region (Alekseev et al., 2019; Bonne et al., 2015; Hao et al., 2019; Liu & Barnes, 2015; Naakka et al., 2019; Woods et al., 2013).

Seasonally surrounded by sea ice, Svalbard stands at the intersection between cold polar air traveling from the north and oceanic air traveling from the south (Figure 1). Svalbard is hence at a key location to study changes of the atmospheric water cycle organization in the Arctic region, which is key to gain a better understanding of the role of sea ice extent variations on the Arctic climate processes (Ding et al., 2017) since recent sea ice decline leads to an increase of local evaporation sources (Dufour et al., 2016). Due to its geographic position, Svalbard climate evolution is strongly affected by Arctic amplification (warming at a rate of 0.8 ± 0.2°C decade^{-1} on the 1979–2019 period (Figure S1 and Text S1 in the supporting information) and is influenced by regional processes controlling sea ice variations and moisture transport from the North Atlantic sector (Dahlke et al., 2020; Hanssen-Bauer & Førland, 1998; Isaksen et al., 2016; Rinke et al., 2017).

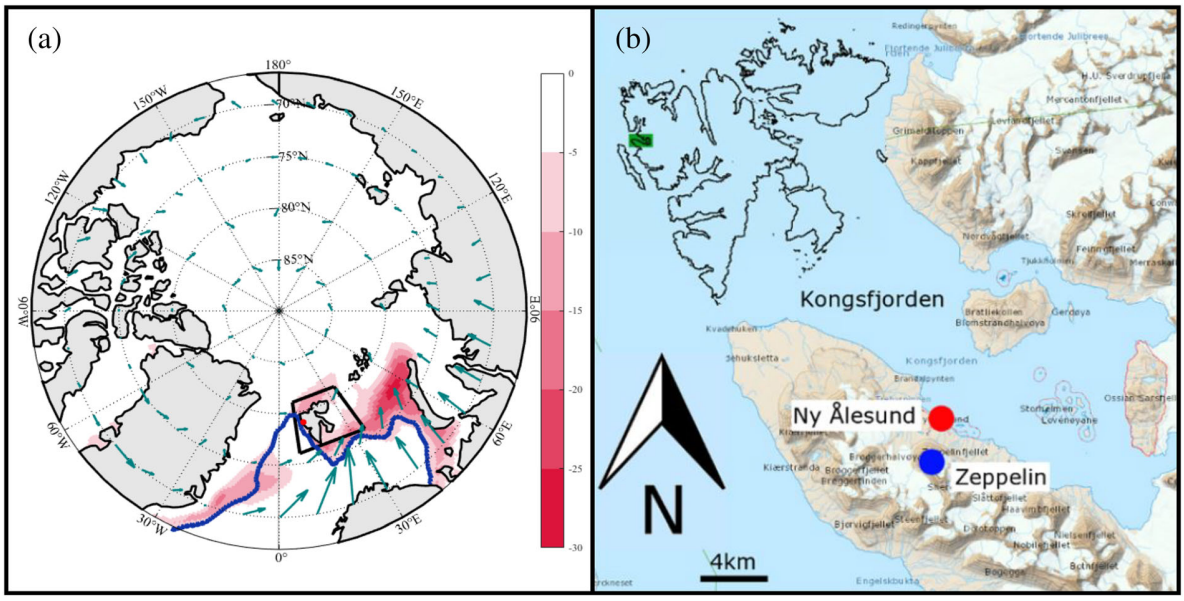


Figure 1. (a) Linear trend (% per decade) of winter maximum sea ice concentration from ERA-5 reanalyses (over the 1979–2018 period) in pink; mean-sea ice extent in March (blue line); integrated horizontal vapor fluxes (DJF) are plotted on some grid points (green arrow lengths are proportional to vapor flux in kg m^{-1} s^{-1}). The area delineated by the black line corresponds to ERA 5 selected grid points used in supporting information Figure S1. (b) Map of Kongsfjorden, Svalbard (modified from Eckhardt et al., 2013): Ny-Ålesund (8 m a.s.l.) and Zeppelin (474 m a.s.l.).

A robust signal in climate projections is the increasing trend of Arctic precipitation by the end of the 21st century, but climate models show a large dispersion in the relative contributions of local recycling and enhanced advection to this increase in precipitation amount (Bintanja & Selten, 2014). Two main effects are expected to influence the moisture content in the Svalbard region: evaporation over the ocean (Dufour et al., 2016) and atmospheric circulation patterns leading to moisture transport from Atlantic, Arctic, or continental regions (Dahlke & Maturilli, 2017; Vázquez et al., 2016). This motivates the exploration of the air mass origin signal captured by water stable isotopes in Svalbard water vapor and precipitation in this study.

Water stable isotopes are a classical tool to study the organization of the atmospheric water cycle (Gat, 1996; Jouzel, 2003). We use the δ notation to express the ratio (in per mil, ‰) between heavier ($HD^{16}O$ or $H_2{}^{18}O$) molecules and lighter molecules ($H_2{}^{16}O$): $\delta = (R_{sample}/R_{VSMOW} - 1) * 1{,}000$ where R_{sample} is the ratio between heavier and lighter water molecules of measured sample and R_{VSMOW} is the ratio between heavier and lighter water molecules of the reference water (Vienna Standard Mean Ocean Water). In polar continental regions such as Greenland or the East Antarctic plateau, $\delta^{18}O$ and δD are closely controlled by changes in temperature along the trajectory from the warm regions of evaporation to the polar regions leading to a distillation process and thus a decrease in the heavy isotope content in atmospheric water vapor (Jouzel et al., 2013; Masson-Delmotte et al., 2008). In addition, the second-order parameter, d-excess (d-excess = $\delta D - 8 * \delta^{18}O$, Dansgaard, 1964) brings complementary information on the climatic conditions of the source evaporative region and moisture recycling over the distillation path. Variations in d-excess result from different sensitivities of δD and $\delta^{18}O$ to kinetic fractionation processes such as diffusion during evaporation and moisture uptake occurring along the atmospheric transport pathway (Craig & Gordon, 1965). During evaporation over the ocean, high (low) relative humidity levels lead to small (high) kinetic fractionation hence low (high) d-excess. The combination of $\delta^{18}O$ and δD can thus provide quantitative insights on the origin and dynamics of moisture trajectories. Bonne et al. (2014) have shown that this initial d-excess signal is partially preserved during moisture transport toward Greenland. During snow formation, kinetic effects are also at play, especially for situation of high supersaturation, and they affect the d-excess values in polar regions (Jouzel & Merlivat, 1984).

Until recently, water isotopes measurements were only possible on the condensed phase, hence limiting their use to the study of atmospheric water cycle of rain and snowfall events. Some early studies performed water

vapor analyses by trapping water vapor in a cold trap for several hours to get sufficient water for liquid analyses (Angert et al., 2004; Steen-Larsen et al., 2011). The recent progress of optical spectroscopy now permits the continuous measurement with high accuracy of the water vapor isotopic composition (Aemisegger et al., 2012; Galewsky et al., 2016; Tremoy et al., 2011). This new ability to monitor continuously δD and $\delta^{18}O$ of the water vapor has been implemented during several measurement campaigns in different Arctic environments: over the Greenland ice sheet in summer (Berkelhammer et al., 2016; Steen-Larsen et al., 2013, 2014), in the marine boundary layer during oceanic campaigns on research vessels (Benetti et al., 2017; Bonne et al., 2019), as at coastal sites (Bonne et al., 2014; Kopec et al., 2014; Steen-Larsen et al., 2015), or in more continental and vegetated area like Siberia (Bastrikov et al., 2014). While being very useful to characterize the water cycle dynamics over a period in the region of interest, there are some limitations in the series already available. For example, none of the aforementioned records exceeds 12 consecutive months of monitoring at the same place, while at least 24 months would be needed to study interannual variations of the vapor isotopic composition.

With the aim to study the changes of origin of moisture trajectories to the Arctic region and the link with synoptic variability at seasonal and interannual scales, we installed a laser spectroscopy instrument to monitor the evolution of $\delta^{18}O$ and δD at Ny-Ålesund AWIPEV station, Svalbard (8 m above sea level, a.s.l., Figure 1). It results in the longest time series record of water vapor stable isotopic composition (4.5 years), a period characterized by the highest mean annual temperature over the 1979–2018 period (−1.1°C in 2016) and by a low sea ice extent, as shown in Figure S1. This record has been completed with a comparison to measurements of water vapor isotopic composition at the neighbor site of Mount Zeppelin (474 m a.s.l.). Additionally, meteoric water samples were recovered at Ny-Ålesund AWIPEV station during each precipitation event, rainfall or snowfall.

This paper is organized into three sections. In section 2, we present the methods used to obtain, calibrate, and validate the 4.5-year records of water isotopic composition in vapor and in precipitation, as well as meteorological data at the study site and methods to retrieve 5-day back trajectories. Section 3 presents the full data set. Section 4 focuses on the information brought by water isotopes to document the origin of moisture arriving to Svalbard during winter humidity peaks.

2. Data and Methods

2.1. Meteorogical Data

Meteorological data are available since 1993 at the AWIPEV observatory (Maturilli, 2020a). Hereafter, we use the 2-m air temperature (°C), the specific humidity (volume mixing ratio in ppmv), the cloud base (CLB) height (m) (Maturilli & Ebell, 2018), and the radiosonde measurements (Maturilli, 2018, 2020b) from Ny-Ålesund station provided by the Alfred Wegener Institute-Research Unit Potsdam.

We also use outputs from the global atmospheric reanalysis of the European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF), ERA-5 6-hourly averaged data on pressure levels from 1979 to 2018: the total daily precipitation amount (m), the sea ice area fraction, the vertical integral of the water vapor flux (kg m^{-1} s^{-1}) and the temperature (°C).

2.2. Water Vapor Monitoring

Two Picarro laser spectrometer instruments based on the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique were installed in Ny-Ålesund (8 m a.s.l.), in the AWIPEV observatory building (Figure S3; Text S3): a L1102-i Picarro instrument from May 2014 to May 2015 and then a L2130-i Picarro instrument until the end of the measurement campaign (27 September 2018). The change of instrument is justified by the enhanced performances of the more recent L2130-i Picarro (precision of 0.1‰ and 0.8‰ for $\delta^{18}O$ and δD, respectively, 30-s injection at 2,500 ppmv, measurement rate of 1 Hz) compared to the L1102-i Picarro (precision of 0.2‰ and 1‰ for $\delta^{18}O$ and δD, respectively, 30-s injection at 10,000 ppmv, measurement rate of 0.1 Hz) (Picarro Inc., 2009, 2016). The outside air was continuously pumped through a heated sampling line installed along the building, with an inlet located 10 m above the ground level. The instrumental transition occurred in two phases: first, the L2130-i instrument was installed at Zeppelin observatory (474 m a.s.l., 1.2 km from Ny-Ålesund) and operated in parallel with the L1102-i instrument at Ny-Ålesund during 2 weeks (6–23 May 2015, Figure S4). It was then set up at Ny-Ålesund (8 m a.s.l.) to replace the L1102-i instrument. The full

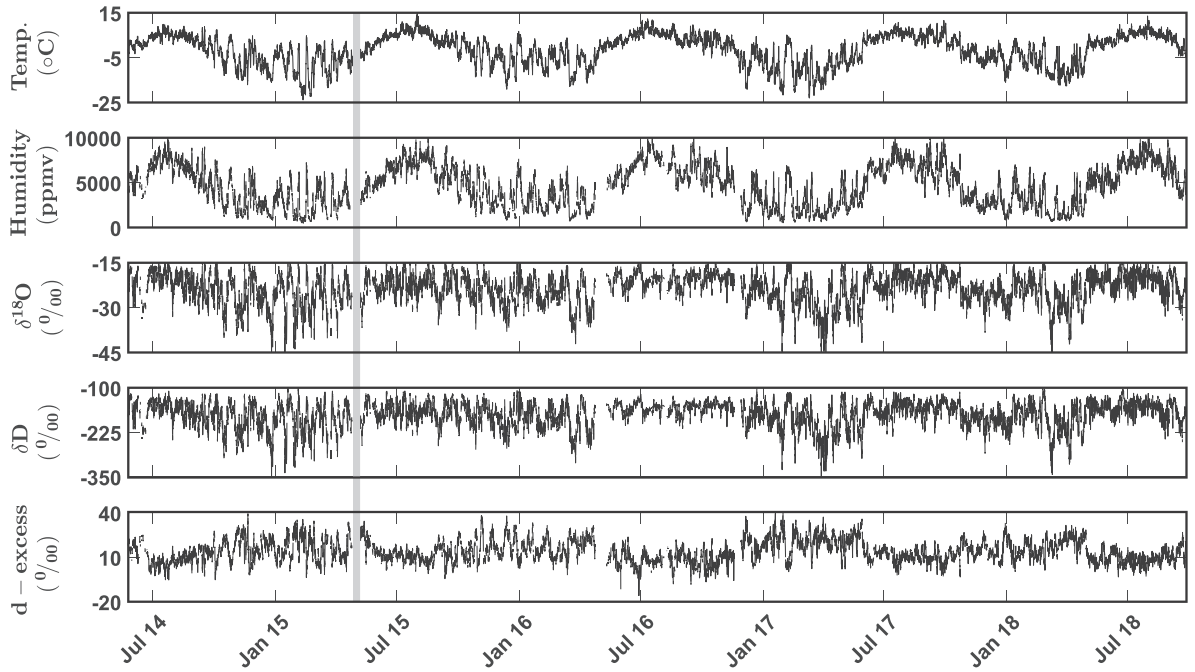


Figure 2. From top to bottom: temperature, humidity, $\delta^{18}O$, δD, and d-excess of atmospheric water vapor at 10 m. The full data series (black) was corrected following the calibration procedure described in Texts S5, S6, and S7 in the supporting information and show clear seasonal variations. The gray period corresponds to the switch of instrument (from L1102-i to L2130-i). Note that different correction factors were implemented for the first instrument and the second one.

data series at Ny-Ålesund (Figure 2) presents some missing measurements: (1) every day, 2 hr were dedicated to standard measurements for calibration; (2) some longer periods (e.g., from 23 April 2016 to 11 May 2016) were dedicated to the maintenance of the setup.

The raw data from the CRDS instruments need to be calibrated as discussed previously in several publications to ensure consistency with the international VSMOW-SLAP scale (International Atomic Energy Agency, 2006). The volume water vapor mixing ratio in ppmv, hereafter referred to as humidity, is continuously measured by the CRDS instrument. A multiplying correction factor (0.91 and 1.02, respectively, for our L1102-i and L2130-i instruments) is applied to the measured humidity in order to match the local meteorological data from AWIPEV (Figure S5 and Texts S4 and S5).

Following the protocol outlined in previous publications (Bonne et al., 2014; Steen-Larsen et al., 2014; Tremoy et al., 2011), three main corrections are applied to the isotopic data to account for the following: (1) the influence of humidity on $\delta^{18}O$ and δD measurement (Text S6), (2) the shift between the measured values and the true isotopic values (Text S7), and (3) the temporal drift of the instrument (Text S7), which refers to the temporal evolution of the shift between measured and true values (Figure S6). The calibration setup introduces vapor into the instrument with a known isotopic composition at prescribed humidity levels (Text S4). The influence of humidity on water vapor isotopic composition is determined during two calibration campaigns through a series of measurements of water isotopic standard injected at different humidity levels (Figure S7).

The isotope-humidity calibration determined for the second instrument is unfortunately more scattered than that for the first instrument below 2,000 ppmv. It nevertheless shows that, above 2,000 ppmv, the isotope versus humidity correction is small (<0.1‰ and <0.3‰ for $\delta^{18}O$ and δD, respectively). The mean standard deviation is 1.3‰ (6.5‰) for $\delta^{18}O$ (δD) for measurements performed at humidity levels lower than 2,000 ppmv and 0.4‰ (1.4‰) for $\delta^{18}O$ (δD) measurement performed at humidity levels higher than 2,000 ppmv (Text S6 and Figures S6 and S7). This study will thus focus on winter periods during which humidity values are higher than 2,000 ppmv.

The other two corrections are calculated by measuring two water isotopic standards with isotopic values bracketing the measured values at least once a day at constant humidity level (set at 3700 ppmv between May 2014 and December 2016 and then at 6900 ppmv for the rest of the campaign) (Texts S4, S7, and Figure S6). The uncertainty on the water vapor isotopic data can then be calculated from the instrument replication (internal accuracy) and the uncertainties associated with these corrections (Text S8, Figures S8, S9, and S10).

When the calibration system is working adequately (79% of the time), the uncertainty only due to the reproducibility of daily standard measurements (including internal accuracy and uncertainty on the drift of the instrument) is estimated to 0.11 ‰ for $\delta^{18}O$ and 0.70 ‰ for δD. When no daily calibration is available (21% of the time), this uncertainty rises up to 0.18 ‰ for $\delta^{18}O$ and 1.38 ‰ for δD. This uncertainty does not take into account possible biases due to variation of the influence of humidity on water vapor isotopic composition which is expected to be constant over the whole period of measurements according to our measurements (Text S6 and Figure S7) and previous study (Bailey et al., 2015).

2.3. Precipitation Monitoring

Whenever precipitation events occurred, water or snow was sampled daily at midday and stored in a glass container at 8–10 °C and shipped to LSCE for measurement. Altogether, 519 samples were collected over the 4.5 years. Samples were sent back to LSCE every 6 months. Water stable isotope measurements were performed with a Picarro CRDS instrument working in liquid mode, i.e. with vaporization of the samples in dry air to reach a humidity of 20,000 ppmv. Replicates were performed over 15% of the samples so that we could calculate the uncertainty (2σ) for our data set to 0.05 ‰ and 0.2 ‰ respectively for $\delta^{18}O$ and δD.

2.4. Back Trajectories

The origin and trajectory of air masses were evaluated using the HYSPLIT model (Hybrid-Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Stein et al., 2015; http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php). In this model, the position of the air mass is determined using a three-dimensional Lagrangian air mass vertical velocity algorithm. The set of meteorological data used to simulate trajectories was taken from ERA-5. We have calculated 5 days back trajectories with a single launch of one particle every 6 hours at 500 m a.s.l. above Ny-Ålesund coordinates throughout the full data series period. Hysplit was used here to provide an estimate of the origin of air masses over specific moist events from our 4.5 years' data set. We have chosen a 500 m a.s.l altitude for the particle launch for several reasons. First, the vertical mixing in HYSPLIT is not ideally represented (Ngan et al., 2019) so that we expect artifacts when running the particle launch at 10 m a.s.l. (where the inlet was actually located). Second, we checked that the temporal evolution of the water vapor isotopic composition is the same at 10 m a.s.l. and 500 m a.s.l. (section 3.4). Finally, a sensitivity test has been performed comparing back trajectories at 500 and 10 m a.s.l. on a 2-year period (June 2014 to September 2016): only 20 back trajectories over 308 have opposite origin when comparing those obtained from a launch of particles at 500 m a.s.l. to those obtained from a launch of particles at 10 m a.s.l. Despite being convenient to produce diagnostics over long time series, Hysplit has however some limitations. As Hysplit computations are based on single-particle trajectories, the representativeness of our estimates might not be correct. To assess this point, we used in addition to Hysplit the Lagrangian Particle Dispersion Model Flexpart (Stohl et al., 2005) with a large ensemble of particles for a couple of selected events: every 6 hr a batch of 500 neutral inert air tracer particles are randomly released from a volume ($0.1° \times 0.1° \times 100$ m) centered around Ny-Ålesund coordinates (at an altitude of 50 m a.s.l). Flexpart is driven by meteorological fields from ERA5 to compute 10-day back trajectories. We developed visualization tools to display the concentration of particles being transported above each grid point in latitude-longitude and latitude-altitude maps (Text S9).

3. Results

In this section, we first present the full 4.5-year data set at Ny-Ålesund for the water vapor isotopic composition as well as its variability at the interannual, seasonal, and diurnal scale. This data set is then compared to the short series of parallel measurements of the water vapor at the nearby site of Mount Zeppelin (474 m a.s.l.), and finally to the 4.5 years' record of meteoric water isotopic composition sampled at the event scale at Ny-Ålesund.

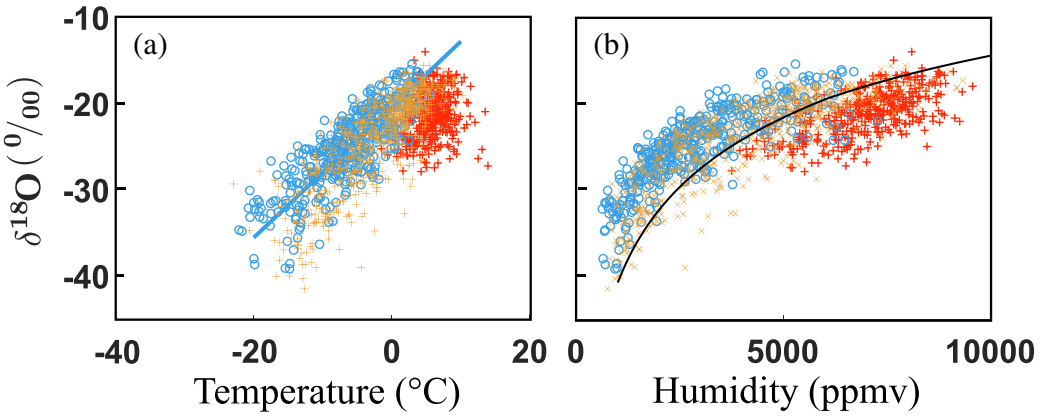


Figure 3. Observed relationship between surface water vapor $\delta^{18}O$ and surface air temperature (a) and between surface water vapor $\delta^{18}O$ and humidity (b). The colors of data points vary according to the seasons: blue circles for winter (DJF), yellow crosses for autumn (SON) and spring (MAM), red crosses for summer (JJA) seasons. The blue line in Figure 3a is the linear fit between $\delta^{18}O$ and temperature during winter (DJF), the black line in Figure 3b) is the model output from MCIM (Mixed Cloud Isotopic Model, Ciais & Jouzel, 1994, initial conditions: surface pressure = 1,015 hPa, surface temperature = 290 K and surface relative humidity = 80%).

3.1. Isotopic Composition of the Vapor Water at Ny-Ålesund and Links With Meteorological Data

The full calibrated hourly data series spanning 4.5 years are displayed in Figure 2.

Our data set depicts a clear covariance in temperature, humidity, and water vapor $\delta^{18}O$. On the contrary, we observe a global anticorrelation between d-excess and $\delta^{18}O$ ($R = -0.68$) or δD. The $\delta^{18}O$ versus temperature slope over the full record (Figure 3a) is 0.62‰.°C^{-1} for the entire series (0.78‰.°C^{-1} when considering only winter, i.e., DJF). This relationship between water vapor $\delta^{18}O$ and temperature lies within previous estimates in the region. The temporal slope observed at the coastal Greenland site of Ivittuut is smaller (0.37‰.°C^{-1}, Bonne et al., 2014) and such a low value could be linked to the latitude of Ivittuut, lower than at Ny-Ålesund. Over the northwest Greenland ice sheet, the isotopic record of the NEEM station spans summer only and is marked by strong diurnal cycles probably associated with local exchanges between snow surface and water vapor superimposed on the synoptic signal (Steen-Larsen et al., 2013). The NEEM data set spanning three consecutive summer seasons is associated with a temporal slope of 1.1‰.°C^{-1}, that is, almost twice larger than the $\delta^{18}O$ versus temperature slope of our record.

The observed relationship between humidity and water vapor $\delta^{18}O$ is displayed in Figure 3b. The general pattern is very close to the theoretical relationship between water vapor $\delta^{18}O$ and humidity predicted by a Rayleigh distillation along a trajectory starting from evaporation over the midlatitude ocean (see black line in Figure 3b). The relatively low water vapor $\delta^{18}O$ values (−40 to −15‰) indicate that the recharge of water vapor by local ocean evaporation is small at least during winter. Indeed, the isotopic composition of water vapor evaporating over the open ocean in North Atlantic is about −8‰ to −20‰ (Benetti et al., 2017, 2018; Bonne et al., 2019; Steen-Larsen et al., 2015, 2017) so that a strong recharge would lead to higher $\delta^{18}O$ values than observed in winter. In summer, the relatively high values of $\delta^{18}O$ values of water vapor can be due to some local evaporation. The results obtained here suggest that the variability of the $\delta^{18}O$ signal in winter is driven by different degrees of distillation of advected air masses (Dansgaard, 1964; Rayleigh, 1902) in addition to a switch of distant moisture sources (Vázquez et al., 2016).

3.2. Seasonal and Diurnal Variabilities

Seasonal variations are observed unequivocally in both temperature and humidity (Table 1) which reach maximum values in summer, respectively, 5.0°C and 6,900 ppm, and minimum values in winter, respectively, −7.0°C and 2,800 ppm (average values over JJA and DJF, respectively, over the whole time period). Similarly, higher values are observed in summer for water vapor isotopic composition (+4.1‰ and +25.5‰ in average for $\delta^{18}O$ and δD, respectively, compared to winter values), as expected from the

Table 1
Mean and Standard Deviation of Meteorogical Parameters and Isotopic Composition Calculated From Hourly Means

	Summer (JJA)						Winter (DJF)		
Year	Hum (ppmv)	RH (%)	T (°C)	$\delta^{18}O$ (‰)	δ D (‰)	d-xs (‰)	Hum (ppmv)	RH (%)	T (°C)
14	**6,800** ± 1,200	**82** ± 9	**3.9** ± 2.3	**−20.9** ± 3.2	**−158.7** ± 21.9	**8.4** ± 5.4	**2,400** ± 1,400	**65** ± 12	**−9.1** ± 6.3
15	**6,900** ± 1,200	**76** ± 11	**5.7** ± 2.4	**−22.1** ± 3.2	**−166.0** ± 22.7	**10.6** ± 3.6	**3,000** ± 1,400	**69** ± 11	**−5.7** ± 4.9
16	**7,000** ± 1,300	**77** ± 11	**5.4** ± 2.4	**−21.1** ± 3.0	**−160.8** ± 16	**8.3** ± 5.4	**2,700** ± 1700	**67** ± 14	**−8.2** ± 6.2
17	**6,900** ± 1,100	**79** ± 9	**4.7** ± 2	**−21.0** ± 3.1	**−157.0** ± 21.3	**11.0** ± 4	**3,100** ± 1,300	**66** ± 12	**−4.9** ± 4.1
18	**7,000** ± 1,300	**78** ± 9	**5.1** ± 2.1	**−20.7** ± 3.1	**−156.9** ± 21.7	**8.9** ± 4.4	//	//	//
TOT	**6,900** ± 1,200	**79** ± 10	**5.0** ± 2.3	**−21.2** ± 3.1	**−159.9** ± 21.2	**9.5** ± 4.7	**2,800** ± 1,500	**68** ± 12	**−7.0** ± 5.7

Note. Total standard deviation is calculated from the concatenated seasons at hourly resolution. Summer 14 corresponds to JJA of year 2014 and winter 14 corresponds to December 2014, January 2015, and February 2015.

temperature-to-isotopic composition relationship. The d-excess signal depicts lower values in summer than in winter, hence in anticorrelation with $\delta^{18}O$. This result is similar to observations by Bonne et al. (2014) in South Greenland but opposite to the d-excess maximum observed in summer precipitation in central Greenland (Kopec et al., 2019).

The intraseasonal variability is much larger in winter than in summer: the winter standard deviation is almost twice larger for temperature, $\delta^{18}O$ and δD compared to summer. The humidity and d-excess variability is also larger in winter than in summer. The strong winter variability motivates us to explore the associated mechanisms and their potential links to synoptic scale events.

In contrast with results of water vapor time series from sites marked by large diurnal variations in local boundary layer winds or evapotranspiration (Berkelhammer et al., 2016; Bréant et al., 2019; Kopec et al., 2014; Steen-Larsen et al., 2013), diurnal variations are very small in our record, with diurnal amplitudes of temperature, humidity or $\delta^{18}O$ variations below 2°C, 870 ppm, and 3.2‰, respectively, independently of the season. In our data set, the mean diurnal variations have values comparable to the lowest diurnal variability observed in polar sites marked by large boundary layer variations (Bréant et al., 2019). This implies that our record is moderately influenced by diurnal changes in local surface fluxes and boundary layer mixing. This supports the finding that the Svalbard surface water vapor isotopic composition does not bear a clear signature of exchange with the local oceanic surface on diurnal time scales.

3.3. Comparison Between Sea Level AWIPEV and 474 m a.s.l. Zeppelin Observatory Isotopic Vapor Data

During 2 weeks, in May 2015, water vapor isotopic composition was measured at two sites in parallel (Figure S4). A very high correlation is observed between the two data sets ($R > 0.9$ for humidity and $\delta^{18}O$, $R = 0.8$ for d-excess), with only a slight offset for humidity (average mixing ratio of 4,000 and 3,900 ppmv for AWIPEV station and Mount Zeppelin, respectively), and for the mean $\delta^{18}O$ (−24.0‰ and −23.3‰ for AWIPEV station and Mount Zeppelin, respectively). Temperatures at both sites are well correlated ($R = 0.87$) during this period, but show an average difference of −3°C between Mount Zeppelin and AWIPEV. The high correlation between the two temperature records agrees with the high covariance between both isotopic signals but cannot explain why the offset between the two $\delta^{18}O$ series is smaller than expected from the temperature versus $\delta^{18}O$ slope determined in section 3.1. A better explanation for this small shift is probably to be found in calibration issues with the Mount Zeppelin instrument (Figure S7). In the following discussion, we mainly focus on the water isotopic variability, and our findings are not challenged by this offset.

The strong correlation between the vapor isotopic composition measurement data sets near the surface and at 474 m a.s.l. justifies the assumption that the variations of the water vapor isotopic signal at Ny-Ålesund reflect the dynamics of the lower troposphere moisture isotopic composition driven by large scale regional variability, and not local boundary layer dynamics or sources. This finding is also supported by the analysis of almost 20 years of radiosondes measurements in Svalbard (Maturilli & Kayser, 2017), showing that local

Table 1
Continued

	Winter (DJF)			Full year (Jan to Dec)					
Year	$\delta^{18}O$ (‰)	δ D (‰)	d-xs (‰)	Hum (ppmv)	RH (%)	T (°C)	$\delta^{18}O$ (‰)	δ D (‰)	d-xs (‰)
14	**−27.2** ± 6.2	**−199.6** ± 46.3	**17.6** ± 7.3	//	//	//	//	//	//
15	**−25.0** ± 4.3	**−183.9** ± 32.2	**16.5** ± 6.9	**4,200** ± 2,200	**72** ± 12	**−2.1** ± 7.1	**−24.0** ± 5.0	**−177.2** ± 36.0	**14.9** ± 7.5
16	**−25.0** ± 4.9	**−180.7** ± 35.4	**19.3** ± 7.9	**4,900** ± 2,200	**73.5** ± 12	**−0.8** ± 6.1	**−22.5** ± 4.3	**−168.1** ± 30	**12.2** ± 7.4
17	**−24.0** ± 4.0	**−177.8** ± 30.9	**14.5** ± 5.9	**4,200** ± 2,400	**70** ± 12	**−2.7** ± 7.3	**−24.5** ± 5.5	**−180.1** ± 38.9	**15.9** ± 7.5
18	//	//	//	//	//	//	//	//	//
TOT	**−25.3** ± 5.1	**−185.4** ± 37.6	**17.0** ± 7.3	**4,600** ± 2,300	**72** ± 12	**−1.6** ± 6.7	**−23.6** ± 5.1	**−175.0** ± 36.1	**14.0** ± 7.4

Note. Total standard deviation is calculated from the concatenated seasons at hourly resolution. Summer 14 corresponds to JJA of year 2014 and winter 14 corresponds to December 2014, January 2015, and February 2015.

boundary layer characteristics are directly influenced by large scale dynamics such as Arctic Oscillation changes, even in winter time when an inner fjord weather regime can superimpose.

3.4. Comparison Between Vapor and Precipitation Isotopic Composition

The full data series of the isotopic composition of precipitation together with surface air temperature measurements during precipitation days is presented in the supporting information (Text S10 and Figure S11). The average $\delta^{18}O$ and d-excess over the measurement period are −9.6 ± 4.6‰ and 6.2 ± 10.5‰ with significant seasonal variations. The variability is twice larger during winter than during summer for $\delta^{18}O$, as already observed for the vapor isotopic composition (Table 1). This is mainly due to the large range of temperature variations in winter compared to summer (factor of 2 between both variabilities).

The precipitation $\delta^{18}O$ values observed at Ny-Ålesund are coherent with the precipitation $\delta^{18}O$ values in the Arctic region as documented by the IAEA/WMO Global Network for Isotopes in Precipitation (GNIP) database with monthly $\delta^{18}O$ values varying between −9‰ and −17‰ in North Sweden. In Ivittuut (Greenland), Bonne et al. (2014) also found similar $\delta^{18}O$ values for precipitation between −5‰ and −20‰. Svalbard ice core $\delta^{18}O$ variations from Isaksson et al. (2005) show a range of more depleted $\delta^{18}O$ values (around −16‰ to −17‰), which are consistent with a stronger distillation toward higher altitudes (drilling altitude of ice cores of 1,250 and 750 m, respectively) than for a coastal site such as Ny-Ålesund (Smith & Evans, 2007; Stern & Blisniuk, 2002).

In order to compare the precipitation isotopic signal to the vapor signal, we calculated the theoretical isotopic composition of a vapor at equilibrium with each precipitation sample. Equilibrium fractionation coefficients are temperature-dependent and it is not obvious to define which equilibrium temperature should be used within the atmospheric column between the cloud base (where precipitation forms) and surface temperature (where liquid precipitation can be reequilibrated with the surrounding water vapor measured by the Picarro instrument). Several sensitivity tests were performed (Text S10 and Figure S12) and equilibrium fractionation coefficients were finally computed with 2-m air temperature for rain samples (because of possible exchange with water vapor at this sampling height), and with cloud base height temperature for solid precipitation. Indeed, we assumed that the isotopic composition of snow does not significantly change during its descent and possible partial sublimation along the atmospheric column (Maturilli & Kayser, 2017). For our calculation, we used liquid-vapor and solid-vapor fractionation coefficients at equilibrium from Majoube (1971) and Merlivat and Nief (1967).

Figures 4 and S13 show the reconstructed water vapor $\delta^{18}O$ series calculated from precipitations (see also Figures S12 and S13) along with the $\delta^{18}O$ directly measured in the vapor. Both $\delta^{18}O$ series share around 60% of variance ($R = 0.78$). Such a good correlation shows that synoptic events affecting the water vapor isotopic composition should also be recorded in the snow and rain when these synoptic events are associated with precipitation. The remaining unexplained variance can be due to kinetic effects occurring (1) during precipitation reevaporation within the atmospheric column or most probably during the 24-hr period between precipitation and sampling, (2) during precipitation formation in supersaturation condition or mixed-phase clouds.

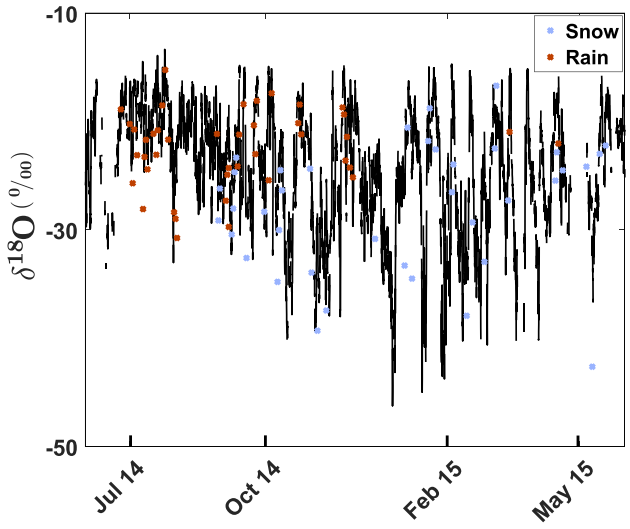


Figure 4. Comparison over 1 year (from 1 June 2014 to 1 June 2015) of the $\delta^{18}O$ measured in the vapor (black line, hourly averaged) and the theoretical computed $\delta^{18}O$ of vapor in equilibrium with precipitation samples collected daily at AWIPEV station (light blue for snow and red for rain).

4. Investigation of Winter Synoptic Events and Perspectives

From the absence of a significant diurnal cycle, the coherency between day-to-day variations recorded in vapor and precipitation isotopic measurements, as well as the similarity between data from stations at two different altitudes, we have demonstrated that the signal recorded at AWIPEV is dominated by day-to-day variability associated with synoptic weather. We can hence use surface vapor measurements to study large-scale processes in this sector and we concentrate in the following on the important winter variability of temperature, humidity, and water stable isotopes. Moreover, Rinke et al. (2017) and Zhang et al. (2004) have shown that the cyclone intensity and frequency are higher in winter which makes this season of particular interest for the Svalbard region.

4.1. Detection of Synoptic Events

We first characterize the signature of synoptic events on the vapor isotopic composition from our time series. Synoptic events are defined as events of a time scale of 1 to 5 days and a spatial scale of several hundred to several thousand kilometers. In the Arctic, increases of the humidity of 3,000 ppmv within a period of 2 days, following the criteria used by Bonne et al. (2014), are associated with synoptic events, particularly in winter when almost all events are linked to anomalies in temperature due to air masses coming from the North Atlantic (Nomokonova et al., 2020). We use these criteria to identify the humidity peaks from our time series in Svalbard and pinpoint synoptic events. During the period from 1 June 2014 to 1 June 2015 (Figure 5), these large and abrupt events provide 39% of the total precipitation amount (as identified using ERA5 total precipitation variable) and are associated with large peaks in the water vapor isotopic composition, that is, a systematic increase in $\delta^{18}O$ and in most cases a decrease in d-excess.

Over the full year period, we identify 16 such synoptic events numbered 14-1 to 14-9 and 14-A to 14-G: only three are detected during the warm plateau in summer (14-A, 14-B, and 14-C in Figure 5), two of them occurring at the very end of the summer period when temperature and humidity start to decrease (14-B and 14-C). The other 13 occur outside of this period. Winter climate variability is dominated by the moist events occurring 5 to 9 times between the months of November and March, which is consistent with the relatively high increase of vertically integrated water vapor content in the region in winter (Nomokonova et al., 2020; Rinke et al., 2019). In the following, we thus focus this study on the humidity peaks over the coldest period (i.e., temperature below 5°C, large predominance of snow precipitation) from 1 November to 31 March, hence events 14-1 to 14-9 in Figures 5 and 6. Moreover, such events are expected to be an important signal in the accumulated snow in the region which has a direct application for the interpretation of ice cores (Divine et al., 2008; Isaksson et al., 2005; Opel et al., 2009). These nine events, each one associated with a temperature increase larger than 7°C, systematically display an increase in $\delta^{18}O$ larger than 7‰ within 2 days. The d-excess generally shows a decreasing signal larger than 10‰ within 2 days (observed for all events except for 14-3).

The same detection routine (increase of more than 3,000 ppmv in 2 days) is then applied over the four winters (November to March) of our record, for years 2014 to 2018. In total, we detect 28 events (Figure 6 for winter 14, Figure S14 for following years). All of these humidity events display a significant increase of $\delta^{18}O$ (more than 7‰ in 2 days). A majority of these peaks seem associated with a decrease of d-excess.

4.2. Possible Mechanisms at Play

As mentioned in section 1, d-excess variations can be used to trace changes in moisture sources. We investigate here how the combination of surface vapor $\delta^{18}O$ and d-excess can provide information on the origin of the air mass trajectories coming to Svalbard during our winter humidity peaks. For this purpose, we calculate the correlation coefficient between the increase of $\delta^{18}O$ and the corresponding hourly variation of

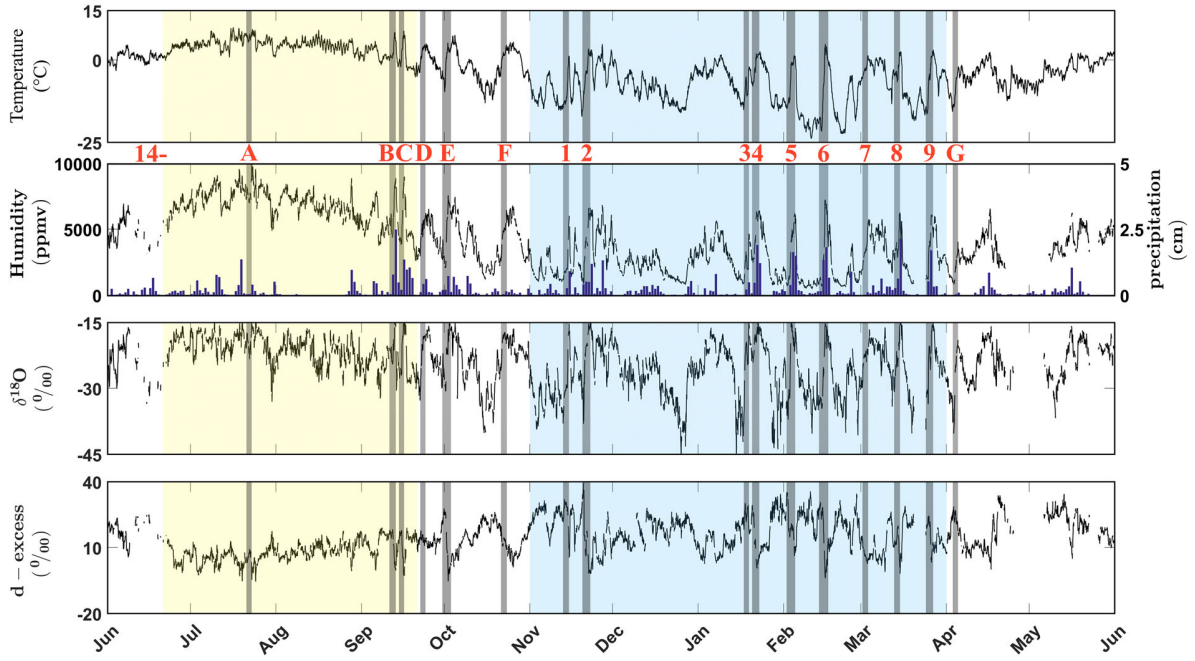


Figure 5. One-year data series (1 June 2014 to 1 June 2015) of measurements at AWIPEV station. Blue bars in the second panel stand for daily precipitation amount derived from ERA-5. In yellow: summer season, in blue: extended winter season (from November to March). Gray bars are humidity peaks defined as an increase of 3,000 ppmv (or more) within 2 days (numbered from 14-1 to 14-9 during extended winter, and from 14-A to 14-G out of this period).

d-excess over the two consecutive days of one identified humidity peak. We tag in green in Figures 6 and S14 the time periods with both (i) a significant increase in $\delta^{18}O$ (>7‰) and (ii) a significant anticorrelation between d-excess and $\delta^{18}O$ ($R < -0.7$).

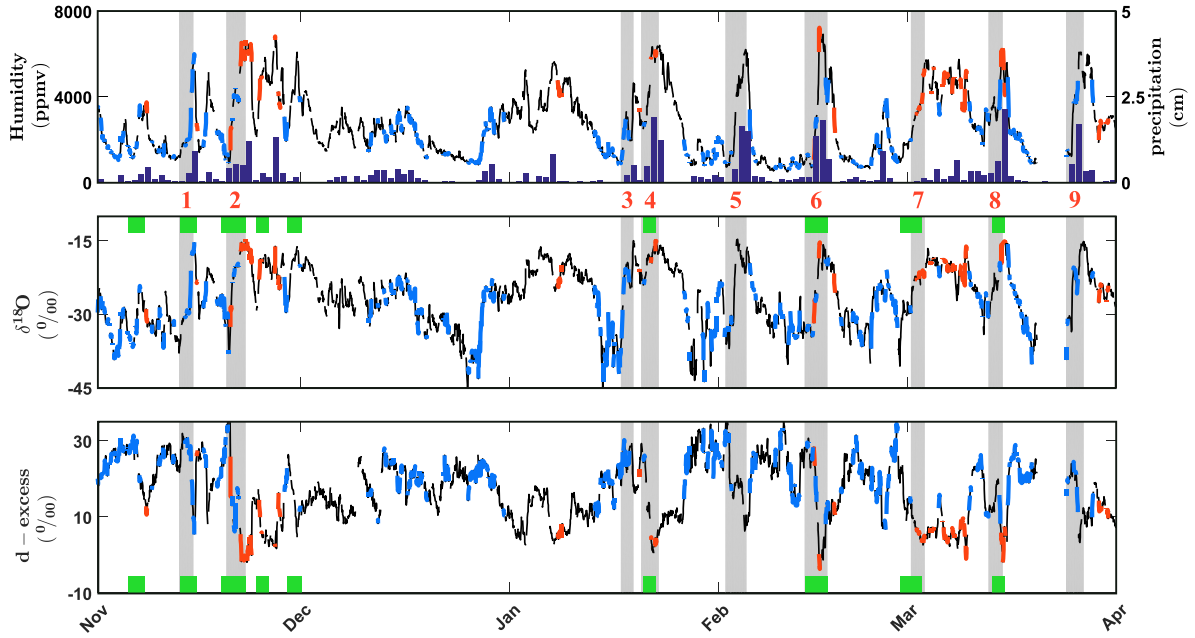


Figure 6. Links between the water vapor isotopic composition and air mass origin over winter 14. Gray bars are humidity peaks as defined in the text. Red and blue lines correspond to air masses with specific source location (North Atlantic and Arctic respectively) estimated with Hysplit (see text). Time periods with particularly high anticorrelation ($R < -0.7$) between $\delta^{18}O$ and d-excess are highlighted by the green bars.

Several explanations can be proposed for the observed anticorrelation between d-excess and $\delta^{18}O$ over the highlighted green periods. A first effect can be linked to the role of precipitation and transport. A $\delta^{18}O$ versus d-excess anticorrelation can be obtained in the case of intense distillation as observed in the water vapor isotopic composition in continental polar regions after a long trajectory without significant recycling or high in the atmosphere (Risi et al., 2010; Touzeau et al., 2016). This effect could play a role in the polar Svalbard context and can best be evidenced using a logarithm definition of the d-excess (Dütsch et al., 2017; Uemura et al., 2012), see details in Text S2 and Figure S2. Still, the observed range of $\delta^{18}O$ values is rather high, ruling out a case of intense distillation. The other dominant effects are linked to evaporation and reevaporation which occur along the water mass trajectory. Because of kinetic effects, evaporation of water under relatively dry air conditions should lead to lower $\delta^{18}O$ and higher d-excess in vapor, based on the simple approach of Merlivat and Jouzel (1979) applied to several systems (e.g., Sodemann et al., 2017); this effect probably plays a role here. Then, as shown in Risi et al. (2008), reevaporation is one of the major processes explaining the isotopic signal in regions with strong local precipitation, characterized by the so-called amount effect (decrease in $\delta^{18}O$ and increase in d-excess for strong precipitation rate). Rain reevaporation leads to an increase of d-excess in the water vapor. However, this effect is dominant mostly in tropical regions or below clouds in case of dry air advection from the free troposphere. We are studying here moist events with a large proportion of snow precipitation so that rain reevaporation is probably not the main driver of our isotopic signal. Finally, another possible process is the sublimation of snow (Kopec et al., 2019; Pang et al., 2019). However, sublimation of snow is an effect that is only significant in the continental polar regions when moisture travels above the continental ice sheet, which differs from our coastal Svalbard context.

We thus conclude that the process explaining the largest part of the d-excess vs $\delta^{18}O$ relationship in the water vapor over Svalbard is most likely linked with a change in evaporative conditions in the moisture source region. In particular, low d-excess is generally associated with high relative humidity at evaporation because kinetic fractionation is reduced when the air is saturated with water vapor. Where relative humidity of the atmosphere is low, for instance, near the sea ice margins or during SLOE events (Strong Large-scale Ocean Evaporation), d-excess values in surface vapor are high (Kurita, 2003). This mechanism has already been proposed to explain high d-excess values observed in the Arctic region (Aemisegger, 2018; Aemisegger & Sjolte, 2018; Bonne et al., 2019; Steen-Larsen et al., 2015) and should also be considered to understand our records. Because of the probable influence of source evaporative conditions and distillation along the trajectory on the isotopic signal, we thus focus in the following on the role of changes in air mass trajectories and origin of air masses using back trajectories calculated for each wet winter (humidity peak) event.

4.3. Back Trajectories and Isotopic Signature

The Hysplit back trajectories were first clustered according to their origin: the back trajectories with their origin (first 2 days) within the Arctic sector (latitude higher than 80°N and longitude between 60°W and 60°E) are displayed in blue; the back trajectories with their origin within the Atlantic sector (latitudes below Iceland are displayed in red (Figures 6, 7, and S14).

When comparing the anticorrelation between $\delta^{18}O$ and d-excess with the air mass origin over Svalbard, we observe that in most of the cases, the synoptic events with strong $\delta^{18}O$ versus d-excess anticorrelation (14 events) are associated with an air mass origin located in the North Atlantic during the humidity peak (Table 2, 12 peaks over 14). For all these 14 events, air masses have an Arctic origin prior to the humidity increase. On the other hand, out of the 14 events with no clear anticorrelation detected, eight are related to different air mass source (Table 2) mainly from the Arctic sector (Greenland, Siberia, or Scandinavia). However, for six events (bold in the last column of Table 2), there is no clear anticorrelation between $\delta^{18}O$ and d-excess although air originates from the North Atlantic. We now illustrate in Figure 7 these different behaviors by focusing on four particular humidity peaks (16-5, 15-2, 17-1, 16-2) and complementing then by the Flexpart diagnostic (Text S9 and Figure S15).

The humidity peak 16-5 (Figure 7, first panel) has a water isotopic signal showing a clear anticorrelation between the abrupt increase in $\delta^{18}O$ (more than 9‰) and the abrupt decrease in d-excess (more than 10‰) over two consecutive days (1–3 February). In parallel, back trajectories shift rapidly (in less than 1 day) from a situation with air of Arctic origin to a situation with air of Atlantic origin. This example illustrates the general behavior observed for events marked in red on the fifth line in Table 2: an anticorrelation

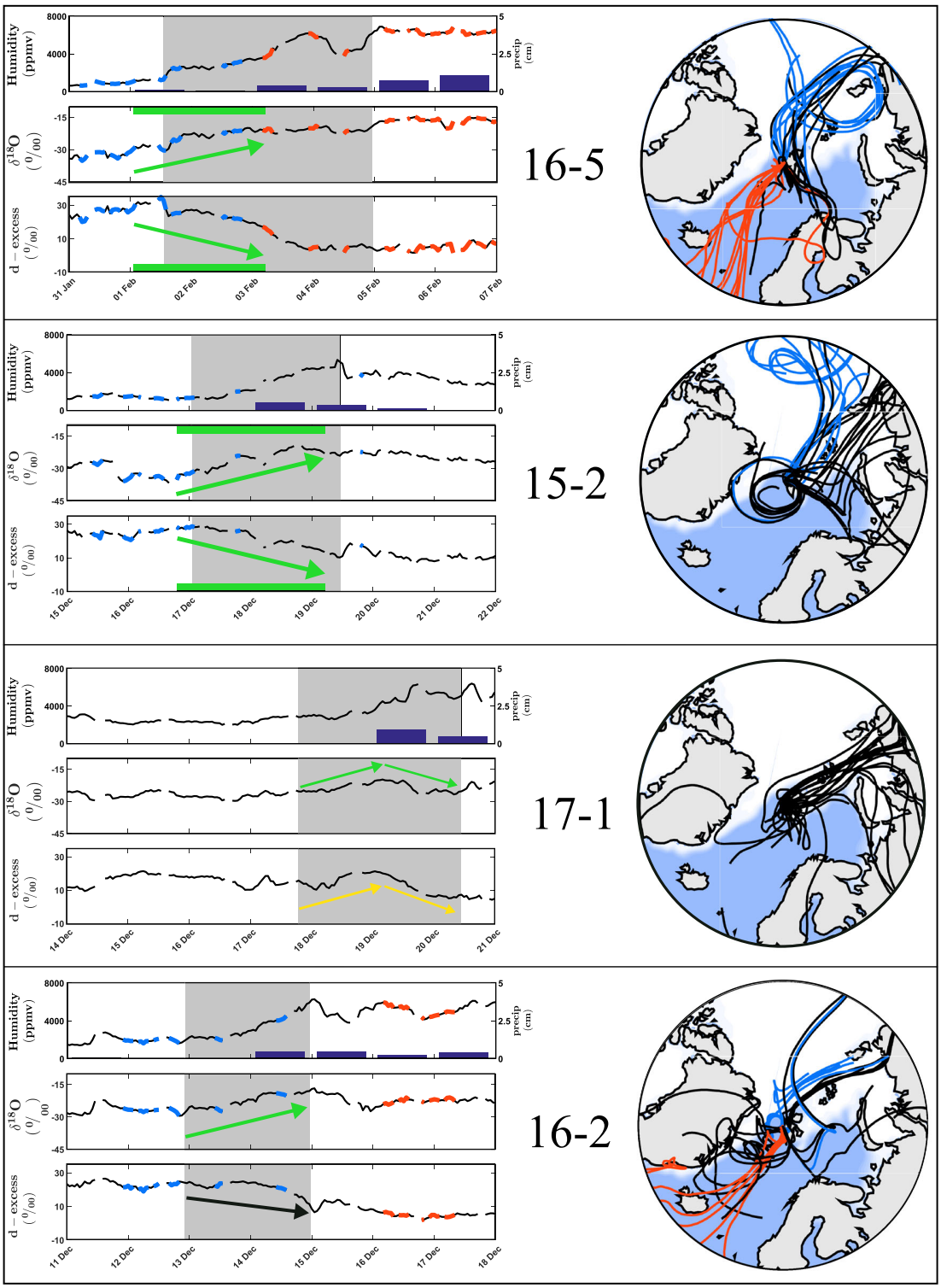


Figure 7. Examples of four humidity peaks (16-5, 15-2, 17-1, 16-2). The left panels display the humidity, precipitation, $\delta^{18}O$ and d-excess records over 7 days including the humidity peak event (in gray). The right panels display the associated 5 days back trajectories computed with Hysplit. On both panels, red lines are for air parcel originating from the North Atlantic sector (first 2 days over the 5 days of calculation), while blue lines stand for the Arctic sector. Black lines and black back trajectories are unlabeled. Arrows indicate the correlation between $\delta^{18}O$ and d-excess: Pairs of green arrows are for high anticorrelation, pairs of green and yellow arrows are for high correlation and a pair of green and black arrow stands for no specific correlation. Sea ice concentration is represented in white (calculated from ERA-5 reanalyses).

Table 2
Classification of Extended Winter Humidity Peaks (Figures 6 and S14)

Year	14									15							16							17					Tot
Humidity peaks number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	28
Atlantic source		X		X		X	X	X		X		X	X		X	X		X			X	X	X		X	X	X	X	**18**
Other source	X		X		X				X		X			X			X		X	X				X					**10**
(δ^{18}O,d-excess): R < −0.7	X	X		X		X	X	X		X	X	X	X			X					X		X			X			**14**
(δ^{18}O,d-excess): R > −0.7			X		X				X					X	X		X	X	X	X		X		X	X		X	X	**14**

Note. "Atlantic source" means that humidity peaks are associated with North Atlantic air masses while "other source" mainly stands for Arctic origins. The last two lines separate events associated with a specific isotopic signature (high anticorrelation between δ^{18}O and d-excess: R < -0.7) from others (no high anticorrelation between δ^{18}O and d-excess or positive correlation). Red boxes: moist events associated with North Atlantic origins based on the Hysplit diagnostic. Blue boxes: moist events mainly associated with Arctic origins based on the Hysplit diagnostic. The specific isotopic signature (fifth line) is most of the times associated with North Atlantic origins (red boxes). On the fifth line (sixth line), blue boxes (red boxes) contradict the general interpretation. Gray boxes: events for which back trajectories are shown in Figure 7.

between the increase of δ^{18}O and the decrease of d-excess over winter humidity peak is the signature of a rapid shift of air origin from Arctic origin to oceanic midlatitude (Atlantic region). Flexpart footprints help us to refine the location of the air parcel origin and allow us to relate this characteristic isotopic signature to a shift to a source located in the North Atlantic Ocean at a latitude below 60°N (Figure S15).

For only two events out of the 14 events identified over the winters of our study (14-1 and 15-2), the anticorrelation between an increase in δ^{18}O and a decrease in d-excess is not associated with a shift of moisture origin toward the Atlantic Ocean (Table 2). During the event 15-2 (second panel of Figure 7), air origin shifts from the Arctic ocean covered by sea ice to open waters of Barents and Greenland seas. We propose that this strong change of air mass origin can lead to the observed isotopic signal. This shift in air mass origin is confirmed by additional footprints analyses performed using the Flexpart tool: A large fraction of Flexpart back trajectories show an origin of air mass in the atmospheric boundary layer above Arctic sea ice before the humidity peak to a local source, suggesting that the moisture increase results from local evaporation (Figure S15).

Fourteen events do not show any strong anticorrelation between δ^{18}O and d-excess (Table 2, last column). In a majority of cases (8 peaks over 14), the shift of air mass trajectories happens within the Northern sector (Arctic: Greenland, Siberia, or Scandinavia). This is the case of the humidity peak beginning on 16 December 2017 (event 17-1, third panel of Figure 7): the δ^{18}O increase (more than 12‰) and the following decrease (slightly less than to 8‰), are not anticorrelated with the d-excess signal. In fact, the d-excess is correlated with δ^{18}O ($R > 0.7$) during the abrupt increase in humidity. In parallel, the back trajectories display a change in the origin of air parcels within the Northern sector: from continental region of Siberia (14–18 December) to sea ice margin close to Svalbard (18–20 December). At the beginning of the event, relatively low d-excess could be explained by soil evaporation in the Siberian continental regions (Aemisegger et al., 2014). At the humidity maximum, the d-excess decrease can be explained by local oceanic evaporation in a moist atmosphere, hence under a small air-sea humidity gradient. The pattern of change in air mass origin is confirmed by the Flexpart footprints analysis (Figure S15, third panel).

For the other events (15-6, 16-2, 16-6, 17-2, 17-4, and 17-5) during which the change of air mass origin (from Arctic to North Atlantic origin) is not associated with d-excess versus δ^{18}O anticorrelation signature, the shift of air mass origin is either too slow or does not involve latitudes southern than 65°N to be imprinted in the water isotopes records as illustrated for event 16-2 in Figure 7 (fourth panel). This conclusion is strengthened by Flexpart footprints which show that the red back trajectories computed with Hysplit can be misleading: at the humidity maximum, most of the air masses originate in fact locally, from areas located at amplitudes higher than 70°N of the Greenland Sea (Figure S15, fourth panel). This explains why the isotopic signal is ambiguous over this particular event.

4.4. Implications

Our exceptionally long water vapor isotopic data set complements previous findings from records of isotopic composition of water vapor in the North Atlantic and Arctic regions. In particular, Bonne et al. (2015) also

identified synoptic events during autumn, winter, and spring associated with the same kind of humidity peaks (more than 3,000 ppmv increase in 2 days) in Greenland at the Ivittuut station. In their study, all identified humidity peaks display a strong anticorrelation between a $\delta^{18}O$ increase and a d-excess decrease and all events correspond to an arrival of moisture from the Atlantic Ocean, south of Greenland. Such a pattern agrees with our finding over the Svalbard region, that is, the anticorrelation between $\delta^{18}O$ and d-excess indicates a shift to Atlantic origin for the air masses during the cold season humidity peaks. However, such an isotopic signature for an Atlantic moisture origin has more implications in Svalbard since a significant proportion of air masses during humidity peaks does not come from the Atlantic, opposite to South Greenland where humidity peaks systematically originate from the Atlantic. Water isotopes bring thus a strong added value to identify shifts in Svalbard air mass origins.

Our results have implication for the interpretation of d-excess in the Arctic region. While, high d-excess values observed in the Arctic regions have been associated with moisture source in high-latitude regions covered by sea ice (Bonne et al., 2019; Kurita, 2003; Steen-Larsen et al., 2015), others suggest that a switch in moisture sources from low to high latitude should result in a decrease of d-excess (Kopec et al., 2019). Our study rather confirms the pattern where air masses coming from high latitude carry vapor with higher d-excess: in fact, the humidity peaks associated with air originating from the Arctic do not show any d-excess decrease, but rather an increase as observed during events 14-9, 16-3, 17-1, 17-2, 17-5 with relatively high d-excess values and positive correlation between $\delta^{18}O$ and d-excess.

First, the moist winter events are a significant source of precipitation over Svalbard. Our results also have implications to be further explored in ice core science and climate modeling. From the links made between vapor and precipitation measurements (section 3.4), their isotopic fingerprints archived in snow could help deciphering past changes in the origin of moisture coming to the Arctic region using Svalbard ice core records.

Second, Svalbard is a key location to look at the atmospheric circulation and transport of moist air at the boundary between north Atlantic and Arctic with a possible large influence of the sea ice. Isotopic composition of water vapor brings an important diagnostic on shift of air mass origin that should be combined with modeling approaches including water isotopes description. One of the largest limitations when dealing with isotope-enabled models is their inability to reproduce the large variations of d-excess in the north Atlantic and Arctic regions (Risi et al., 2010; Steen-Larsen et al., 2017; Werner et al., 2011). Part of this limitation may be linked to an inaccurate simulation of the water vapor isotopic composition in the boundary layer or during sublimation over the sea ice or over snow (Bonne et al., 2019; Kopec et al., 2019; Steen-Larsen et al., 2017; Werner et al., 2011). It may also be linked to an inaccurate transportation model of the atmospheric moisture (e.g., isotopic composition of water vapor is very sensitive to the model horizontal advection (Hendricks et al., 2000). Because Svalbard is at a key location with alternation of moisture arrival from Arctic and Atlantic, the comparison between our long water vapor isotopic record and atmospheric simulations may help disentangling the influence of marine boundary layer processes and atmospheric circulation.

Finally, our study focused on the large humidity peaks occurring during winter but there is a clear interest to look as well at the other circulation patterns during winter as well as other seasons with a possible larger influence of Arctic air masses. While the isotopic pattern is not as systematic as for the winter humidity peaks with North Atlantic origin, periods with moisture originating from the Arctic may be characterized by an opposite isotopic signature. However, Arctic air is often dry and calibration of water vapor isotopic record is still difficult at low humidity (below 2,000 ppmv) hence limiting such an application (Casado et al., 2016; Ritter et al., 2016). A new generation of laser spectroscopy instrument and associated calibration setup should soon permit to address such limitations. Our full data set is available (Zenodo repository) and we encourage and welcome its use for other studies focusing on arctic air intrusions as well as on more local processes, such as polar lows or local orographic effects of air flows in the fjord.

5. Conclusion

We presented the first continuous multiyear record of water isotopes in surface water vapor at Ny-Ålesund (Svalbard), a key location at the edge of the current Arctic sea ice winter extent. We have evidenced that this data set reflects the regional dynamics of the atmospheric water cycle. In this region, winter weather regime

is characterized by the recurrence of humid events lasting a few days. Combining $\delta^{18}O$ and d-excess in the water vapor with back trajectories, we identify the isotopic signature of a shift of air mass origin from the Arctic to the North Atlantic below 60°N through a positive peak of $\delta^{18}O$ anticorrelated with d-excess. The isotopic signature of moisture transported from an Arctic source is less unequivocal but is generally marked by positive peaks of both $\delta^{18}O$ and d-excess.

Here, we focused our analyses on winter wet events, but our record can also be used to further explore the relationships between surface water vapor and precipitation isotopic composition and changes in air mass origins or moisture evaporation conditions during other seasons and at the interannual scale. This could be achieved using not only air mass back trajectories as used here but also more sophisticated diagnoses of moisture transport and evaporation conditions (Papritz & Sodemann, 2018; Sodemann et al., 2008).

Data Availability Statement

The full data set archiving is underway and will be fully available through a Zenodo repository (https://doi.org/10.5281/zenodo.3689566). Until publication, the data set is with limited access.

Acknowledgments

This work was supported by the IPEV ARCTISO project, the ANR projects AC-AHC^2, GREENLAND, EAIIST, and the LEFE program ADELISE. It was also funded by the Fondation Prince Albert 2 de Monaco under the project Antarctic-Snow. We thank Nick Hughes, from the Norwegian Meteorological Institute, for sharing sea ice observations, as well as Ove Hermansen from the Norwegian Institute for Air Research on behalf of the Norwegian Environment Agency. We acknowledge the staff from AWIPEV who took care of the experiment for almost 5 years and collected precipitation every day. We also thank two anonymous reviewers for their very useful comments regarding this paper.

References

Aemisegger, F. (2018). On the link between the North Atlantic storm track and precipitation deuterium excess in Reykjavik. *Atmospheric Science Letters*, *19*(12), e865. https://doi.org/10.1002/asl.865

Aemisegger, F., Pfahl, S., Sodemann, H., Lehner, I., Seneviratne, S. I., & Wernli, H. (2014). Deuterium excess as a proxy for continental moisture recycling and plant transpiration. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(8), 4029–4054. https://doi.org/10.5194/acp-14-4029-2014

Aemisegger, F., & Sjolte, J. (2018). A climatology of strong large-scale ocean evaporation events. Part II: Relevance for the deuterium excess signature of the evaporation flux. *Journal of Climate*, *31*(18), 7313–7336. https://doi.org/10.1175/JCLI-D-17-0592.1

Aemisegger, F., Sturm, P., Graf, P., Sodemann, H., Pfahl, S., Knohl, A., & Wernli, H. (2012). Measuring variations of $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ in atmospheric water vapour using two commercial laser-based spectrometers: An instrument characterisation study. *Atmospheric Measurement Techniques*, *5*(7), 1491–1511. https://doi.org/10.5194/amt-5-1491-2012

Alekseev, G., Kuzmina, S., Bobylev, L., Urazgildeeva, A., & Gnatiuk, N. (2019). Impact of atmospheric heat and moisture transport on the Arctic warming. *International Journal of Climatology*, *39*(8), 3582–3592. https://doi.org/10.1002/joc.6040

Angert, A., Cappa, C. D., & DePaolo, D. J. (2004). Kinetic ^{17}O effects in the hydrologic cycle: Indirect evidence and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(17), 3487–3495. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.02.010

Arctic Monitoring and Assessment Programme. (2017). *Snow, water, ice and permafrost in the Arctic (SWIPA) 2017* (pp. xiv +269). Oslo, Norway: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).

Bailey, A., Noone, D., Berkelhammer, M., Steen-Larsen, H. C., & Sato, P. (2015). The stability and calibration of water vapor isotope ratio measurements during long-term deployments. *Atmospheric Measurement Techniques*, *8*(10), 4521–4538. https://doi.org/10.5194/amt-8-4521-2015

Bastrikov, V., Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Gribanov, K., Cattani, O., Jouzel, J., & Zakharov, V. (2014). Continuous measurements of atmospheric water vapour isotopes in western Siberia (Kourovka). *Atmospheric Measurement Techniques*, *7*(6), 1763–1776. https://doi.org/10.5194/amt-7-1763-2014

Benetti, M., Lacour, J. -L., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Aloisi, G., Reverdin, G., Risi, C., et al. (2018). A framework to study mixing processes in the marine boundary layer using water vapor isotope measurements. *Geophysical Research Letters*, *45*, 2524–2532. https://doi.org/10.1002/2018GL077167

Benetti, M., Steen-Larsen, H. C., Reverdin, G., Sveinbjörnsdóttir, Á. E., Aloisi, G., Berkelhammer, M. B., et al. (2017). Stable isotopes in the atmospheric marine boundary layer water vapour over the Atlantic Ocean, 2012–2015. *Scientific Data*, *4*(1), 160128. https://doi.org/10.1038/sdata.2016.128

Berkelhammer, M., Noone, D. C., Steen-Larsen, H. C., Bailey, A., Cox, C. J., O'Neill, M. S., et al. (2016). Surface-atmosphere decoupling limits accumulation at summit, Greenland. *Science Advances*, *2*(4), e1501704. https://doi.org/10.1126/sciadv.1501704

Bintanja, R., & Selten, F. M. (2014). Future increases in Arctic precipitation linked to local evaporation and sea-ice retreat. *Nature*, *509*(7501), 479–482. https://doi.org/10.1038/nature13259

Bonne, J.-L., Behrens, M., Meyer, H., Kipfstuhl, S., Rabe, B., Schönicke, L., et al. (2019). Resolving the controls of water vapour isotopes in the Atlantic sector. *Nature Communications*, *10*(1), 1632. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09242-6

Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Delmotte, M., Risi, C., Sodemann, H., & Steen-Larsen, H. C. (2014). The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(9), 4419–4439. https://doi.org/10.5194/acp-14-4419-2014

Bonne, J.-L., Steen-Larsen, H. C., Risi, C., Werner, M., Sodemann, H., Lacour, J.-L., et al. (2015). The summer 2012 Greenland heat wave: In situ and remote sensing observations of water vapor isotopic composition during an atmospheric river event. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *120*, 2970–2989. https://doi.org/10.1002/2014JD022602

Bréant, C., Leroy-Dos Santos, C., Agosta, C., Casado, M., Fourré, E., Goursaud, S., et al. (2019). Coastal water vapor isotopic composition driven by katabatic wind variability in summer at Dumont d'Urville, coastal East Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, *514*, 37–47. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.03.004

Casado, M., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Genthon, C., Kerstel, E., Kassi, S., et al. (2016). Continuous measurements of isotopic composition of water vapour on the EastAntarctic plateau. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *16*(13), 8521–8538. https://doi.org/10.5194/acp-16-8521-2016

Ciais, P., & Jouzel, J. (1994). Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research*, *99*(D8), 16793. https://doi.org/10.1029/94JD00412

Craig, H., & Gordon, L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*. Spoleto, Italy.

Dahlke, S., Hughes, N. E., Wagner, P. M., Gerland, S., Wawrzyniak, T., Ivanov, B., & Maturilli, M. (2020). The observed recent surface air temperature development across Svalbard and concurring footprints in local sea ice cover. *International Journal of Climatology*, *40*. https://doi.org/10.1002/joc.6517

Dahlke, S., & Maturilli, M. (2017). Contribution of atmospheric advection to the amplified winter warming in the Arctic North Atlantic region. *Advances in Meteorology*, *2017*, 1–8. https://doi.org/10.1155/2017/4928620

Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, *16*(4), 436–468. https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x

Ding, Q., Schweiger, A., L'Heureux, M., Battisti, D. S., Po-Chedley, S., Johnson, N. C., et al. (2017). Influence of high-latitude atmospheric circulation changes on summertime Arctic sea ice. *Nature Climate Change*, *7*(4), 289–295. https://doi.org/10.1038/nclimate3241

Divine, D. V., Isaksson, E., Pohjola, V., Meijer, H., van de Wal, R. S. W., Martma, T., et al. (2008). Deuterium excess record from a small Arctic ice cap. *Journal of Geophysical Research*, *113*, D19104. https://doi.org/10.1029/2008JD010076

Dufour, A., Zolina, O., & Gulev, S. K. (2016). Atmospheric moisture transport to the Arctic: Assessment of reanalyses and analysis of transport components. *Journal of Climate*, *29*(14), 5061–5081. https://doi.org/10.1175/JCLI-D-15-0559.1

Dütsch, M., Pfahl, S., & Sodemann, H. (2017). The impact of nonequilibrium and equilibrium fractionation on two different deuterium excess definitions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *122*, 12–732. https://doi.org/10.1002/2017JD027085

Eckhardt, S., Hermansen, O., Grythe, H., Fiebig, M., Stebel, K., Cassiani, M., et al. (2013). The influence of cruise ship emissions on air pollution in Svalbard—A harbinger of a more polluted Arctic? *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(16), 8401–8409. https://doi.org/10.5194/acp-13-8401-2013

Galewsky, J., Steen-Larsen, H. C., Field, R. D., Worden, J., Risi, C., & Schneider, M. (2016). Stable isotopes in atmospheric water vapor and applications to the hydrologic cycle: Isotopes in the atmospheric water cycle. *Reviews of Geophysics*, *54*, 809–865. https://doi.org/10.1002/2015RG000512

Gat, J. R. (1996). Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *24*(1), 225–262. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.24.1.225

Gjelten, H. M., Nordli, Ø., Isaksen, K., Førland, E. J., Sviashchennikov, P. N., Wyszynski, P., et al. (2016). Air temperature variations and gradients along the coast and fjords of western Spitsbergen. *Polar Research*, *35*(1), 29878. https://doi.org/10.3402/polar.v35.29878

Goosse, H., Kay, J. E., Armour, K. C., Bodas-Salcedo, A., Chepfer, H., Docquier, D., et al. (2018). Quantifying climate feedbacks in polar regions. *Nature Communications*, *9*(1), 1919. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04173-0

Hanssen-Bauer, I., & Førland, E. (1998). Long-term trends in precipitation and temperature in the Norwegian Arctic: Can they be explained by changes in atmospheric circulation patterns? *Climate Research*, *10*, 143–153. https://doi.org/10.3354/cr010143

Hao, M., Luo, Y., Lin, Y., Zhao, Z., Wang, L., & Huang, J. (2019). Contribution of atmospheric moisture transport to winter Arctic warming. *International Journal of Climatology*, *39*(5), 2697–2710. https://doi.org/10.1002/joc.5982

Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., & Cohen, R. C. (2000). Space and time variation of $\delta^{18}O$ and δD in precipitation: Can paleotemperature be estimated from ice cores? *Global Biogeochemical Cycles*, *14*(3), 851–861. https://doi.org/10.1029/1999GB001198

Picarro Inc. (2009). *L1102-i analyzer user's guide*. Sunnyvale, CA, USA: Picarro Inc. Retrieved from https://www.picarro.com/support/documents

Picarro Inc. (2016). *L2130-i analyzer user's guide*. Sunnyvale, CA, USA: Picarro Inc. Retrieved from https://www.picarro.com/support/documents

International Atomic Energy Agency. (2006). *Reference sheet for international measurement standards*. International Atomic Energy Agency (IAEA). Retrieved from https://nucleus.iaea.org/rpst/documents/VSMOW_SLAP.pdf

Isaksen, K., Nordli, Ø., Førland, E. J., Łupikasza, E., Eastwood, S., & Niedźwiedź, T. (2016). Recent warming on Spitsbergen-influence of atmospheric circulation and sea ice cover. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *121*, 11,913–11,931. https://doi.org/10.1002/2016JD025606

Isaksson, E., Kohler, J., Pohjola, V., Moore, J., Igarashi, M., Karlöf, L., et al. (2005). Two ice-core $\delta^{18}O$ records from Svalbard illustrating climate and sea-ice variability over the last 400 years. *The Holocene*, *15*(4), 501–509. https://doi.org/10.1191/0959683605hl820rp

Jouzel, J. (2003). Water stable isotopes: Atmospheric composition and applications in polar ice core studies. *Treatise on Geochemistry*, *4*, 213–243. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/04040-8

Jouzel, J., Delaygue, G., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Risi, C., & Vimeux, F. (2013). Water isotopes as tools to document oceanic sources of precipitation: Water isotopes and precipitation origin. *Water Resources Research*, *49*, 7469–7486. https://doi.org/10.1002/2013WR013508

Jouzel, J., & Merlivat, L. (1984). Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research*, *89*(D7), 11749–11,757. https://doi.org/10.1029/JD089iD07p11749

Kopec, B. G., Feng, X., Posmentier, E. S., & Sonder, L. J. (2019). Seasonal deuterium excess variations of precipitation at summit, Greenland, and their climatological significance. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *124*, 72–91. https://doi.org/10.1029/2018JD028750

Kopec, B. G., Lauder, A. M., Posmentier, E. S., & Feng, X. (2014). The diel cycle of water vapor in West Greenland: West Greenland diel cycle of water vapor. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *119*, 9386–9399. https://doi.org/10.1002/2014JD021859

Kurita, N. (2003). Relationship between the variation of isotopic ratios and the source of summer precipitation in eastern Siberia. *Journal of Geophysical Research*, *108*(D11), 4339. https://doi.org/10.1029/2001JD001359

Liu, C., & Barnes, E. A. (2015). Extreme moisture transport into the Arctic linked to Rossby wave breaking: Extreme moisture flux and wave breaking. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *120*, 3774–3788. https://doi.org/10.1002/2014JD022796

Majoube, M. (1971). Fractionnement en $\delta^{18}O$ entre la glace et la vapeur d'eau. *Journal de Chimie Physique*, *68*, 625–636. https://doi.org/10.1051/jcp/1971680625

Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R. T., et al. (2008). A review of Antarctic surface snow isotopic composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. *Journal of Climate*, *21*(13), 3359–3387. https://doi.org/10.1175/2007JCLI2139.1

Maturilli, M. (2018). High resolution radiosonde measurements from station Ny-Ålesund (2017-12). *PANGAEA*. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.886871

Maturilli, M. (2020a). Basic and other measurements of radiation at station Ny-Ålesund (2020-04). *PANGAEA*. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.917580

Maturilli, M. (2020b). High resolution radiosonde measurements from station Ny-Ålesund (2017-04 et seq). *PANGAEA*. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.914973

Maturilli, M., & Ebell, K. (2018). Twenty-five years of cloud base height measurements by ceilometer in Ny-Ålesund, Svalbard. *Earth System Science Data*, *10*(3), 1451–1456. https://doi.org/10.5194/essd-10-1451-2018

Maturilli, M., & Kayser, M. (2017). Arctic warming, moisture increase and circulation changes observed in the Ny-Ålesund homogenized radiosonde record. *Theoretical and Applied Climatology*, *130*(1–2), 1–17. https://doi.org/10.1007/s00704-016-1864-0

Meredith, M., Sommerkorn, M., Cassota, S., Derksen, C., Ekaykin, A., & Hollowed, A. (2019). *IPCC special report on the ocean and cryosphere in a changing climate: Chapter 3: Polar regions*.

Merlivat, L., & Nief, G. (1967). Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C. *Tellus*, *19*(1), 122–127. https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1967.tb01465.x

Merlivat, L., & Jouzel, J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, *84*(C8), 5029. https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029

Naakka, T., Nygård, T., Vihma, T., Sedlar, J., & Graversen, R. (2019). Atmospheric moisture transport between mid-latitudes and the Arctic: Regional, seasonal and vertical distributions. *International Journal of Climatology*, *39*(6), 2862–2879. https://doi.org/10.1002/joc.5988

Ngan, F., Loughner, C. P., & Stein, A. (2019). The evaluation of mixing methods in HYSPLIT using measurements from controlled tracer experiments. *Atmospheric Environment*, *219*, 117043. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117043

Nomokonova, T., Ebell, K., Löhnert, U., Maturilli, M., & Ritter, C. (2020). The influence of water vapor anomalies on clouds and their radiative effect at Ny-Ålesund. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(8), 5157–5173. https://doi.org/10.5194/acp-20-5157-2020

Opel, T., Fritzsche, D., Meyer, H., Schütt, R., Weiler, K., Ruth, U., et al. (2009). 115 year ice-core data from Akademii Nauk ice cap, Severnaya Zemlya: High-resolution record of Eurasian Arctic climate change. *Journal of Glaciology*, *55*(189), 21–31. https://doi.org/10.3189/002214309788609029

Overland, J. E., & Wang, M. (2018). Arctic-midlatitude weather linkages in North America. *Polar Science*, *16*, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.polar.2018.02.001

Pang, H., Hou, S., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Steen-Larsen, H. C., et al. (2019). Influence of summer sublimation on δD, $\delta^{18}O$, and $\delta^{17}O$ in precipitation, East Antarctica, and implications for climate reconstruction from ice cores. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. https://doi.org/10.1029/2018JD030218

Papritz, L., & Sodemann, H. (2018). Characterizing the local and intense water cycle during a cold air outbreak in the Nordic seas. *Monthly Weather Review*, *146*(11), 3567–3588. https://doi.org/10.1175/MWR-D-18-0172.1

Rayleigh, L. (1902). LIX. On the distillation of binary mixtures. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, *4*(23), 521–537. https://doi.org/10.1080/14786440209462876

Rinke, A., Maturilli, M., Graham, R. M., Matthes, H., Handorf, D., Cohen, L., et al. (2017). Extreme cyclone events in the Arctic: Wintertime variability and trends. *Environmental Research Letters*, *12*(9), 094006. https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa7def

Rinke, A., Segger, B., Crewell, S., Maturilli, M., Naakka, T., Nygård, T., et al. (2019). Trends of vertically integrated water vapor over the Arctic during 1979–2016: Consistent moistening all over? *Journal of Climate*, *32*(18), 6097–6116. https://doi.org/10.1175/JCLI-D-19-0092.1

Risi, C., Bony, S., & Vimeux, F. (2008). Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}O$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research*, *113*, D19306. https://doi.org/10.1029/2008JD009943

Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., & Jouzel, J. (2010). Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model: Model evaluation for present-day and past climates and applications to climatic interpretations of tropical isotopic records. *Journal of Geophysical Research*, *115*, D12118. https://doi.org/10.1029/2009JD013255

Ritter, F., Steen-Larsen, H. C., Werner, M., Masson-Delmotte, V., Orsi, A., Behrens, M., et al. (2016). Isotopic exchange on the diurnal scale between near-surface snow and lower atmospheric water vapor at Kohnen station, East Antarctica. *The Cryosphere*, *10*(4), 1647–1663. https://doi.org/10.5194/tc-10-1647-2016

Screen, J. A., & Simmonds, I. (2010). The central role of diminishing sea ice in recent Arctic temperature amplification. *Nature*, *464*(7293), 1334–1337. https://doi.org/10.1038/nature09051

Smith, R. B., & Evans, J. P. (2007). Orographic precipitation and water vapor fractionation over the southern Andes. *Journal of Hydrometeorology*, *8*(1), 3–19. https://doi.org/10.1175/JHM555.1

Sodemann, H., Schwierz, C., & Wernli, H. (2008). Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: Lagrangian moisture diagnostic and North Atlantic oscillation influence. *Journal of Geophysical Research*, *113*, D03107. https://doi.org/10.1029/2007JD008503

Sodemann, H., Aemisegger, F., Pfahl, S., Bitter, M., Corsmeier, U., Feuerle, T., et al. (2017). The stable isotopic composition of water vapour above Corsica during the HyMeX SOP1 campaign: Insight into vertical mixing processes from lower-tropospheric survey flights. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *17*(9), 6125–6151. https://doi.org/10.5194/acp-17-6125-2017

Steen-Larsen, H. C., Johnsen, S. J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., et al. (2013). Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland ice sheet. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(9), 4815–4828. https://doi.org/10.5194/acp-13-4815-2013

Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Hirabayashi, M., Winkler, R., Satow, K., Prié, F., et al. (2014). What controls the isotopic composition of Greenland surface snow? *Climate of the Past*, *10*(1), 377–392. https://doi.org/10.5194/cp-10-377-2014

Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Sjolte, J., Johnsen, S. J., Vinther, B. M., Bréon, F.-M., et al. (2011). Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM shallow firn/ice cores in Northwest Greenland. *Journal of Geophysical Research*, *116*(D6), D06108. https://doi.org/10.1029/2010JD014311

Steen-Larsen, H. C., Risi, C., Werner, M., Yoshimura, K., & Masson-Delmotte, V. (2017). Evaluating the skills of isotope-enabled general circulation models against in situ atmospheric water vapor isotope observations: Evaluating isotope-enabled GCMs. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *122*, 246–263. https://doi.org/10.1002/2016JD025443

Steen-Larsen, H. C., Sveinbjörnsdottir, A. E., Jonsson, T., Ritter, F., Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., et al. (2015). Moisture sources and synoptic to seasonal variability of North Atlantic water vapor isotopic composition: North Atlantic water vapor isotopes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *120*, 5757–5774. https://doi.org/10.1002/2015JD023234

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *96*(12), 2059–2077. https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1

Stern, L. A., & Blisniuk, P. M. (2002). Stable isotope composition of precipitation across the southern Patagonian Andes: Stable isotope composition of precipitation. *Journal of Geophysical Research*, *107*(D23), 4667. https://doi.org/10.1029/2002JD002509

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., & Wotawa, G. (2005). The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*. https://doi.org/10.5194/acp-5-2461-2005

Touzeau, A., Landais, A., Stenni, B., Uemura, R., Fukui, K., Fujita, S., et al. (2016). Acquisition of isotopic composition for surface snow in East Antarctica and the links to climatic parameters. *The Cryosphere*, *17*. https://doi.org/10.5194/tc-10-837-2016

Tremoy, G., Vimeux, F., Cattani, O., Mayaki, S., Souley, I., & Favreau, G. (2011). Measurements of water vapor isotope ratios with wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy technology: New insights and important caveats for deuterium excess measurements in tropical areas in comparison with isotope-ratio mass spectrometry: Measuring tropical water vapor isotope ratios using WS-CRDS. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, *25*(23), 3469–3480. https://doi.org/10.1002/rcm.5252

Uemura, R., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Motoyama, H., & Stenni, B. (2012). Ranges of moisture-source temperature estimated from Antarctic ice cores stable isotope records over glacial–interglacial cycles. *Climate of the Past*, *8*(3), 1109–1125. https://doi.org/10.5194/cp-8-1109-2012

Vázquez, M., Nieto, R., Drumond, A., & Gimeno, L. (2016). Moisture transport into the Arctic: Source-receptor relationships and the roles of atmospheric circulation and evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *121*, 13,493–13,509. https://doi.org/10.1002/2016JD025400

Walsh, J. E., Fetterer, F., Scott stewart, J., & Chapman, W. L. (2017). A database for depicting Arctic Sea ice variations back to 1850. *Geographical Review*, *107*(1), 89–107. https://doi.org/10.1111/j.1931-0846.2016.12195.x

Werner, M., Langebroek, P. M., Carlsen, T., Herold, M., & Lohmann, G. (2011). Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model: Toward high-resolution isotope modeling on a global scale. *Journal of Geophysical Research*, *116*, D15109. https://doi.org/10.1029/2011JD015681

Woods, C., Caballero, R., & Svensson, G. (2013). Large-scale circulation associated with moisture intrusions into the Arctic during winter. *Geophysical Research Letters*, *40*, 4717–4721. https://doi.org/10.1002/grl.50912

Zhang, X., Walsh, J. E., & Zhang, J. (2004). Climatology and interannual variability of Arctic cyclone activity: 1948–2002. *Journal of Climate*, *17*, 19. https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<2300:caivoa>2.0.co;2

4.3 Conclusion

De mai 2014 à septembre 2018, un spectromètre laser Picarro a fourni un enregistrement continu pendant 4,5 ans de la composition isotopique de la vapeur d'eau à Ny-Ålesund (8 m d'altitude), au Svalbard. Il correspond à l'ensemble de données le plus long publié dans les régions polaires. Dans un premier temps nous avons vérifié la représentativité de ce jeu de donnée. Pendant 20 jours, en mai 2015, nous avons mesuré (simultanément à Ny-Ålesund) la composition isotopique de la vapeur au mont Zeppelin (474 m au-dessus du niveau de la mer). La corrélation entre les deux signaux sur cette période est très élevée (R > 0.9 pour l'humidité et le δ^{18}O, R $= 0.8$ pour le $d - excess$). De plus, nous n'avons détecté aucun cycle diurne sur la longue série de 4.5 ans à Ny-Alesund, même durant les saisons d'été. Enfin, la comparaison de mesures simultanées dans la vapeur et dans des échantillons de pluie ou de neige au cours des 4.5 ans montrent une covariance importante (R=0.78 pour le δ^{18}O). Les 3 informations précédentes nous permettent de conclure que notre enregistrement reflète une grande partie de la dynamique régionale du cycle de l'eau atmosphérique, qui est fortement influencée par la variabilité de grande échelle l'hiver. L'influence locale de l'évaporation du fjord est négligeable dans notre signal isotopique.

Pour comprendre le signal isotopique de l'eau au Svalbard, nous avons étudié le signal isotopique de la vapeur d'eau en fonction de l'origine des masses d'air correspondantes. Nous nous sommes concentrés sur les hivers, lorsque la variabilité du signal est la plus importante du fait de l'existence d'évènements synoptiques importants. Ces évènements se caractérisent par des pics élevés de température, d'humidité et de δ^{18}O. Nous avons ensuite classé ces pics en fonction de sa signature isotopique particulière et de l'origine de la masse d'air associée.

Grâce aux rétro-trajectoires calculées sur 5 jours avec une résolution de 3 heures, j'ai déterminé l'origine des masses d'air pendant les 4 hivers de l'enregistrement. Chaque pic d'humidité s'est vu attribuer une origine : Arctique ou Nord Atlantique (au sud du Svalbard). C'est ainsi que nous avons relié les pics d'humidité élevée accompagnés d'une anti-corrélation entre le δ^{18}O et le $d - excess$ dans la vapeur d'eau à un changement rapide des sources de masse d'air de l'Arctique vers l'océan Atlantique Nord en dessous de 60°N. D'autre part, la corrélation entre δ^{18}O et le $d - excess$ peut être associée à un déplacement des sources de masses d'air vers l'Arctique. Ces résultats démontrent que la mesure isotopique de la vapeur d'eau sur le long terme peut être utilisée

pour mieux comprendre l'origine de l'humidité dans l'Arctique.

Enfin, la signature isotopique (corrélation entre δ^{18}O et le $d - excess$) que nous avons associée aux masses d'air provenant du secteur Arctique pendant les pics d'humidité parait valable sur l'ensemble de la série mais nous avons limité nos interprétations aux valeurs d'humidité supérieures à 2000 $ppmv$. En effet, pour cette étude, nous utilisions un SDM pour l'étalonnage isotopique ce qui ne permet pas de calibrer correctement les données en dessous de ce seuil. Pour cette étude, l'utilisation du LHLG développé en section 3.4 aurait été permis d'utiliser toute la série.

Chapitre 5

L'étude du cycle hydrologique en Terre Adélie

Sommaire

5.1 Introduction 92

5.2 Étude préliminaire sur une carotte de névé côtière : ASUMA 96

5.2.1 Reconstitution du signal enregistré grâce aux réanalyses : Carotte composite 98

5.2.2 Température et intermittence des précipitations . . . 99

5.2.3 Phénomènes de post-déposition : la diffusion et l'érosion 102

5.2.4 Conclusion 106

5.3 Séries isotopiques à Dumont D'Urville 108

5.3.1 Aperçu climatologique 108

5.3.2 La composition isotopique de la vapeur d'eau déterminée par la variabilité des vents catabatiques en été à Dumont d'Urville, sur la côte est de l'Antarctique 115

5.3.3 Nouvelle campagne de mesure de la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation à DDU : ADELISE 129

Mesures de composition isotopique dans la vapeur . 129

Le signal isotopique dans la vapeur 136

La composition isotopique des précipitations 139

Le lien entre vapeur et précipitation 141

5.3.4 Comparaison des régimes de vent catabatique en été sur 3 saisons : influence de la glace de mer ? 143

Homogénéisation des données 2017 - 2019 - 2020 . . 144
Comparaison des différents cycles diurnes 145
5.3.5 Rivière atmosphérique : quels impacts les évènements extrêmes peuvent avoir sur les enregistrements dans le névé ? 147
L'année 2019 à DDU 148
Origine des masses d'air 150
Etude de cas : l'influence du signal enregistré par l'AR du 22 juillet 152
Conclusion 153

5.1 Introduction

L'Antarctique est la plus grande réserve d'eau douce du monde, il représente une élévation potentielle de niveau des mers de 58m (The IMBIE team, 2018). Le réchauffement climatique d'origine anthropique provoque une perte de masse importante dans certaines régions côtières (figure 5.1), notamment du fait de la fonte de certaines plate-formes (ice-shelf) qui déstabilise localement la calotte. Cette perte de masse semble en partie compensée par le bilan de masse de surface (BMS) à travers une augmentation de l'accumulation dans certaines régions. Afin de mieux estimer l'évolution du BMS en fonction des différents scénarios de forçage radiatif (Kittel et al., 2020), il est important de comprendre comment il réagit aux variations du climat. C'est l'objectif des reconstructions climatiques : mesurer et comprendre la variabilité climatique.

Les premières données météorologiques disponibles datent des années 50 et plus particulièrement de l'année polaire internationale de 1957-1958, les mesures sont donc très récentes en plus d'être discontinues et disparates. Depuis, les mesures satellites sont venus compléter l'ensemble des mesures *in-situ* et cela permet de fournir une climatologie très récente fiable (i.e. les réanalyses de l'ECMWF : ERA-5, débutent en 1979) (Tetzner et al., 2019). Par contre, lorsqu'il s'agit de construire des chronologies plus lointaines, il faut utiliser des mesures indirectes (proxy) de variables climatiques. C'est en analysant la composition isotopique des carottes de glace en Antarctique que l'on cherche à accéder indirectement à l'histoire des caractéristiques climatiques (i.e. température, accumulation, vent) du site de forage. De plus, parce qu'elle imprime une partie de l'état des paramètres physiques à chaque étape de la vie d'une parcelle d'eau, la composition isotopique devrait pouvoir être utilisée comme

un indice de circulation atmosphérique.

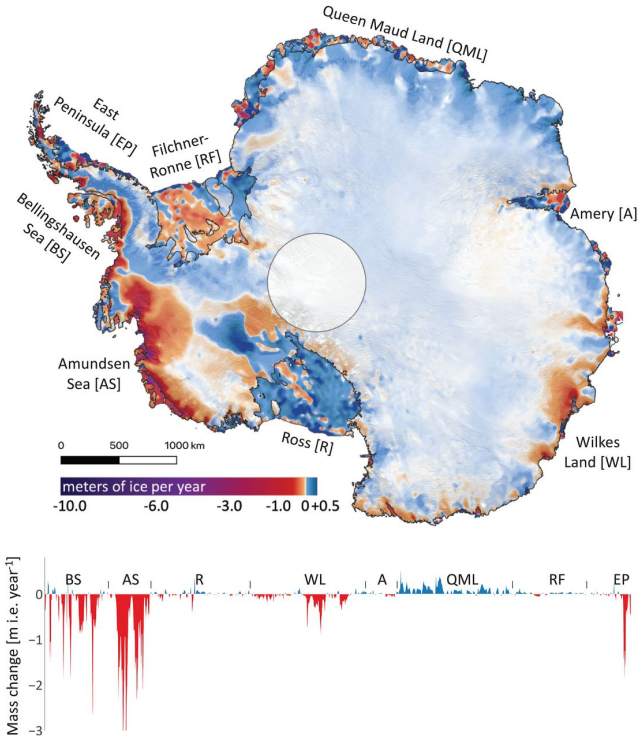


FIGURE 5.1 – Mass loss from Antarctica (2003 to 2019): (Top) mass change for Antarctica. (Bottom) mass change at the grounding line. Highest mass loss rates are in West Antarctica and Wilkes Land, East Antarctica. Map and grounding line mass change have been smoothed with a 35-km median filter for improved visualization. Figure from Smith et al. (2020)

L'Antarctique de l'Est, qui représente 90% de la masse d'eau du continent, est une région clé mais très peu documentée (Stenni et al., 2017). Dans le cadre du projet ASUMA (Improving the Accuracy of the SUrface Mass balance of Antarctica), 26 carottes de névé (tous les 50 km environ entre 0 et 500 km de la côté) ont été forées en Terre Adélie entre 2014 et 2017. L'idée est d'analyser l'évolution temporelle du BMS dans la région, notamment en croisant les analyses de composition isotopique aux données météorologiques ou à l'origine des masses d'air (grâce aux calculs de rétro-trajectoire). La Terre Adélie se caractérise à la fois par un fort taux d'accumulation par rapport au taux d'accumulation moyen (entre 20 et 40 cm de w.e. (water equivalent) contre 3 cm de w.e. à Dôme C, par exemple) et un régime de vent catabatique (Pettré et al., 1993) qui influence fortement le cycle hydrologique dans la région, notamment en faisant sublimer jusqu'à 50% de la précipitation (Grazioli et al., 2017). Au premier ordre, le signal isotopique de la neige de surface est linéairement lié à la température du site (Masson-Delmotte et al., 2008). Mais cet outil a des

limites, la relation avec la température n'est pas constante (elle peut varier en fonction du temps et du site) (Casado et al., 2017). D'ailleurs Goursaud et al. (2017) a montré grâce une carotte de névé forée près de la côte en Terre Adélie, que la température ne permettait pas d'expliquer l'intégralité du signal de δ^{18}O enregistré.

Dans ce chapitre je vais me concentrer sur l'étude du cycle hydrologique atmosphérique en Terre Adélie. L'objectif étant d'identifier l'influence des différents paramètres météorologiques sur la composition isotopique de la vapeur, de la précipitation et du névé. Premièrement, je vais étudier une carotte issue de la campagne ASUMA afin d'estimer les limites de l'interprétation des isotopes de l'eau par la température. Ensuite, je présenterai les premiers résultats de la campagne de mesure de la composition isotopique de la vapeur et des précipitations à DDU (Dumont D'Urville) qui a débuté fin 2018. L'objectif de cette expérience est d'analyser sur le long terme le lien entre composition isotopique de la vapeur et des précipitation et cycle de l'eau atmosphérique dans la région côtière et de permettre une analyse à différentes échelles de temps (i.e. synoptique, saisonnières et inter-annuelle). On discutera notamment de l'influence de la glace de mer sur le signal isotopique mesuré dans la vapeur l'été. Enfin, j'étudierai la possible influence des évènements extrêmes sur les enregistrements isotopiques de carotte de glace, avec le cas d'étude d'une rivière atmosphérique de l'hiver 2019.

La Terre Adélie, terrain d'étude à haute accumulation La Terre Adélie, territoire dans le secteur de l'Océan Indien revendiqué par la France (figure 5.2), est connue pour son climat particulièrement inhospitalier tel que rapporté depuis les premiers explorateurs. Cette réputation est pour beaucoup due au régime de vent catabatique qui, du fait d'une topographie en forme d'entonnoir où les flux se concentrent, y est plus intense qu'ailleurs (Barral et al., 2014). Ces vents sont liés à deux effets qui s'additionnent : 1) l'inversion de température et 2) la présence d'une pente. En effet, l'inversion de température en Antarctique (due à un refroidissement radiatif de l'air proche de la surface par le manteau neigeux) impose à l'air froid et dense de rester au sol et, du fait du relief liant le plateau à la côte, l'air froid va couler le long de la pente. Le flux catabatique observé sur la côte de la Terre Adélie est généré à 1000 km en amont, de sorte qu'en atteignant la côte, la couche catabatique est épaisse (jusqu'à 300m) (Barral et al., 2014). Les masses d'air sont alors accélérées par la gravité : on assiste à des rafales importantes de vent catabatique. Ce régime spécifique de

vent influence directement la météo des côtes. Il apporte de l'air froid et sec venu du plateau pratiquement toute l'année. L'été, le soleil vient partiellement casser ce phénomène étant donné qu'il chauffe la surface lorsque l'angle zénithal est suffisamment grand. On observe alors un cycle diurne imposé par la position du soleil. Il a été montré que cette couche de vent catabatique est un paramètre important du cycle hydrologique atmosphérique : L'air froid et sec se retrouve sous-saturé en humidité et il peut faire sublimer jusqu'à 50% des précipitations avant qu'elles n'atteignent la surface (Grazioli et al., 2017). Le même phénomène peut conduire la neige de surface à sublimer (Agosta et al., 2019) et effacer de fait une partie du signal enregistré dans les précipitations. Ces épisodes de vent intense déplacent également la neige de surface (la neige soufflée) et peuvent éroder le manteau neigeux (Amory et al., 2015). La seule station scientifique dans la région est Dumont D'Urville (66°39'S, 140°00'E), située sur l'île des Pétrels, à 5 km du continent. Cette station est un point stratégique pour l'organisation du ravitaillement annuel de la station franco-italienne Concordia (pour plus d'information voir le site de l'IPEV). Le trajet raccordant les deux bases est emprunté plusieurs fois durant l'été austral par le raid de ravitaillement mais des raids scientifiques ont également lieu. Depuis de nombreuses années, des balises et des stations météo servent à documenter la région ((Pettré et al., 1993; Favier et al., 2013; Agosta et al., 2012), AWS https ://amrc.ssec.wisc.edu/). Mais les travaux permettant des reconstructions climatiques à plus grandes échelles (spatiale et temporelle) sont peu nombreux (Goursaud et al., 2017, 2019; Ciais et al., 1995). Alors que l'on s'intéresse à la variabilité climatique en Terre Adélie afin de mieux comprendre, entre autres, l'évolution récente du bilan de masse de surface dans cette région d'Antarctique, il est crucial de pouvoir mieux documenter les évolutions depuis l'ère industrielle grâce à des enregistrements climatiques tel que les carottes de glace et de névé.

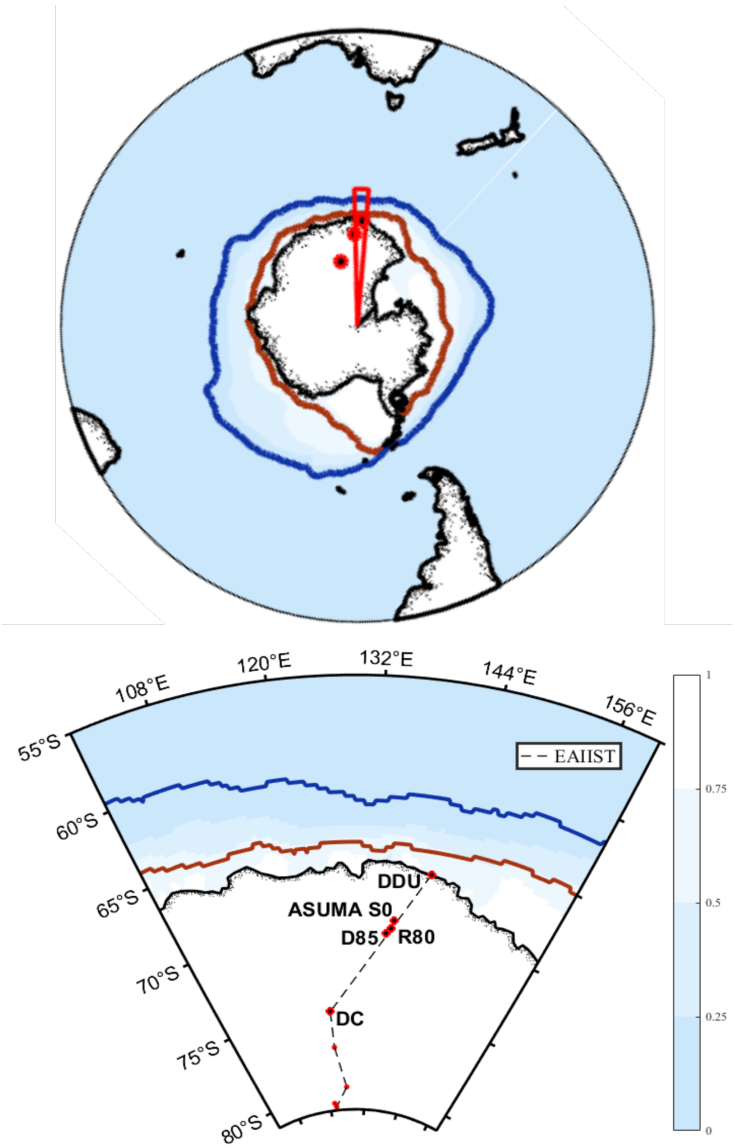


FIGURE 5.2 – a) Map of Antarctica: Adélie Land is the area in the red outline; the mean annual sea-ice concentration (over the 1979-2019 period) is shaded from white to light blue (see colorbar); mean March and October sea-ice extent (dark red and dark blue respectively) are computed as area with a minimum fraction of 0.15 fraction of sea-ice per grid point. b) Zoom on the points of interest of this study.

5.2 Étude préliminaire sur une carotte de névé côtière : ASUMA

ASUMA-2016-7 Nous avons étudié la carotte ASUMA-2016-7 forée à 423km de la côté à Stop 0 (69°38'9.12"S,135°16'46.44"E, voir figure 5.2) à 2460m d'altitude (Timmermann et al., 2010). Cette carotte fait 44 m de long. Les mesures

de la radioactivité par comptage α/β (non publiées, réalisées à l'IGE : Institut de Géophysique du Globe, Grenoble) permettent d'estimer l'accumulation moyenne à 22 ± 7 centimètre d'équivalence eau liquide par an ($w.e.yr^{-1}$). Cette valeur est cohérente avec les données de la balise R80 (70°5'60"S,135°E), située à 30 km environ, où l'accumulation est estimée à 24 ± 4 cm of $w.e.yr^{-1}$ (Pettre, 1986). La carotte couvre donc une période d'environ 114 ans à partir de la date de forage (11/12/2016). L'analyse de la composition isotopique a été effectuée par Frédéric Prié au LSCE sur un analyseur Picarro L2130-i couplé à un passeur et vaporiseur (figure 5.3). Nous avons choisi une découpe tous les 4 cm. Cela suppose, en moyenne, une résolution sub-annuelle de 10 échantillons par an, permettant d'observer les variations saisonnières.

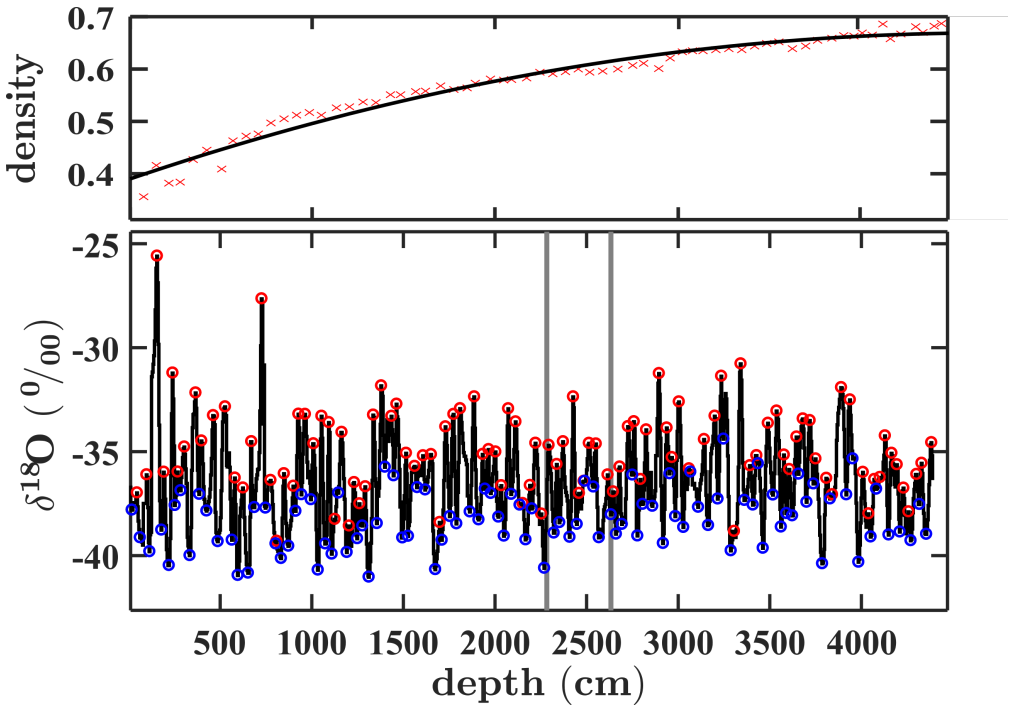


FIGURE 5.3 – Top: density profile as a function of depth (cm). Bottom: Isotopic composition (δ^{18}O) of ASUMA-2016-7 ice-core as a function of depth. Red (blue) dots correspond to 104 (99) local maxima (minima) identified and associated with summer (winter) season. Grey bars indicate the "bomb peaks" identified by radioactivity measurements (Alpha/Beta ratio countings). First one indicates 1965 and the second one 1955. Measurements of isotopic composition have been performed on a 4 cm resolution.

J'ai cherché à identifier les étés et les hivers afin de distinguer les différentes années enregistrées. Sur la figure 5.3, les cercles rouges (bleus) correspondent aux maximums (minimums) locaux (avec un critère de 6 échantillons minimum entre chaque pic). Les valeurs hautes de δ^{18}O devraient correspondre aux mois

chauds (a priori les étés) or ici, on dénombre seulement 104 maximums pour une période enregistrée estimée à 114 ans (et 99 minimums, a priori les hivers). De plus, certains de ces maximums locaux ont des valeurs très faibles (<-38 ‰) comparées à la valeur moyenne de l'enregistrement (-36.5 ± 2.1 ‰), il est donc peu réaliste de les assimiler à des étés. Finalement, certaines années semblent avoir été "effacées" de l'enregistrement ou ne sont plus identifiables.

5.2.1 Reconstitution du signal enregistré grâce aux ré-analyses : Carotte composite

Le modèle de ré-analyses ERA-5 (résolution spatiale de 0.25°x0.25°, soit 9.7km x 27.8km à Stop 0), permet d'obtenir une estimation de la température sur le lieu du forage (69.5°S, 135.25°E dans ERA-5) depuis 1979. Il existe quelques données de température dans la région à D85 (70°25'48"S,135°9'0"E, AWS network). En comparant les deux jeux de données, je constate qu'ils sont très bien corrélés (R=0.9) et qu'ils sont liés par une pente de 1.06 (biais chaud de 6 % en moyenne pour les sorties de réanalyses). Dans la suite j'utilise les sorties de la ré-analyse ERA-5 comme données météorologiques au site de forage (voir figure 5.4 et 5.9).

En prenant l'été (DJF) et l'hiver (JJA) comme références, on observe que la variabilité inter-annuelle de température est faible (relativement à l'amplitude intra-saisonnière) : la température moyenne estivale est de -26.0 ± 1.4 $°C$, elle est de -44.2 ± 2.3$°C$ l'hiver. La variabilité du signal de δ^{18}O est plus importante, puisque la valeur moyenne des maximums est de -34.8 ± 2.2 ‰ alors que celle des minimums est de -38.3 ± 1.4 ‰. En première approximation, si nous considérons la relation entre température et δ^{18}O comme linéaire avec un pente comprise entre 0.3 et 0.8 ‰/$°C^{-1}$ (Goursaud et al., 2018), l'amplitude moyenne des des cycles saisonniers de température ne suffit pas à expliquer l'amplitude moyenne du signal isotopique enregistré dans la carotte (plus faible). Les cycles saisonniers de températures semblent correspondre en grande partie aux maximums et minimums locaux de δ^{18}O (figure 5.4), mais ne permettent pas d'expliquer la variabilité inter-annuelle (plus importante). Si le signal de température est enregistré par les isotopes de l'eau lors de l'accumulation successive de la neige issue de précipitations, événement après événement, il est nécessaire de connaître la température lors des événements de précipitations et la quantité de précipitations associée à chaque événement pour reconstruire un signal isotopique lié uniquement à la température et à l'in-

termittence des précipitations dans la carotte de glace. Il a en effet été montré que l'intermittence des événements de précipitation peut expliquer une partie de la variabilité isotopique inter-annuelle hivernale en Antarctique (Servettaz et al., 2020).

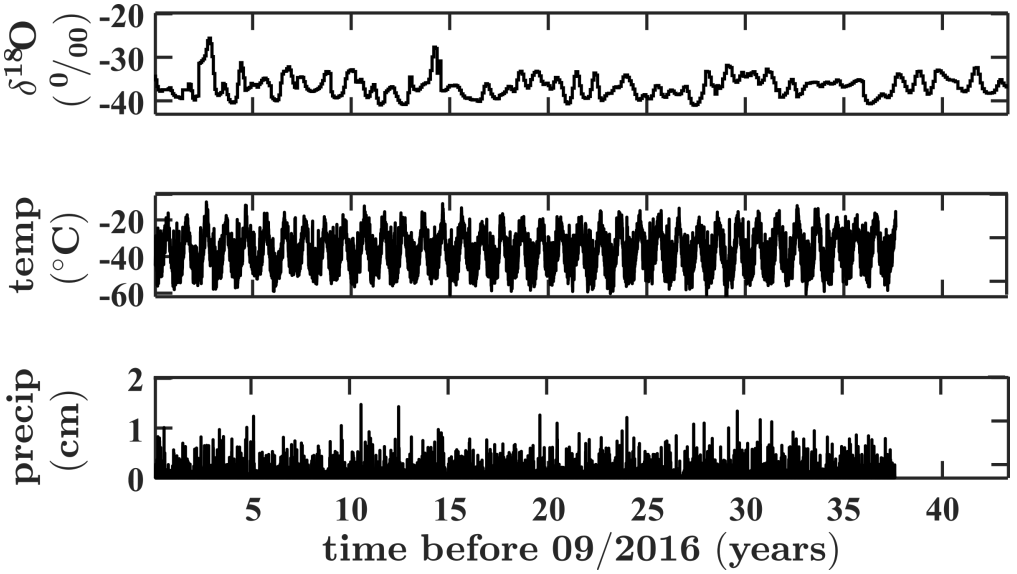


FIGURE 5.4 – From top to bottom: δ^{18}O record of the first 2000 *cm* ASUMA ice core, temperature and precipitation at ASUMA stop-0 location. Age of ASUMA ice core has been roughly estimated from the mean accumulation rate. Temperature and precipitation are monthly means data obtained from ERA-5 reanalyses at the corresponding grid point.

5.2.2 Température et intermittence des précipitations

L'objectif ici est d'estimer, grâce à un modèle simple, le signal isotopique qui est attendu dans une carotte de glace en tenant compte des variations de température et de l'intermittence des précipitations du site. Nous comparerons le résultat aux données isotopiques mesurées sur cette carotte d'ASUMA. Pour simplifier le travail par rapport aux variations de densité de la carotte et je présente mes résultats sur une échelle de profondeur exprimée en "mètre équivalent eau" (*w.e.*). Ceci permettra d'intégrer directement les données d'accumulation données par ERA-5. La première chose à faire est de convertir l'échelle de profondeur de la carotte ASUMA en échelle d'eau liquide[1]. Deuxièmement, j'ai

1. Le profil de densité $d(z)$ a été mesuré sur le lieu de forage en pesant chaque morceau de la carotte forée (voir figure 5.3). Il est typique de la région du plateau Antarctique avec des valeurs allant de 0.35 à 0.7 entre 0 et 45 m de profondeur (Herron and Langway, 1980; Hori et al., 1999) mais également très proche de ce que l'on observe à NEEM (Bréant et al., 2017). En estimant la fonction polynomiale qui décrit $d(z)$, il suffit d'intégrer cette expression par rapport à dz pour obtenir la quantité d'eau équivalente dans la carotte entre 0 et z.

remis à échelle la quantité de précipitation totale de la ré-analyse, afin que la somme des précipitations sur un an corresponde au taux d'accumulation mesuré sur le site. Je peux désormais constituer une colonne d'eau artificielle en sommant les quantités de précipitation, à chaque évènement de précipitation correspond une température. Il faut désormais regrouper les strates de la colonne par paquet équivalent aux $4cm$ de glace de la découpe de la carotte ASUMA-2016-7 en prenant en compte le profil de densité. Pour chaque paquet, j'ai calculé la température comme une moyenne pondérée par la précipitation. Le résultat est présenté sur la figure 5.5.

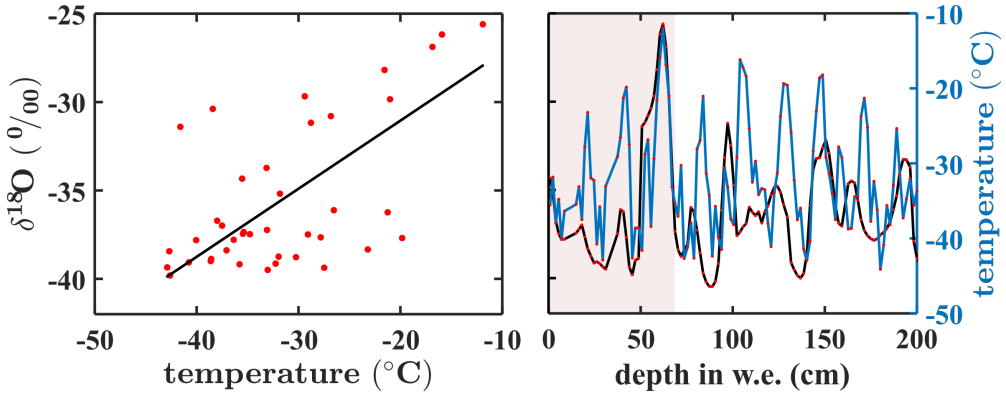


FIGURE 5.5 – Left panel: Red dots are ERA-5 temperature from the 'temperature core' (see text) vs ASUMA firn-core isotopic composition. Black line is the estimated linear $temperature - \delta^{18}$O relationship. Data used for the regression on the left panel are from the pale pink area in the right panel. Right panel: In black, isotopic composition from ASUMA firn core. In blue, temperature from the 'temperature core' calculated as the precipitation weighted average temperature from ERA-5, at the ASUMA firn-core resolution.

J'utilise cette "carotte de température" en parallèle à la vraie carotte ASUMA avec son profil de δ^{18}O pour calculer la relation temperature-δ^{18}O ($‰.°C^{-1}$) propre au site de forage. On remarque que les 3 premiers maximums locaux de températures sont bien alignés avec les maximum de δ^{18}O. Étant donnée que l'impact des phénomènes de diffusion doit être minime sur la couche de surface, je fais l'hypothèse que la chronologie est bonne sur les 70 premiers centimètres et j'en déduis la relation linéaire (R=0.6) présentée sur la figure 5.5 et d'équation 5.1. La pente de 0.38 est plus faible que celle déterminée grâce aux mesures dans les précipitations à Dome C, le site le plus proche (0.49 $‰.°C^{-1}$, (Stenni et al., 2016)), ou sur l'ensemble de l'Antarctique (Goursaud et al., 2018).

$$\delta^{18}\mathrm{O} = 0.38(\pm 0.03) * T - 23.4(\pm 1.0) \tag{5.1}$$

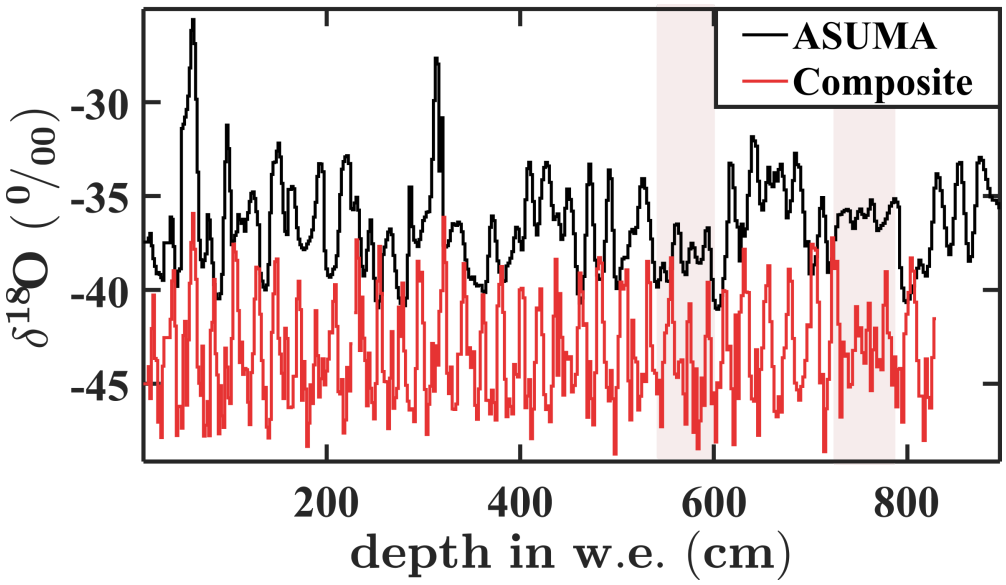


FIGURE 5.6 – In black, isotopic composition of ASUMA ice core as a function of depth. In red, composite ice core built from the estimated $temperature - \delta^{18}\mathrm{O}$ relationship and ERA-5 reanalyses temperature data (see text). The composite $\delta^{18}\mathrm{O}$ has been shifted by -8 ‰ to improve readibility. Pale pink areas corresponds to particular structure (n°1 and 2, from left to right) described in the text.

Grâce à l'équation 5.1, on peut transformer le signal de température en enregistrement isotopique et fabriquer la carotte composite présentée figure 5.6 (on ne présente que la période couverte par les deux carottes, soit jusqu'en 1979 et 830 $cm\,w.e.$). Le signal saisonnier est bien préservé malgré l'intermittence des précipitations. Tous les étés (et en conséquence, les hivers) sont identifiables sur la carotte composite. Malgré cela, au delà des 70 premiers centimètres où la chronologie semble correspondre entre carotte ASUMA et carotte composite, la correspondance est moins évidente. Les pics d'été (plus facilement identifiables que les minimums d'hiver) ne sont plus alignés, certains semblent même déphasés. Les variabilités (estimées comme les déviations standards à la moyenne) sont équivalentes sur les deux carottes, sur la même période. Enfin, on compare l'amplitude moyenne des 2 signaux afin de quantifier une partie des différences. L'amplitude moyenne carotte ASUMA (de la section 0-830 $cm\,w.e.$) est 2 fois moins importante (3.8 ± 2.5 ‰ contre 7.8 ± 2.3 ‰ sur la carotte composite), voir figure 5.8. Nous pouvons identifier, dans la carotte ASUMA (voir figure 5.6), des structures particulières (sur des périodes d'en-

viron 2.5 ans) où la variabilité est nettement inférieure (voir tableau 5.1) à la variabilité moyenne et où les cycles annuels semblent disparaître. Un mécanisme supplémentaire semble nécessaire pour comprendre ce qui est à l'origine de l'atténuation du signal sur certaines zones.

5.2.3 Phénomènes de post-déposition : la diffusion et l'érosion

Une fois la neige tombée sur la calotte, plusieurs phénomènes peuvent contribuer à modifier le signal isotopique, on parle de phénomènes de post-déposition. Cela peut inclure, l'ablation (par érosion ou par sublimation) de la neige de surface, ou la diffusion. La vapeur contenue dans les pores du manteau neigeux circule et échange des isotopes en permanence avec la surface en contact. Ce phénomène de diffusion lisse le signal et supprime progressivement les hautes fréquences. Les cycles annuels peuvent donc disparaître. La diffusion dépend de la géométrie du manteau neigeux. La circulation de la vapeur dépend de la tortuosité, de la porosité et de la densité. Johnsen et al. (2000) a proposé un modèle qui prend en compte tous ces paramètres. Ces derniers influencent directement la longueur de diffusion σ [2]. Dans la suite, j'ai utilisé le travail de Casado et al. (2020) et Münch and Laepple (2018) pour calculer la longueur de diffusion du site en fonction des données moyennes de température, pression et d'accumulation à stop 0. Ensuite, j'ai estimé l'effet de la diffusion sur ma carotte synthétique en calculant l'atténuation Γ_s de l'amplitude Γ_0 de chaque cycle annuel selon la formulation de Gkinis et al. (2014), voir équation 5.2. On notera que le calcul proposé ici ne redistribue pas la perte par atténuation sur l'ensemble du signal (ce qui aurait pour effet d'élargir les pics et donc de lisser un peu plus le signal). Dans l'ensemble, le modèle de diffusion permet de mieux expliquer les variations d'amplitude du signal isotopique enregistré dans la carotte de névé de stop 0 mais des différences majeures subsistent : la variabilité de l'amplitude des cycles isotopique annuels reste plus forte sur la carotte ASUMA.

$$\Gamma_s = \Gamma_0 . \exp^{-\frac{1}{2}(k^2.\sigma^2)} \tag{5.2}$$

où $k = \frac{2\pi}{\Delta}$ et Δ est la résolution de l'analyse (ici $\Delta \cong 0.63$ pour environ 10 mesures par an).

La figure 5.7 présente l'effet de la diffusion sur le signal synthétique. La valeur

2. La longueur de diffusion σ est définie par Johnsen et al. (2000) tel que : $\frac{d\sigma^2}{dt} - 2.\epsilon_z(t).\sigma^2 = 2.\Omega(t)$ avec t l'âge, ϵ_z le taux de contrainte verticale et ω la diffusivité.

moyenne et la variabilité de la composition isotopique ont diminué légèrement (-0.4 ‰ et 0.3 ‰) ce qui diminue l'écart avec les valeurs de la carotte ASUMA (voir tableau 5.1). De même, l'amplitude moyenne des cycles inter-annuels a diminuée (6.8 ± 2.1 ‰), mais reste bien supérieure au signal inter-annuel de la carotte ASUMA (figure 5.8).

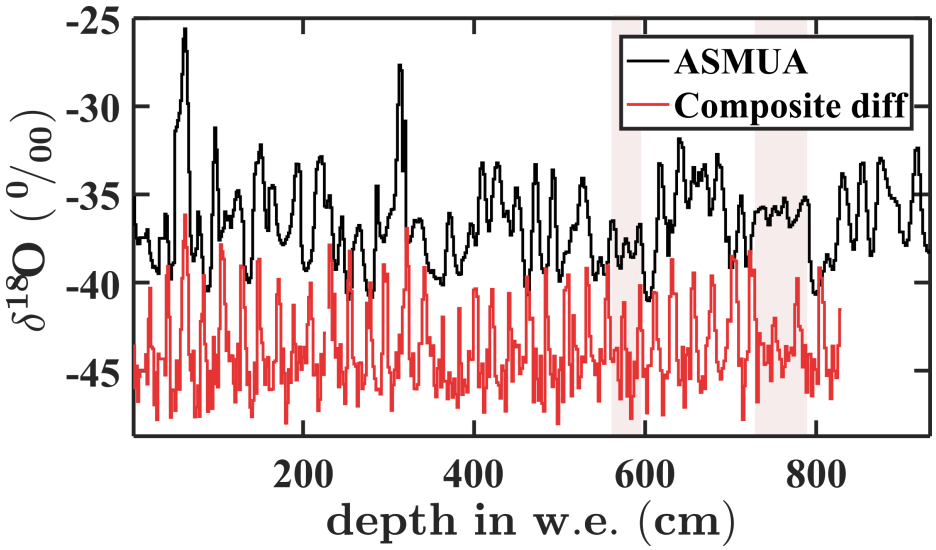


FIGURE 5.7 – In black, isotopic composition of ASUMA ice-core as a function of depth. In red, composite ice-core made from estimated $temperature - \delta^{18}$O relation and ERA-5 reanalyses data after diffusion (see text). -8 ‰ has been added to composite values in order to improve readibility. Pale pink areas corresponds to particular structure (n°1 and 2, from left to right) described in the text.

Cette différence globale peut s'expliquer par la présence des structures particulières dans la carotte ASUMA identifiées plus haut. Après diffusion, la structure n°2 (voir figure 5.7) apparaît clairement sur la carotte composite où l'atténuation des hautes valeurs est visible. Cela s'observe également en regardant l'amplitude des cycles annuels qui a diminué (voir figure 5.8). Au contraire, la structure n°1 est peu identifiable sur la carotte composite après diffusion. Le tableau 5.1 rassemble les valeurs des différentes variables sur ces différentes périodes qui confirment les observations.

Grâce aux ré-analyses, on constate que les températures estimées pour les périodes couvertes par les structures 1 et 2 sont similaires (-36.6 $°C$ en moyenne) et inférieures à la moyenne globale. Les valeurs isotopiques associées à ces structures sont très proches de la valeurs moyenne dans la carotte composite ($\Delta\delta^{18}$O = 0.2 ‰, alors que la différence est bien plus importante sur la carotte ASUMA ($\Delta\delta^{18}$O = 1.5 et 0.7 ‰ respectivement pour les structures 1 et 2).

Ces structures correspondent à des biais froid (structure n°1) et chaud (structure n°2) que l'intermittence des précipitations et la diffusion ne suffisent pas à expliquer.

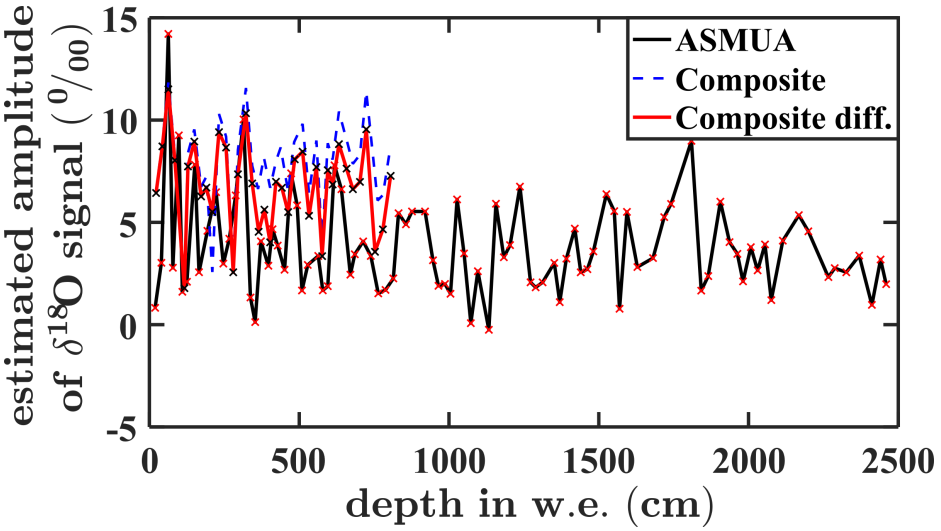


FIGURE 5.8 – Estimated amplitude of δ^{18}O inter-annual cycles from ASUMA firn-core (black), composite firn-core (dashed blue) and composite firn-core after diffusion (red). Pale pink areas corresponds to particular structure (n°1 and 2, from left to right) described in the text.

L'ablation d'une partie du signal par érosion de la neige de surface ou déposition de neige soufflée est une piste qui permettrait d'expliquer la grande variabilité d'un cycle annuel à l'autre. En effet, un flux d'air sec et froid, en plus de déplacer des quantités importantes de neige, peut modifier le signal isotopique en sublimant une partie de la neige de surface. Afin d'explorer cette piste, j'ai reporté dans le tableau 5.1 les conditions moyennes de vent associées aux périodes où de faibles amplitudes de cycle annuel sont enregistrées. Ces valeurs ne semblent pas, à cette résolution, correspondre à des régimes de vents particuliers. Il serait intéressant d'étudier la répartition du vent en fonction des saisons et des évènements de précipitations afin d'observer un lien éventuel.

Également, (Denux, 1996) montre que la quantité de strates denses (associé à des croûtes de glaces par exemple) est à prendre en compte dans le profil de densité utilisé dans le modèle de diffusion. La présence des ces "aspérités" dans le profil peut créer des gains d'amplitude jusqu'à 50% plus important sur certains pics dans la carotte synthétique et permet d'obtenir des résultats plus réalistes, car avec une variabilité mieux simulée. Le profil de densité dont nous disposons (68 mesures pour 44 mètres de carotte) est continu. Il ne semble pas présenter de pics particuliers, la relation d'ajustement présentée figure 5.3

	Full period	2016-1979	Highlight #1	Highlight #2
ASUMA (‰)	-36.5 ± 2.1	-36.7 ± 2.5	-38.2 ± 1.0	-36.0 ± 0.5
Compo. (‰)		-35.4 ± 2.7	-35.9 ± 2.6	-35.0 ± 1.9
Compo. + diff. (‰)		-35.8 ± 2.4	-36.0 ± 2.2	-35.6 ± 1.7
Temp. ($°C$)		-37.5 ± 9.6	-36.7 ± 9.5	-36.5 ± 9.9
Av. Precip. ($cm\,of\,w.e./yr^{-1}$)		22	20	24
Wind sp. ($m.s^{-1}$)		7.2 ± 2.5	7.4 ± 2.5	7.2 ± 2.6
Wind dir. (°)		156 ± 35	153 ± 31	154 ± 41

TABLE 5.1 – Top: Average isotopic composition (δ^{18}O) of ASUMA firn-core, composite firn-core (compo.) and composite firn-core after diffusion (Compo. + diff.) for different periods. Highlight n°1 and n°2 corresponds to highlighted area (in pale pink) on figure 5.6, 5.7, 5.8 and 5.9. Bottom: averaged meteorological parameters (Temperature, Wind speed and Wind direction) associated to the time periods. Precipitation is calculated as the annual averaged precipitation rate for those periods.

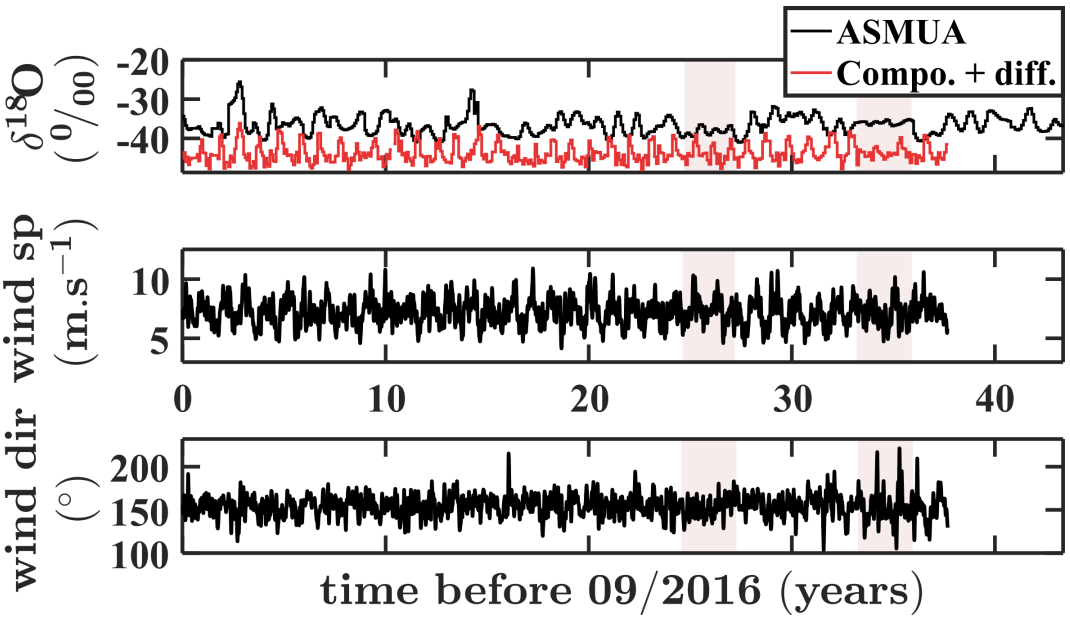


FIGURE 5.9 – First panel: In black, isotopic composition of ASUMA ice-core as a function of estimated chronology. In red, composite ice-core made from estimated $temperature - \delta^{18}$O relation and ERA-5 reanalyses data after diffusion (see text). -8 ‰ has been added to composite values in order to improve readibility. Second and third panels: Wind speed and direction calculated with a 1-month window moving average. Pale pink areas correspond to particular structures (n°1 and 2, from left to right) described in the text.

est très proche des mesures. Cette explication ne semble donc pas pouvoir s'appliquer à notre cas et il reste une forte disparité entre le profil isotopique mesuré et le profil isotopique modélisé.

5.2.4 Conclusion

Afin de comprendre le signal isotopique enregistré dans la carotte ASUMA-2016-7 située en Terre Adélie, j'ai comparé les mesures à une reconstitution des variations de δ^{18}O à partir du signal climatique disponible dans les réanalyses. J'ai pris en compte les principaux phénomènes qui peuvent moduler le signal de température : l'intermittence des précipitations et la diffusion dans le manteau neigeux et la glace. Le comparatif donne un résultat intéressant, tel que la représentation partielle de la structure n°2 (période correspondant à 3 ans avec un δ^{18}O supérieur à la moyenne et une variabilité très faible par rapport au signal complet) dans la carotte composite après diffusion. Mais une partie du signal reste inexpliqué, la structure n°1 (période correspondant à 2.5 ans avec un δ^{18}O inférieur à la moyenne et une variabilité faible par rapport au signal complet) par exemple.

Pour aller plus loin dans la compréhension du signal δ^{18}O de la carotte ASUMA, il faut peut-être remettre en question certaines hypothèses de travail de ce chapitre. Une des hypothèses a été que la relation linéaire de température-δ^{18}O déterminée est constante dans le temps, or l'approximation linéaire n'est que partiellement satisfaisante (R=0.6). De plus, il ne faut pas négliger la composante de bruit stratigraphique (liée au vent et au relief de surface) qui n'est pas prise en compte ici mais qui pourrait être compensé en mesurant et moyennant le signal des deux autres carottes forées à Stop 0 (Casado et al., 2018; Münch et al., 2016).

Au final, mon étude a montré qu'il y a deux facteurs principaux qui peuvent expliquer les différences entre la carotte composite et la carotte ASUMA-2016-7 : (1) l'incertitude sur la relation température-δ^{18}O et (2) les phénomènes de post-déposition. Concernant le premier point, il serait intéressant d'étudier les signatures isotopiques de différents types d'événements de précipitation et plus généralement d'affiner la connaissance du cycle hydrologique atmosphérique de la région. La source d'humidité qui dépend en partie de la circulation atmosphérique ou de l'étendue de glace de mer peut par exemple influencer la composition isotopique. Ensuite, pour étudier l'influence des phénomènes post-déposition non pris en compte ici, tels que l'ablation de couches par érosion, la sublimation ou le mélange dû au vent, il serait intéressant d'utiliser des modèles détaillés de manteaux neigeux, tel que CROCUS-iso, qui permettent, par exemple, d'ajouter le vent comme composante au signal à différentes résolutions temporelles (Touzeau et al., 2018), mais également de mieux assimiler

la diffusion des isotopes dans le manteau neigeux à très fine échelle (couche à couche).

5.3 Séries isotopiques à Dumont D'Urville

5.3.1 Aperçu climatologique

L'objectif est maintenant de mieux caractériser et décrire le cycle hydrologique atmosphérique en Terre Adélie. La seule station scientifique dans cette région est Dumont D'Urville. Cette station offre une série de mesures de variables météorologiques depuis janvier 1956. Pour étudier les caractéristiques du site et l'évolution récente des paramètres climatiques et météorologiques j'utilise deux types de données : 1) les données de température à 2 mètres au dessus du sol (voir figure 5.10), pression atmosphérique et humidité relative issues de la station de mesure de Météo France dont la création coïncide avec celle de la station (janvier 1956) et 2) les produits (précipitation totale (figure 5.11) et couverture de glace de mer (figure 5.12)) de ERA-5, le dernier modèle de ré-analyses atmosphériques de l'ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts), produits disponibles à partir de 1979, début de l'ère des satellites météorologiques. Les précipitations sont issues du point de grille (0.25°x0.25°) du modèle où se situe Dumont D'Urville (localisé sur le continent) et la glace de mer du point de grille au Nord de ce dernier.

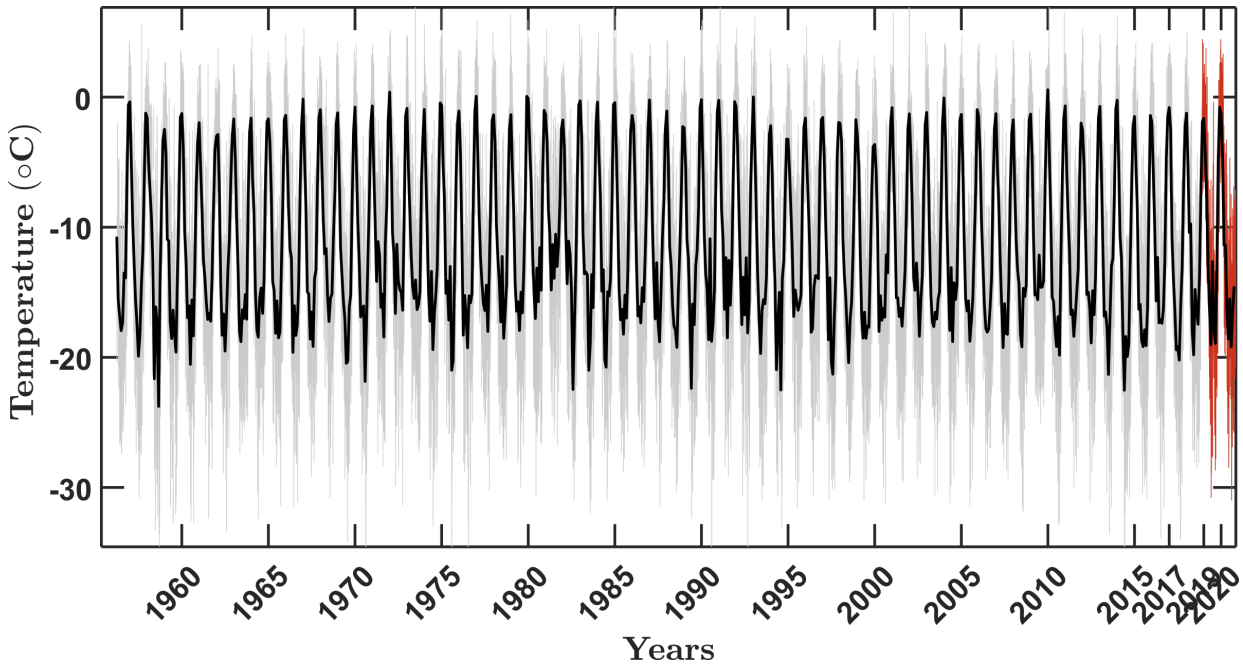


FIGURE 5.10 – Temperature record at Dumont D'Urville station from the Meteo France weather station. Monthly means are plotted in black and daily means in grey (we display in orange the data corresponding to our observation period, i.e. from January 1,2019).

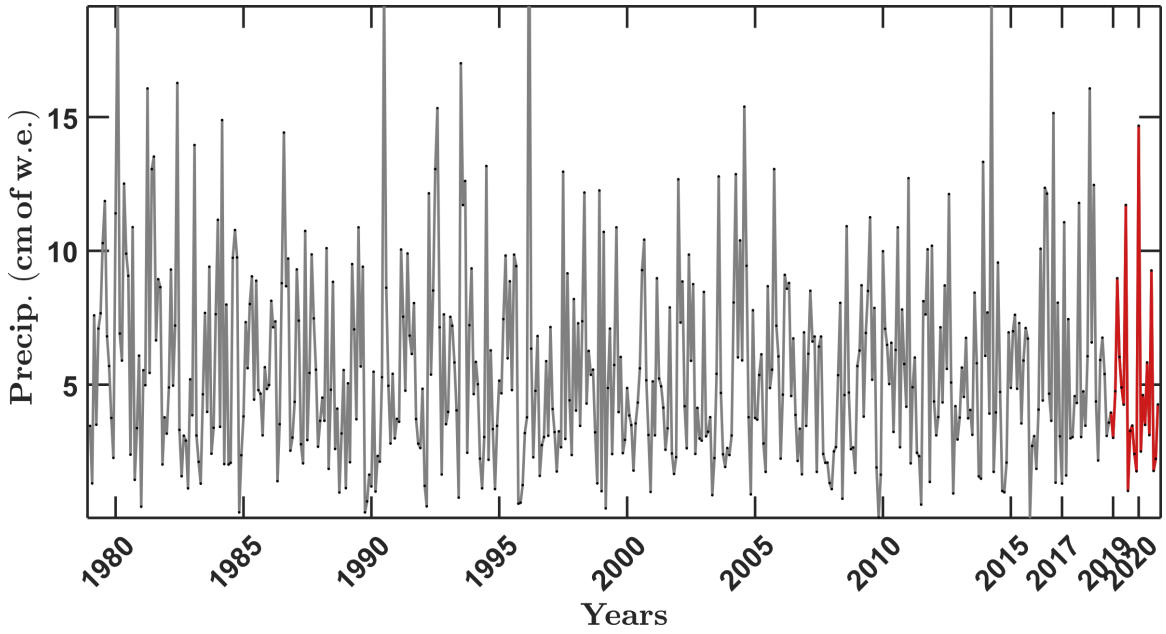


FIGURE 5.11 – Precipitation data at Dumont D'Urville station grid point, taken from ERA-5 reanalyses. Monthly means are plotted in grey (we display in orange the data over our observation period, i.e. from January 1, 2019).

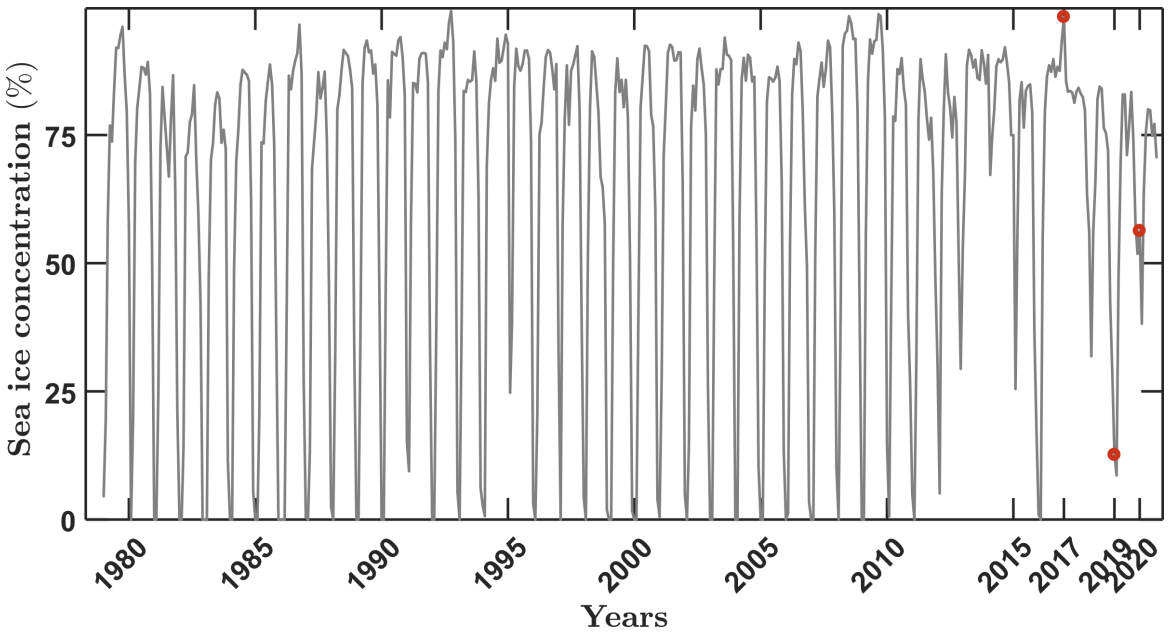


FIGURE 5.12 – Sea Ice concentration at the closest grid point to Dumont D'Urville, on the Austral ocean, from ERA-5 reanalyses. Data are plotted at a monthly resolution. Red points are values from January 2016, 2019 and 2020.

L'humidité présentée sur la figure 5.13 est calculée à partir de la température, de l'humidité relative et de la pression atmosphérique grâce aux formules suivantes :

$$w = RH * \frac{w_s}{100} \tag{5.3}$$

$$w_s = \frac{e_s}{P - e_s} \tag{5.4}$$

$$e_s = 6.1078 * \exp^{17.269388 * \frac{T-273.16}{T-35.86}} \tag{5.5}$$

où w est le rapport de mélange ($ppmv$) appelé humidité absolue ou plus simplement humidité dans ce manuscrit, RH l'humidité relative (%), w_s le rapport de mélange à saturation ($ppmv$), T la température (K) et e_s la pression de vapeur saturante (hPa) calculée grâce à l'approximation de Magnus-Tetens (Tremoy et al., 2011).

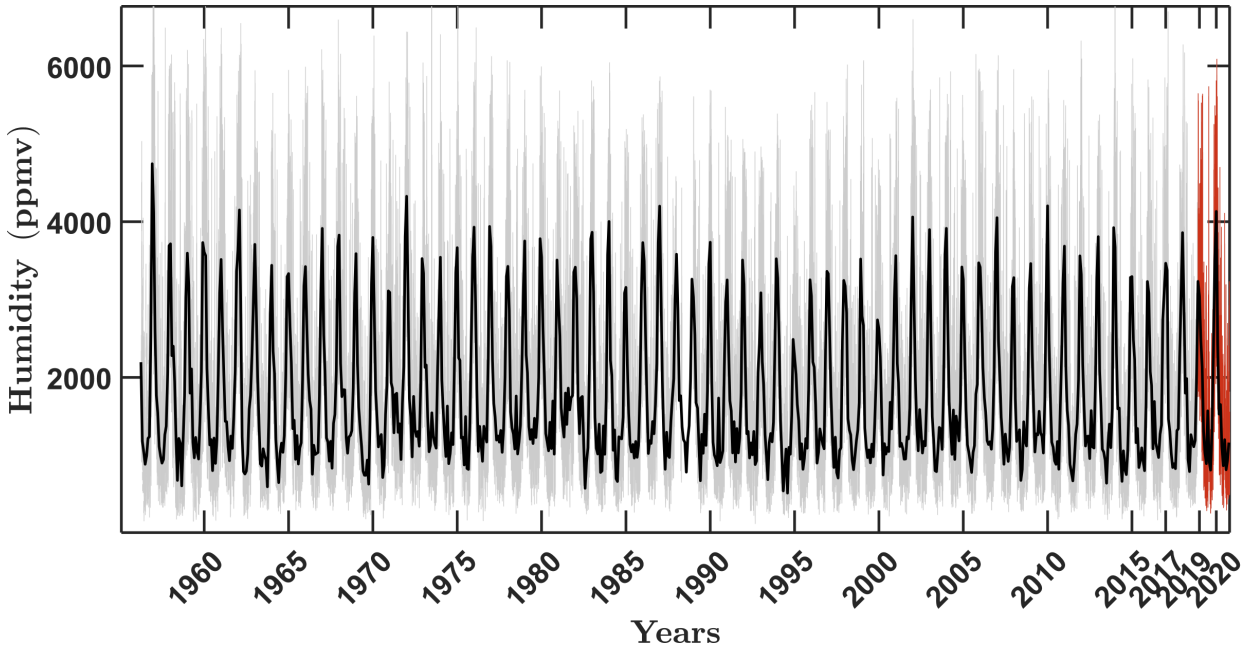


FIGURE 5.13 – Humidity record at Dumont D'Urville station estimated from temperature, relative humidity and dew point pressure (using Magnus-Tetens approximation). Temperature, relative humidity and surface pressure records come from the Meteo France weather station. Monthly means are plotted in black and daily means in grey (we display in orange the data over our observation period, i.e. from January 1, 2019).

Dans le tableau 5.2, j'ai reporté les moyennes et les écart-types des différents paramètres présentés. Dumont D'Urville est une station avec une température moyenne relativement douce (-11.2 °C) ce qui est logique du fait de sa position

côtière (Comiso, 2000). Également, Dumont D'Urville est connu pour ses forts épisodes de vent catabatique (Pettré et al., 1993) et c'est bien ce que l'on observe sur la figure 5.14, avec une moyenne de direction du vent de 135°N et une vitesse de 9.2 $m.s^{-1}$. Concernant la glace de mer (figure 5.12), on notera une variabilité importante en été (le minimum annuel d'étendue de glace de mer) : il y a des années avec débâcle totale (plus de glace autour de l'île des Pétrels) et des années sans débâcle, alors que la variabilité en hiver est insignifiante statistiquement, ce qui est cohérent avec les études précédentes (Parkinson and Cavalieri, 2012). La glace de mer se reforme tous les hivers et s'étend généralement jusqu'à 300km de la côte (Massom and Stammerjohn, 2010). La proximité de la station avec un rail de dépression (Bromwich et al., 2011) occasionne une fréquence importante de précipitation. La quantité est supérieure l'hiver en moyenne et la variabilité associée également (voir tableau 5.2). De plus, j'ai regardé la distribution des évènements extrêmes (définis comme les jours où la précipitation est supérieure au 95ème percentile de la distribution, soit 1.3 cm of $w.e.$). Sur les histogrammes de la Figure 5.15 on constate que ces évènements ont lieu tous les ans sur la période 1980-2020, 22% de ces événements extrêmes ont lieu en Février et Juillet (il y a eu 731 évènements sur la période 1980-2020). Pour conclure, on notera qu'aucun des paramètres du tableau 5.2 ne présente d'évolution particulière depuis le début des observations : les tendances, calculées comme les pentes des approximations linéaires des évolutions temporelles, sont nulles (en considérant toute la période ou alors uniquement les étés(DJF) ou les hivers (JJA)).

	Temp. ($°C$)	Hum. ($ppmv$)	Precip. (cm of $w.e.$)	Sea ice (%)	Wind sp ($m.s^{-1}$)	Wind dir (°)
Total	-11,2 ± 6.6	1800 ± 900	5,6 ± 3,7	65 ± 32	9.6 ± 2.2	138 ± 15
DJF	-2,6 ± 1,7	3100 ± 600	5,1 ± 3,5	23 ± 30	8.9 ± 2.0	138 ± 16
JJA	-16.9 ± 2.4	1100 ± 300	6,7 ± 4	86 ± 6	9.6 ± 2.2	137 ± 13

TABLE 5.2 – Total, DJF and JJA averages and standard deviations of temperature, humidity, precipitation, sea-ice cover, wind speed and wind direction at DDU over the available data series (1956 to 2020 for temperature and humidity, 1979 to 2020 for precipitation and sea-ice cover).

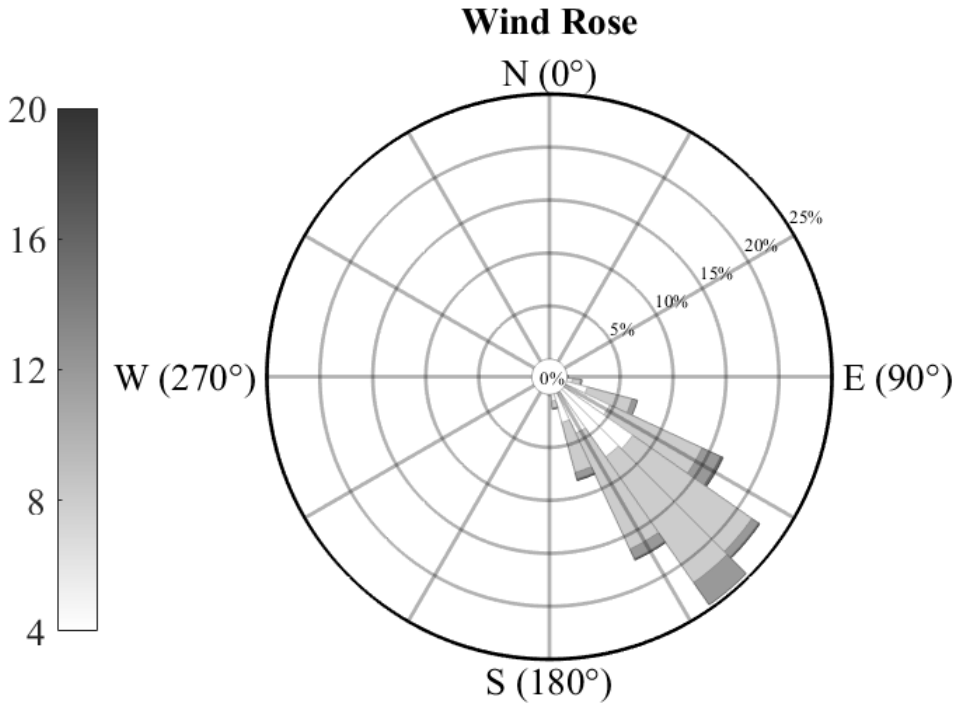


FIGURE 5.14 – Wind rose of monthly mean values from Meteo France at DDU weather station (since 1956).

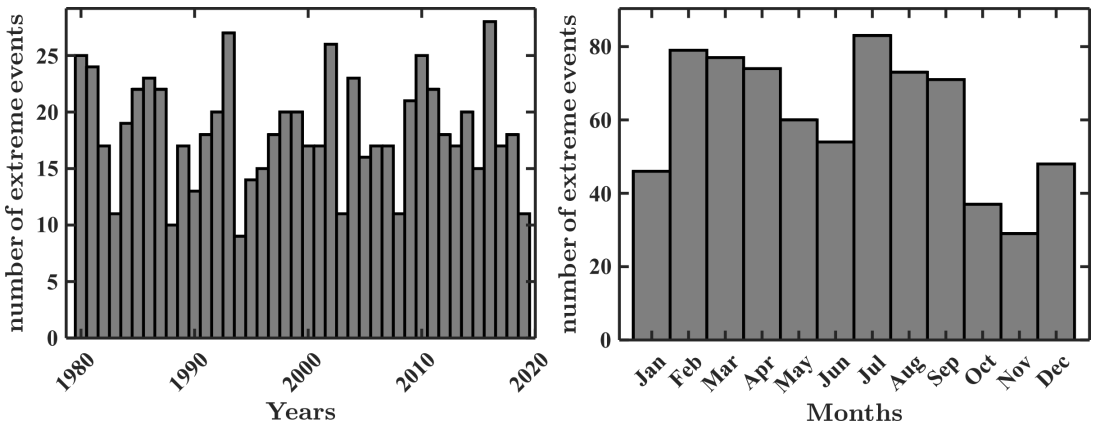


FIGURE 5.15 – Yearly and monthly distributions of daily extreme precipitation events over the 1979-2020 period (data from ERA-5 reanalyses).

Les différents types de régimes météorologiques observés à DDU
Une année à DDU peut se découper en 3 grandes périodes : 1) l'été (de Novembre à Février), clairement dominé par les cycles diurnes décrits ci-après auxquels s'ajoutent parfois la composante synoptique (jusqu'à écraser le cycle diurne dans quelques cas), 2) l'hiver (d'Avril à Septembre), les cycles diurnes s'affaiblissent nettement, la variabilité climatique est alors dominée par les évènements synoptiques qui apportent du redoux sur fond de vent catabatique et

3) les mois intermédiaires (Mars et Octobre).

Comme évoqué précédemment, DDU est une station côtière dont la météo est fortement influencée par la présence de vent catabatique. Mais d'autres régimes, liés à des systèmes de plus grande échelle notamment, peuvent également expliquer les observations météorologiques. Gaetan Heymes, ingénieur météorologue à Météo France, qui fut le météorologue en chef de Dumont D'Urville durant la mission TA 69 (pour Terre Adélie n°69, le nom donné à l'équipage d'hivernage n°69), m'a proposé une classification détaillée pour l'année 2019. Cette classification contient 3 régimes : catabatique, synoptique et vent faible. Le régime catabatique est associé aux journées avec des fortes rafales de vent, issu du contient (direction de 130° à 200°), froid et sec. En été, le cycle est "cassé" par la présence du soleil, lorsque que celui-ci est haut dans le ciel et qu'il limite l'inversion de température à l'origine des vents catabatiques ; cela provoque alors des cycles diurnes bien marqués pendant ces périodes (Pettré et al., 1993). Le régime synoptique est associé aux dépressions qui passent au large de DDU (Bromwich et al., 2011) ; cela se caractérise par des hausses subites de température, d'humidité et par un ciel couvert [3] avec chutes de neige.

Durant un évènement synoptique, on pourra observer des rafales de vent qui viennent également du continent, mais elles sont issues de masses d'air qui se déplacent suivant la forme de la dépression et non d'une masse d'air continentale (comme lors d'épisodes catabatiques). A ces deux régimes on ajoute un troisième, dit régime de vent faible, qui correspond aux situations où le vent est inférieur à 5 $m.s^{-1}$ en moyenne sur 24 heures. J'ai reporté dans le tableau 5.3 le nombre de jours associés à chaque régime météo. Les régimes de vent catabatiques et synoptiques sont uniformément répartis sur l'année 2019.

	2019 year	Summer	Winter
Katabatic	133	66	67
Synoptic	144	74	70
low wind	79	28	51

TABLE 5.3 – Number of meteorological regimes depending on the period. Summer and winter periods correspond to extended seasons (NDJFM and MJJAS, respectively).

3. Par temps couvert l'eau contenue dans les nuages reflète très bien les longues longueurs d'ondes provenant de la chaleur du sol, les nuages se transforment alors en émetteurs infrarouges. La quantité d'énergie descendante aux grandes longueurs d'onde peut être utilisé comme critère (InLW > 280 $W.m^{-2}$) pour dissocier les journées avec nuages ou sans nuage et de fait, les régimes catabatiques des régimes synoptiques l'été.

Le vent catabatique : quels facteurs d'influence ? On l'a vu, le vent catabatique est une composante fondamentale du climat à Dumont D'Urville et en Terre Adélie. A la suite d'un refroidissement radiatif, la gravité invite les parcelles d'air plus denses que leurs voisines avales à dégringoler la pente du continent Antarctique. C'est ce mécanisme qui est à l'origine du vent catabatique mais il résulte aussi de l'équilibre avec deux phénomènes opposé : le freinage consécutif à l'épaississement de la couche catabatique à mesure qu'il s'approche de la côte (loi de Bernoulli) et le frottement à la surface. Également, il peut être influencé par des facteurs de plus grandes échelles.

Dans Pettré et al. (1993), les auteurs concluent à une influence du nombre et de la force des dépressions passant au large de la côte sur la force du vent catabatique. En effet, une dépression au large accentuerait le gradient de pression entre le continent et la côte, cela aurait pour effet direct de renforcer les vents catabatiques. De plus, l'étendue de glace de mer assurerait une continuité entre le continent et l'océan austral, ce qui renforcerait les vents catabatiques également. Sur ce deuxième point, certaines études suggèrent l'inverse (Morales Maqueda, 2004; Barral, 2014). La présence de polynies (a fortiori d'eau libre) à proximité de la côte réchauffe la colonne d'air froid et sec située au-dessus, cela favorise alors la circulation régionale (voir figure 5.16) en alimentant la convection thermique et en augmentant le gradient de pression entre la calotte et l'océan Austral.

L'été, lors des cycles diurnes important dûs au régime catabatique, Pettré et al. (1993) suggère que le minimum de vitesse de vent, enregistré quelques heures après le midi solaire (9h UTC), est aussi une conséquence de la mise en place d'un système de vent anabatique. Ce dernier est lié au gradient de température entre DDU et le continent, plus le gradient est fort, plus la vitesse du vent est importante.

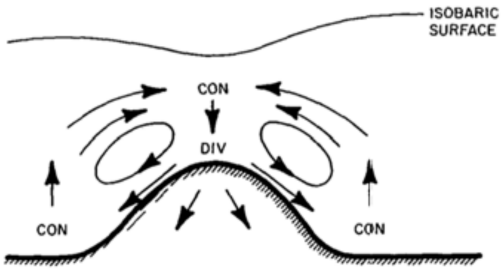


FIGURE 5.16 – Scheme of the mean regional atmospheric circulation above the Antarctic ice sheet (extrated from King and Turner (1997)).

Finalement, la glace de mer et la quantité ou l'intensité de dépressions au large sont des facteurs qui peuvent influencer directement les régimes de vent catabatique à DDU.

5.3.2 La composition isotopique de la vapeur d'eau déterminée par la variabilité des vents catabatiques en été à Dumont d'Urville, sur la côte est de l'Antarctique

L'étude et la compréhension du cycle hydrologique atmosphérique en région polaire sont cruciales pour améliorer l'interprétation des profils isotopiques dans les carottes de neige récemment forées en Terre Adélie. Depuis les premières mesures continues de compositions isotopiques dans la vapeur sur la calotte (Steen-Larsen et al., 2013, 2014a) et les côtes groenlandaises (Bonne et al., 2014; Kopec et al., 2014) plusieurs campagnes de mesures ont permis de documenter le cycle de l'eau en Antarctique. Ritter et al. (2016) et Casado et al. (2016) ont mesuré et identifié les importants cycles diurnes qui caractérisent le plateau de l'Antarctique de l'Est et Kurita et al. (2016) a fourni les premières mesures proches d'un site côtier Antarctique. Lors de la campagne estivale antarctique 2016/2017, Camille Bréant a installé un analyseur Picarro pendant 40 jours (du 26/12/2016 au 03/02/2017) à DDU afin d'obtenir les premières mesures de la composition isotopique de la vapeur en Terre Adélie. A DDU, l'été est caractérisé par des cycles diurnes bien marqués tant en température qu'en vitesse de vent, particulièrement par temps clair. Ce phénomène a déjà été étudié lors de précédentes campagnes de mesures et les mécanismes de dynamique atmosphérique qui en sont à l'origine sont désormais bien compris (Pettré et al., 1993; Gallée and Pettré, 1998; Morales Maqueda, 2004; Barral, 2014).

L'objectif de notre étude est lié à la nécessité de mieux comprendre comment ces processus affectent le transport d'humidité atmosphérique et les échanges neige-air dans cette région d'Antarctique. Dans cette étude, à la suite d'une description du signal isotopique, nous avons comparé nos résultats aux autres sites polaires listés ci-avant. Ce comparatif n'inclut pas le travail de Bagheri Dastgerdi et al. (2020) à Neumayer un autre site côtier Antarctique actuellement en discussion. Nous en discuterons par la suite (voir section 5.3.3). Pour conclure cette description et comparaison du site de DDU en Terre Adélie, Camille Bréant a identifié l'origine des différentes sources d'humidité grâce

aux simulations obtenues avec le modèle régional MAR. L'ensemble de cette étude a fait l'objet d'un article dans Earth and Planetary Science Letters publié en 2019 auquel j'ai participé en tant que deuxième auteur en développant toute la partie de correction et d'analyse des données, ainsi que la comparaison aux autres sites. Cet article constitue le corps de cette section.

L'article est à la page suivante.

Earth and Planetary Science Letters 514 (2019) 37–47

Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

www.elsevier.com/locate/epsl

Coastal water vapor isotopic composition driven by katabatic wind variability in summer at Dumont d'Urville, coastal East Antarctica

Camille Bréant [a], Christophe Leroy Dos Santos [a], Cécile Agosta [a,b], Mathieu Casado [a], Elise Fourré [a], Sentia Goursaud [a], Valérie Masson-Delmotte [a], Vincent Favier [b], Olivier Cattani [a], Frédéric Prié [a], Benjamin Golly [b], Anaïs Orsi [a], Patricia Martinerie [b], Amaëlle Landais [a,*]

[a] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) – IPSL, UMR 8212, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91190 Gif sur Yvette, France
[b] Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, Grenoble INP, Institut de Géophysique de l'Environnement (IGE), F-38000 Grenoble, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 May 2018
Received in revised form 19 February 2019
Accepted 5 March 2019
Available online 19 March 2019
Editor: L. Derry

Keywords:
Antarctica
water isotopes
katabatic wind

ABSTRACT

Dumont d'Urville station, located on the East coast of Antarctica in Adélie Land, is in one of the windiest coastal region on Earth, due to katabatic winds downslope from the East Antarctic ice sheet. In summer, the season of interest in this study, coastal weather is characterized by well-marked diel cycles in temperature and wind patterns. Our study aims at exploring the added value of water vapor stable isotopes in coastal Adélie Land to provide new information on the local atmospheric water cycle and climate. An important application is the interpretation of water isotopic profiles in snow and ice cores recently drilled in Adélie Land. We present the first continuous measurements of $\delta^{18}O$ and d-excess in water vapor over Adélie Land. During our measurements period (26/12/2016 to 03/02/2017), we observed clear diel cycles in terms of temperature, humidity and isotopic composition. The cycles in isotopic composition are particularly large given the muted variations in temperature when compared to other Antarctic sites where similar monitoring have been performed. Based on data analyses and simulations obtained with the regional MAR model on the coastal Adélie Land, we suggest that the driver for $\delta^{18}O$ and d-excess diel variability in summer at Dumont d'Urville is the variation of the strength of the wind coming from the continent: the periods with strong wind are associated with the arrival of relatively dry air with water vapor associated with low $\delta^{18}O$ and high d-excess from the Antarctic plateau. Finally, in addition to the interpretation of snow and ice core isotopic profiles in the coastal regions, our study has implications for the evaluation of atmospheric models equipped with water isotopes.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Adélie Land, located on the coast of Antarctica, in the Indian Ocean sector (Fig. 1) is one of the windiest coastal regions on Earth, due to katabatic winds blowing downslope from the East Antarctic Plateau (Pettré et al., 1993; Wendler et al., 1997; König-Langlo et al., 1998). This region is also associated with a coastal winter polynya playing a key role on sea ice formation, deep water formation, and associated food webs (Kusahara et al., 2017). Large variations of regional sea ice extent have been monitored since 1979 (Massom et al., 2013), with maximum expansion of pack ice up to 300 km from the coast (Massom and Stammerjohn, 2010; Tamura et al., 2016). Sea ice may persist during summer months (Smith et al., 2011). Located at (66°39′S, 140°00 E) in Adélie Land, the Dumont d'Urville station (hereafter DDU) has provided continuous weather monitoring since 1957 (Périard and Pettré, 1993). In summer, the season of interest in this study, coastal weather is in general characterized by well-marked diel cycles in temperature and wind patterns, associated with the contrasted influence of katabatic winds during night time and frequent upslope sea breezes during day time (Gallée and Pettré, 1998). Recent monitoring studies in coastal Adélie Land have evidenced the importance of blowing snow as well as snow sublimation processes induced by local atmospheric dynamic for the regional surface mass balance of the Antarctic ice sheet (Barral et al., 2014; Amory et al., 2015; Grazioli et al., 2017). As an example, the recent study of Grazioli et al. (2017) suggests that low-level sublimation linked to katabatic winds can lead to a 35% reduction of snowfall on the East Antarctic coast and to a 17% reduction when considering whole Antarctica. One objective of our study is thus the need

* Corresponding author.
E-mail address: amaelle.landais@lsce.ipsl.fr (A. Landais).

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.03.004
0012-821X/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

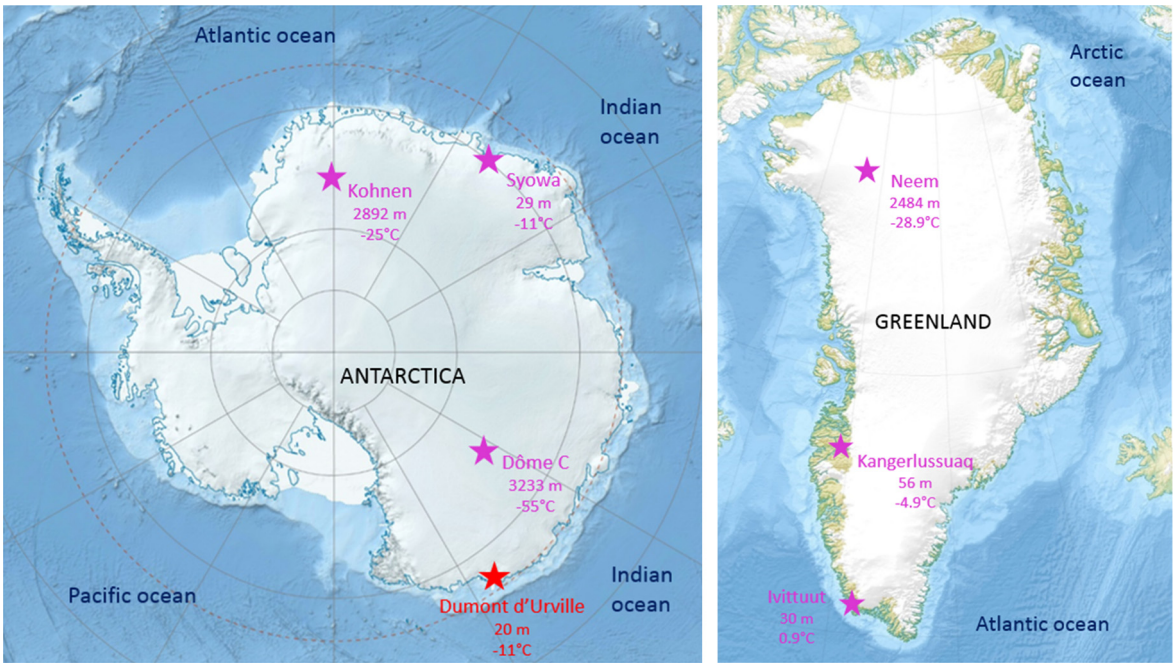


Fig. 1. Maps of Antarctica (left) and Greenland (right) showing the location of our study site (red) and the location of other sites where continuous water stable isotope records have provided insights on diel variations (pink). For each site, height and near-surface mean annual temperature are given. (For interpretation of the colors in the figure(s), the reader is referred to the web version of this article.)

to better document and understand the processes affecting atmospheric moisture transport and snow-air exchanges in coastal polar areas with climatic conditions comparable to Adélie Land.

Here, we explore the added value of water isotopes to document the local and regional atmospheric water cycle through presentation of new stable isotopic measurements on water vapor performed in the summer season during 40 days at DDU near the surface. Water stable isotopes are integrated tracers of the atmospheric water cycle, as equilibrium and kinetic fractionations leave an imprint of each process occurring along the moisture path: evaporation, atmospheric moisture transport, and condensation (Jouzel, 2013). In Antarctic ice cores, water stable isotopes are amongst the core classical measurements. In high accumulation regions, they are combined with ice core chemistry measurements to identify seasonal cycles and develop ice core layer counted chronologies (e.g. Thomas et al., 2017). In central Antarctic regions, the variability of water stable isotopes (δ^{18}O or δD) in precipitation is dominated by a fingerprint of local temperature variability at daily, seasonal and inter-annual scales (Stenni et al., 2016). In contrast to sites located on the East Antarctic plateau where the temperature-driven distillation effect is more important than oceanic source effects on precipitation water isotopic variations (e.g. Touzeau et al., 2016), the climatic interpretation of water isotopic composition in coastal regions is more ambiguous (e.g. Altnau et al., 2015; Goursaud et al., 2016). Indeed, the influence of the origin of precipitation on water isotopes composition is probably more important in coastal regions than in the Antarctic plateau (Jouzel et al., 2013). In addition, in coastal areas characterized by intense winds, deposition effects linked to sublimation of falling snow and post-deposition effects linked to remobilization of surface snow (e.g. blowing snow) are expected to alter the snow isotopic composition, hence complicating the climatic interpretation of the water stable isotope variability (e.g. Landais et al., 2017). Finally, isotopic composition can be affected by microphysical processes in clouds and precipitation (Moore et al., 2016) and summer precipitation at DDU can be significantly rimed (Grazioli et al., 2017) which has an effect on the isotopic composition of precipitation. Recently, one 22.4 m ice core spanning the period 1946–2006 was retrieved 10.24 km far from DDU. Decadal variations in δ^{18}O are parallel to decadal variations in DDU surface air temperature (Goursaud et al., 2017), but sub-decadal variations remain unexplained and could arise from variations in moisture origin as well as deposition or post-deposition "noise", calling for water isotope measurements in the vapor to decipher the processes at play at the scale of weather events. Our study thus aims at providing bases for the interpretation of snow and ice cores in Adélie Land in terms of past climate and water cycle dynamic. This is particularly relevant in the context of the project ASUMA (Improving the Accuracy of the SUrface Mass balance of Antarctica, 2014–2019) which recently enabled collection of numerous 20–40 m snow cores in the coastal Adélie Land.

Recent studies have used continuous monitoring of water stable isotopes in surface water vapor and surface snow in Antarctica to explore the influences of both atmospheric dynamic and post-deposition effects on surface snow isotopic composition (Casado et al., 2016; Ritter et al., 2016). These studies have evidenced patterns of diel variations, and demonstrated that the surface snow isotopic composition can change in-between precipitation events in parallel with changes in vapor isotopic composition, itself driven by changes in atmospheric advection patterns, as initially observed above the Greenland ice sheet (Steen-Larsen et al., 2014). Diel variations in surface vapor isotopic composition were also reported in summer in polar regions with no snow cover, for instance in Kangerlussuaq, West Greenland (Kopec et al., 2014). In this site, the diel variations were attributed to local boundary layer characteristics involving sea breeze processes. Day to day surface vapor isotopic variations monitored from a ship were also related to shifts in very local atmospheric circulation patterns near Syowa, on the East Antarctic coast (e.g. Kurita et al., 2016a; Kurita et al., 2016b).

Summarizing, our study is motivated by the need to better understand the drivers of water vapor isotope variations in Adélie Land for (i) ice core interpretation, (ii) exploring the added value of water stable isotopes to provide new information on the local atmospheric moisture budget and thus (iii) improving our knowledge of the present and recent coastal climate and water

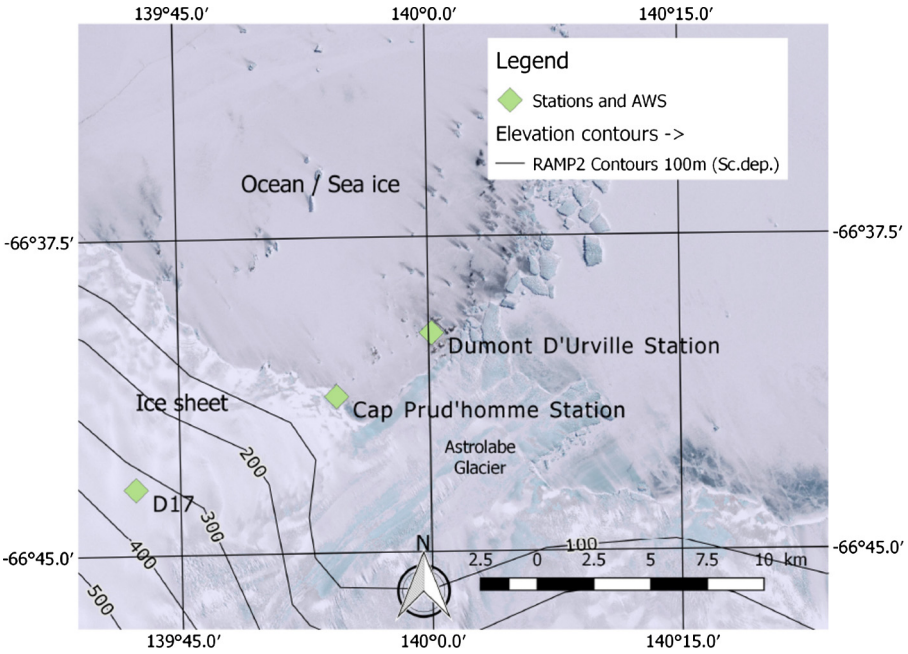


Fig. 2. Map of DDU station showing the location of the two AWS installed at Cap Prud'homme and D17. Background image is a 15-m resolution Landsat Image Mosaic of Antarctica from the area taken between 1999–2002 (Bindschadler et al., 2008). Elevation lines are extracted from the digital elevation model from Radarsat Antarctic Mapping Project Digital Elevation Model Version 2 (RAMP2, Liu et al., 2001). The map was designed with Quantarctica3 (https://www.qgis.org/fr/site/about/case_studies/antarctica.html).

cycle variations. This is relevant for the regional surface mass balance of the ice sheet as well as for the evaluation of atmospheric models equipped with water isotopes. We have thus implemented a laser spectroscopy instrument to measure continuously the isotopic composition of water vapor at DDU during summer 2016–2017, taking advantage of the excellent facilities of the station.

This paper is organized as follows. We first report (Section 2) the experimental set up, as well as the calibration of the isotopic measurements to provide continuous $\delta^{18}O$ and d-excess measurements in the water vapor at DDU during 40 days. The analysis of the calibrated dataset (Section 3) depicts different periods of measurements based on weather conditions, especially wind regimes, sky conditions and one snowfall event. The unequivocal isotopic diel cycles in DDU surface water isotopes are characterized in terms of amplitude and timing (Section 4) and compared with local meteorological data as well as diel cycles observed in continuous water vapor $\delta^{18}O$ time series in other polar regions. We then summarize our key findings and suggest ways forward (Section 5).

2. Analytical method

We installed a PICARRO Li-2130 laser spectroscopy in the "Laboratoire 3" shelter, located on the inland side of DDU station (Fig. 2). A 6 m length heated copper tube has been deployed to continuously sample water vapor at 2 m above the ground. The extremity of the tube was covered by a Gelman Zefluor 0.5 µm filter to prevent the inflow of precipitation or blowing snow. Continuous measurements of water vapor isotopic composition took place during 40 days from December 26th 2016 to February 3rd 2017. Except for one electrical shutdown on January 4th 2017, the only interruptions of our monitoring occurred during bi-daily calibrations.

During our monitoring period, the volume water vapor mixing ratio (referred to as humidity in the following) varied between 2000 and 6000 ppmv (or 1.244 to 3.732 $g\,kg^{-1}$). The raw $\delta^{18}O$ values varied typically between −23 and −35‰ (Fig. 3). The procedure for calibration of the raw data is detailed in supplementary online material (SOM). Despite problems with the calibration module during the first weeks after installation (default in the electrical powering of the instrument), we applied as much as possible the corrections proposed in previous studies as follows (see also SOM). We corrected the raw laser spectroscopy $\delta^{18}O$ measurements for (1) the influence of humidity on $\delta^{18}O$ and δD values, (2) shifts between measured $\delta^{18}O$ (δD) and true $\delta^{18}O$ (δD) values and (3) the temporal drift of the instrument for $\delta^{18}O$ and δD (Tremoy et al., 2012; Steen-Larsen et al., 2013). The uncertainties on the isotopic measurements mainly result from scattering of the calibration points as well as missing calibration points during several weeks. The upper limits of uncertainties on the absolute values of $\delta^{18}O$ and d-excess (δD-8*$\delta^{18}O$) vary respectively between 1‰ and 3.5‰ and between 5‰ and 25‰.

This uncertainty, mainly linked to unknown drift because of calibration issues during this field season, should be applied on the absolute values of $\delta^{18}O$ and d-excess but not on their short-term variations at the timescale of a few days. In the following sections of this manuscript, we thus do not discuss much the absolute values of $\delta^{18}O$ and d-excess but rather focus on the short-term (diel) variability.

The DDU weather station provides continuous measurements at hourly resolution. Temperature and humidity are measured from a Vaisala HMP 110 probe in a standard meteorological shelter, 1.5 m above the ground surface. Wind speed and direction are measured on a 10 m tower located a few meters from the meteorological shelter. Surface wind directions can be used to separate between winds with continental origin and winds with oceanic origins. Jourdain (2001) and Angot et al. (2016) identified oceanic winds at DDU in the range from 270 to 110°, the other winds having a continental origin.

January 2017 is a relatively warm month with a mean monthly air temperature of −0.4 °C, compared to a mean January temperature of −0.9 °C (±0.9 °C) over the whole 1957–2017 record, though not extreme (a mean air temperature of 1 °C was recorded in January 1972 and 2010). In January 2017, the sea ice extent around DDU is among the three largest summer sea ice extents

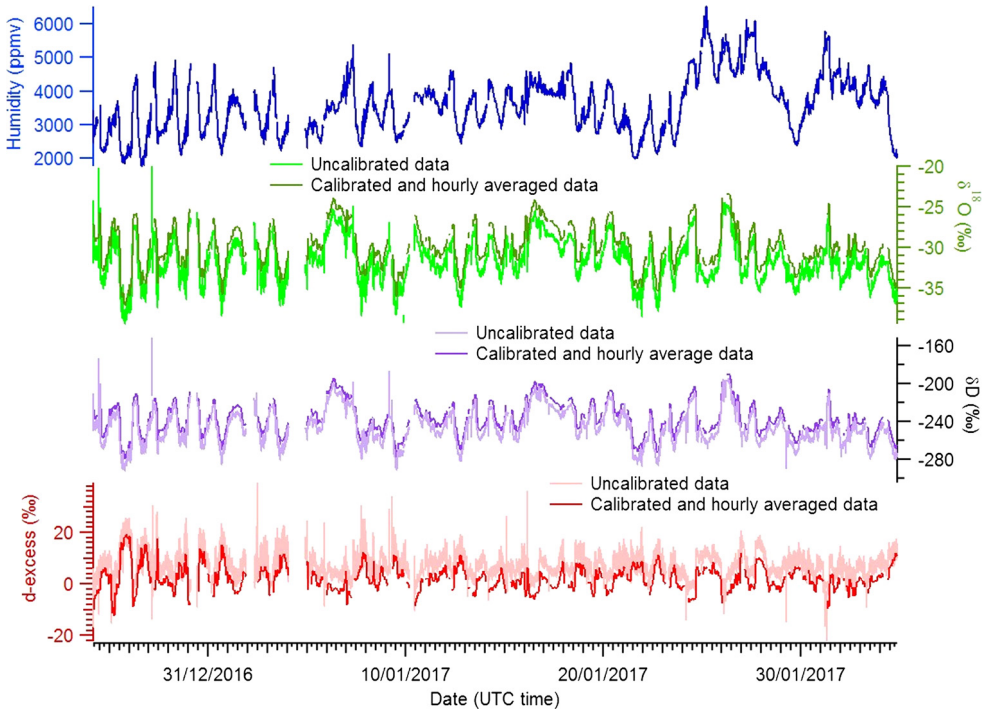


Fig. 3. Humidity (blue), δ^{18}O (green), δD (violet) and d-excess (δD-8*δ^{18}O, red) measured by the laser spectroscopy instrument at DDU. Raw data (initial resolution of one second but averaged over one minute here) are shown in light green, light violet and light red for δ^{18}O, δD and d-excess respectively. Calibrated δ^{18}O, δD and d-excess data (hourly resolution) are shown in dark green, dark violet and red, respectively.

observed around DDU (with January 2012 and January 2013) over the last 44 years, as estimated from the Hadley Center Sea Ice and Sea Surface Temperature data set HadISST.2 (Titchner and Rayner, 2014), comparable to the sea ice extent observed in January 2012 and 2013. Even though a direct causal link has not been proven with sea ice extent, we note that the January 2017 Southern Annular Mode index is unusually low, showing the lowest value since 1993, and the 5th lowest value since 1984 (Marshall, 2003).

In addition, for this study we used the meteorological data recorded by the automated weather station (AWS) set up at Cap Prud'homme (66.688°S, 139.907°E, 5 km from Dumont d'Urville on the continent, 27 m above sea level, Fig. 2). The sensor characteristics are listed in Favier et al. (2011). Quantities were recorded as half-hourly means of measurements performed at 10 s time intervals. In addition to the temperature, humidity and wind characteristics, this dataset also displays radiative data (e.g. incoming shortwave and longwave fluxes, outgoing longwave flux).

The data obtained at DDU and at Cap Prud'homme are well correlated at the hourly scale over the whole period of measurements with the same amplitude of the signal (Fig. 4). The temperature and wind speed data from Cap Prud'homme are very useful data for our study because (1) they were obtained on the continent, in an area more directly influenced by the katabatic winds, and (2) the data are less affected by buildings on the station as in DDU. Finally, note that the Cap Prud'homme data are obtained at a highest resolution so that they are often preferred compared to the DDU data.

3. Results

Fig. 4 displays our 40-day record of DDU water vapor isotopic composition in parallel with temperature, humidity, wind speed, wind direction and incoming short- and longwave fluxes, the latter indicating the cloud coverage. The time series for water vapor isotopic composition are overall well correlated with humidity and temperature (see Table 1). While we do not comment on the long term trends of the water isotopic compositions because of calibration issues reported above, we note that humidity measured with the same instrument and validated by other sensors reaches high levels (above 5000 ppmv) during the period between January 25th and 28th, corresponding to the longest snowfall event of the monitoring period. This period is also associated with high incoming longwave flux showing radiation as expected under wet and cloudy conditions. Wind speed does not exhibit much long term variability (i.e. at the timescale of a few days/weeks) except for a period with almost no wind between the 16th and the 18th of January and periods of strong winds at the end of January/beginning of February when cloudy conditions prevail.

At shorter timescales, we observe strong diel cycles in δD, δ^{18}O, temperature, humidity, and wind characteristics. The diel variations in wind direction are however beyond detectability in the case of very low wind speeds (i.e. below 3 m s^{-1} such as between the 16th and the 18th of January with also no variation in the other climatic variables in this case confirming that the absence of signal in the wind direction is a physical signal). The most reliable wind direction is the one measured when wind speed is larger than 5 m s^{-1}: in this case, wind has a continental origin and displays katabatic characteristics (SOM). The northward wind direction with relatively weak wind is less reliable. Diel cycles of δ^{18}O, temperature, humidity, wind speed and d-excess are visible almost over the whole period. We nevertheless observe a strong variability on the amplitude of the different cycles. As examples, maximal (minimal) amplitudes of diel cycles in δ^{18}O, temperature and humidity are respectively 11.5‰ (0.9‰), 8 °C (1 °C), 2640 ppmv (280 ppmv).

We have clustered our measurements based on the weather conditions in periods with clear sky (grey on Fig. 4), cloudy conditions (orange on Fig. 4) and no wind conditions (violet on Fig. 4, corresponding to days without katabatic wind occurrence even during the night). During the period without wind, only a small diel cycle is observed in the temperature record but no clear diel cycles are observed in the humidity and δ^{18}O records. During

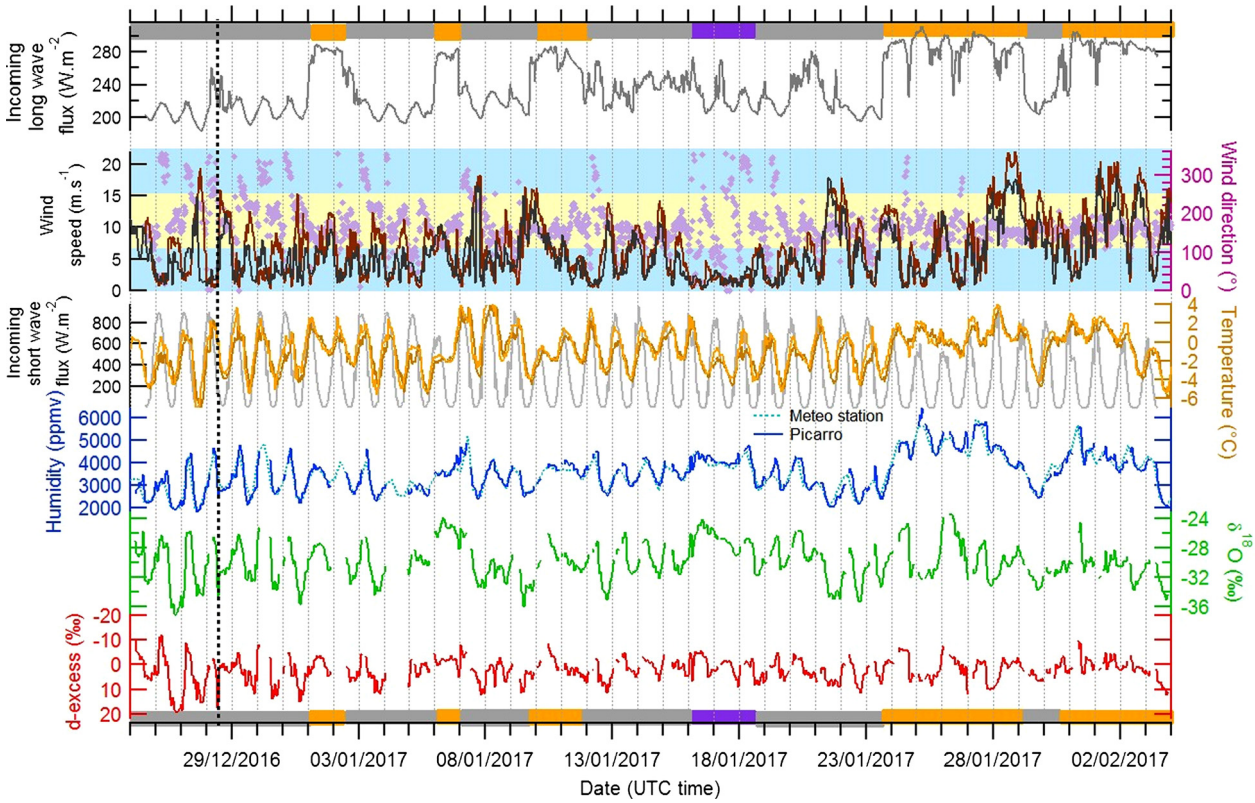


Fig. 4. Evolution of incoming long wave flux (used here to differentiate cloudy from clear sky conditions), wind strength (bordeaux), wind direction (purple dots) and temperature (orange) from the Cap Prud'homme automatic weather station. Evolution of temperature (light orange), wind speed (black) and humidity from DDU meteorological station together with the evolution of humidity, $\delta^{18}O$ and d-excess (inverted axis) from DDU Picarro instrument. In the second upper panel, the horizontal blue and yellow bands stand for the range of direction winds originating from the ocean or from the continent respectively. The grey, orange and violet rectangles indicate the periods with different weather conditions (clear sky, cloudy, no wind). The snowy period (25th to 28th of January 2017) is included in the cloudy periods. The dashed vertical line corresponds to a specific event discussed in section 4.

Table 1
Correlation coefficients (R^2) between different climatic and/or isotopic parameters during the clear sky and cloudy periods at DDU based on hourly data ($N = 505$ for clear sky periods; $N = 289$ for cloudy periods). The slope between the two parameters is also reported within brackets for clear sky conditions when correlation and anti-correlation coefficients are at the highest. Note that although wind speed and d-excess appear correlated on Fig. 5b on an average diel cycle, this is not the case when taking all the individual data from the cloudy period.

Variables \ Periods	Clear sky	Cloudy
d-excess vs temperature	0.18 (-6‰ K^{-1})	0.01
Humidity vs temperature	0.49 (221 ppmv K^{-1})	0.32
$\delta^{18}O$ vs temperature	0.24 (0.39‰ K^{-1})	0.11
d-excess vs $\delta^{18}O$	0.73 (-0.42)	0.56
$\delta^{18}O$ vs humidity	0.73 (0.003‰ ppmv^{-1})	<0.01
d-excess vs humidity	0.51 (-0.42‰ ppmv^{-1})	<0.01
Wind speed vs temperature	0.27 (1.1 m s^{-1} K^{-1})	0.05
Humidity vs wind speed	0.36 (-244 ppmv s m^{-1})	0.09
$\delta^{18}O$ vs wind speed	0.36 (-0.34‰ s m^{-1})	0.11
d-excess vs wind speed	0.11 (-0.42‰ s m^{-1})	<0.01

the clear sky periods, clear diel cycles are observed in temperature (mean amplitude of 4.5 °C), humidity (mean amplitude of 1300 ppmv), $\delta^{18}O$ (mean amplitude of 5.4‰), d-excess (mean amplitude of 10‰) and wind speed (mean amplitude of 7 m s^{-1}) (Fig. 5a). In most cases, there are significant correlations (Table 1) between temperature, humidity and $\delta^{18}O$ while both d-excess and wind speed are significantly anti-correlated with these 3 parameters. However, the correlation between $\delta^{18}O$ and near surface temperature diel cycles is surprisingly low ($R^2 = 0.24$), given the relationship between temperature, atmospheric distillation and isotopic depletion leading to a strong correlation ($R^2 = 0.9$) on the Antarctic plateau between near surface temperature and $\delta^{18}O$ of precipitation or surface snow along transects (Touzeau et al., 2016; Stenni et al., 2016; Masson-Delmotte et al., 2008). When extracting the typical average diel cycles for the 5 parameters mentioned above (Fig. 5a), we do not observe significant temporal shift between the maxima/minima in each record: temperature maximum is synchronous with minimum in wind speed, maximum in $\delta^{18}O$, maximum in humidity and minimum in d-excess. During the cloudy periods, diel cycles are less marked and the (anti-)correlations between the different parameters are much less clear (Fig. 5b). In this case, we note a correlation between temperature and humidity as well as an anti-correlation between $\delta^{18}O$ and d-excess.

4. Discussion

4.1. Drivers of the diel variations of the isotopic composition

The relatively low correlation between temperature and $\delta^{18}O$ even during the clear sky conditions rules out local air temperature as the main driver of vapor $\delta^{18}O$ diel variations. The correlation is much stronger between $\delta^{18}O$ and humidity variations for clear sky conditions ($R^2 = 0.73$, $N = 505$). Two explanations can be proposed for driving these common variations at this stage: snow sublimation from the surface and advection and mixing in the atmosphere. In order to decipher these effects, we performed a comparison with outputs from the Modèle Atmosphérique Régional MAR (v3.6.4) forced by ERA-Interim over the Antarctic ice sheet at a 35 km horizontal resolution for the period of measurements (Agosta et al., 2019 extended to the years 2016 and 2017

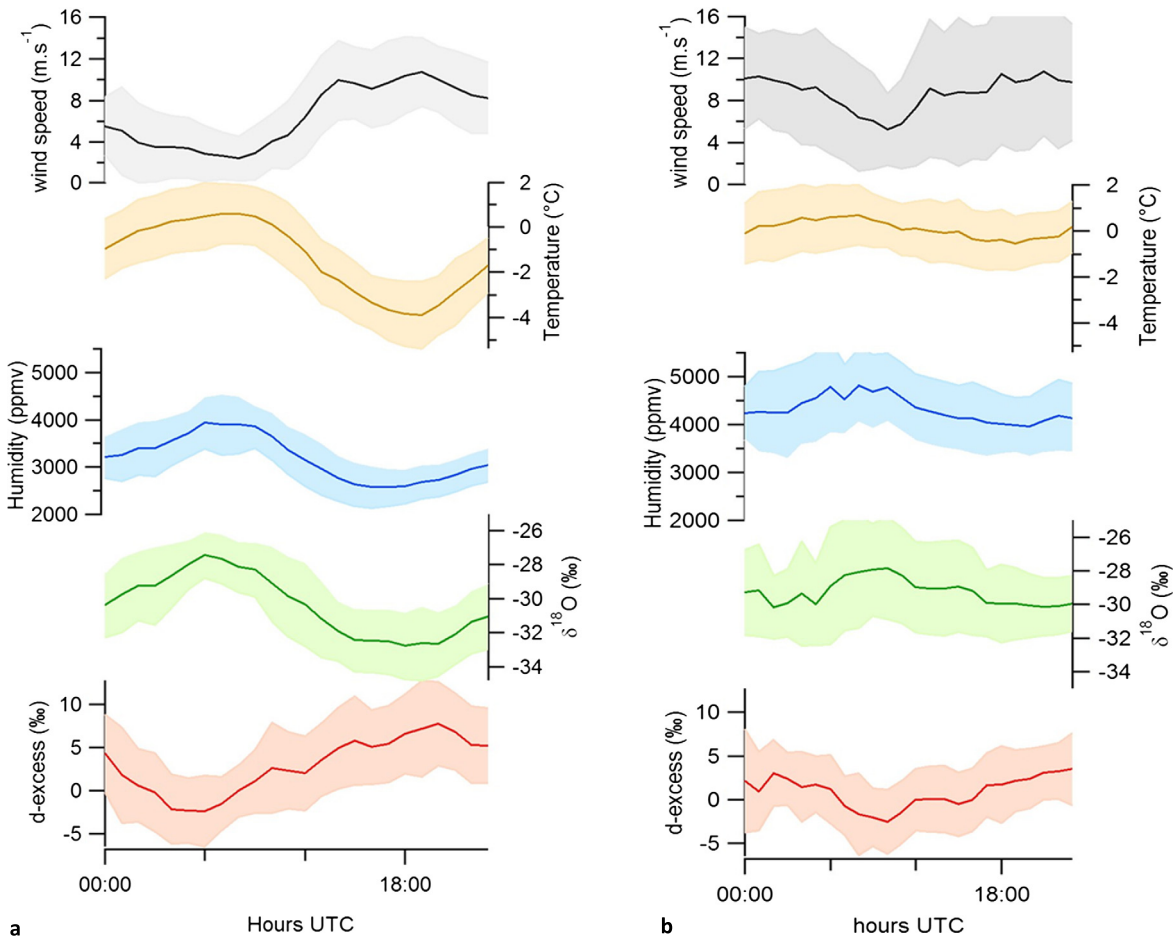


Fig. 5. Average diel cycles of wind speed, temperature, humidity, $\delta^{18}O$ and d-excess during periods with clear sky conditions (a) and cloudy conditions (b) (see Fig. 4 for identification of these time periods). The hourly data for the two different periods were averaged to produce the respective mean diel cycles. The envelopes in light colors were obtained from the standard deviation of the data obtained over the different days within each period. The time zone at DDU is UTC+10.

for this study). A comparison of the temperature, wind speed and humidity measurements with the corresponding series obtained by the model in the grid cell containing DDU (SOM) shows that this model is adapted to study the atmospheric dynamic at the diel scale in this site, and particularly the variations of humidity (SOM).

The model enables us to disentangle the relative contribution of the local source of humidity from surface sublimation (surface turbulent moisture flux) to the variations of humidity related to horizontal air advection and the vertical turbulent moisture flux (mixing) according to the continuity equation applied to the water vapor in the atmospheric boundary layer (Garratt, 1994, equation 4):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\mathbf{u} \cdot \nabla q - \nabla \cdot \mathbf{E} \quad (1)$$

where $\frac{\partial q}{\partial t}$ is the rate of change of specific humidity q ($\mathrm{kg\,kg^{-1}\,s^{-1}}$) over time t (s), $-\mathbf{u} \cdot \nabla q$ is the advection of water vapor by the wind $\mathbf{u}$ ($\mathrm{m\,s^{-1}}$), and $-\nabla \cdot \mathbf{E}$ is the divergence of the turbulent moisture flux $\mathbf{E}$ ($\mathrm{kg\,kg^{-1}\,m\,s^{-1}}$). We neglect source and sink of humidity by condensation and sublimation in the atmosphere, as we focus on clear sky days when the atmosphere is undersaturated and blowing snow absent (see below). The advection term is dominated by the horizontal component, whereas the divergence of the turbulent moisture flux is dominated by the vertical component. Fig. 6 shows that the decrease in humidity is driven by the horizontal advection of dry continental air during the night, when the katabatic wind forms and strengthens, while the vertical turbulent mixing with the upper atmosphere drives the increase in humidity. The contribution of surface sublimation to the increase in humidity is one order of magnitude lower that the contribution of upper air mixing.

The proposed mechanism linking wind speed, humidity and water isotopic composition at the diel scale at DDU is the following. The continental temperature above DDU region exhibits a diel cycle linked to the decrease of incoming shortwave between 6:00 UTC and 18:00 UTC (Fig. 5a). During this period, the radiative cooling at the surface of continental slopes induces the establishment of a strong katabatic flow that advects dry and cold air from the continent to the coastal region. The water vapor advected by these strong continental winds is characterized by low $\delta^{18}O$ and high d-excess since surface snow $\delta^{18}O$ has been shown to decrease and d-excess to increase from the coast to inland Antarctica (e.g. Masson-Delmotte et al., 2008; Touzeau et al., 2016). We thus propose that katabatic dynamics around DDU has a key role in driving diel cycles. This is particularly true during clear sky summer conditions when the radiative cooling is the strongest.

During cloudy period, diel temperature variations are muted (Fig. 5b). The wind speed cycles are also less systematic over this period with days associated with relatively strong wind (e.g. beginning of February). During the arrival of a low pressure system at DDU (as observed between the 25th and the 28th of January), higher wind speed is correlated with higher humidity (and with $\delta^{18}O$ to a lesser extent) and with the occurrence of precipitation events (Fig. 7). This can be interpreted as a significant proportion of marine air entering in the system. Sublimation during precipitation events may also contribute to explain the increase in $\delta^{18}O$

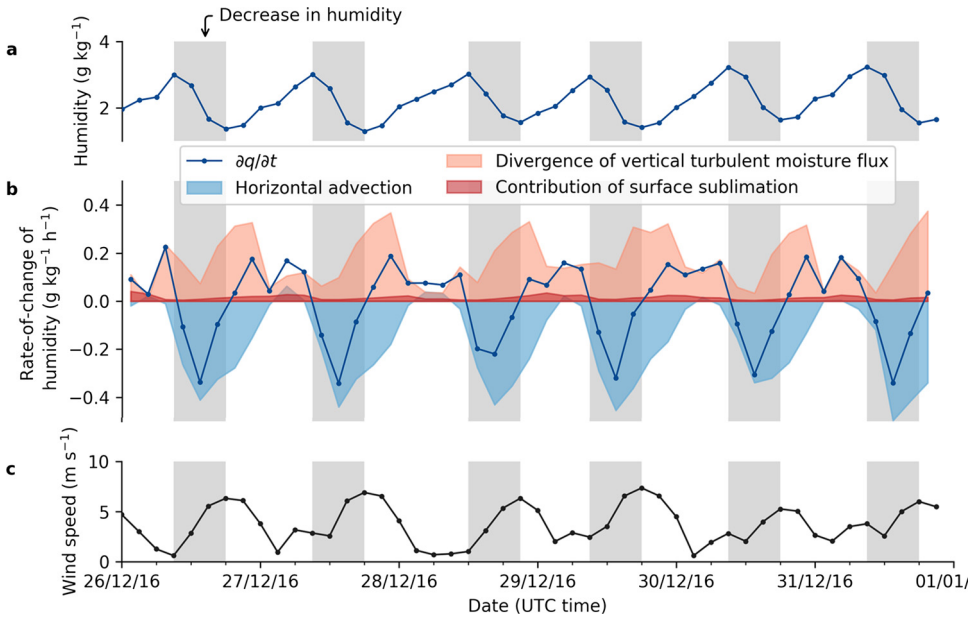


Fig. 6. (a) Humidity, (b) rate-of-change of humidity (blue line), and (c) wind speed in MAR surface atmospheric layer (0–2 m) during clear sky days, in average for 3 h time steps. In (b), the contributions to the rate of change of humidity are displayed in plain color: the horizontal advection in light blue and the divergence of vertical turbulent moisture flux in light red (first and second terms of the right hand side of equation (1)). The contribution of surface sublimation to the rate-of-change of humidity, which is a component of the divergence of vertical turbulent moisture flux, is shaded in red. Grey bands show periods when humidity decreases (negative rate of change of humidity in panel b).

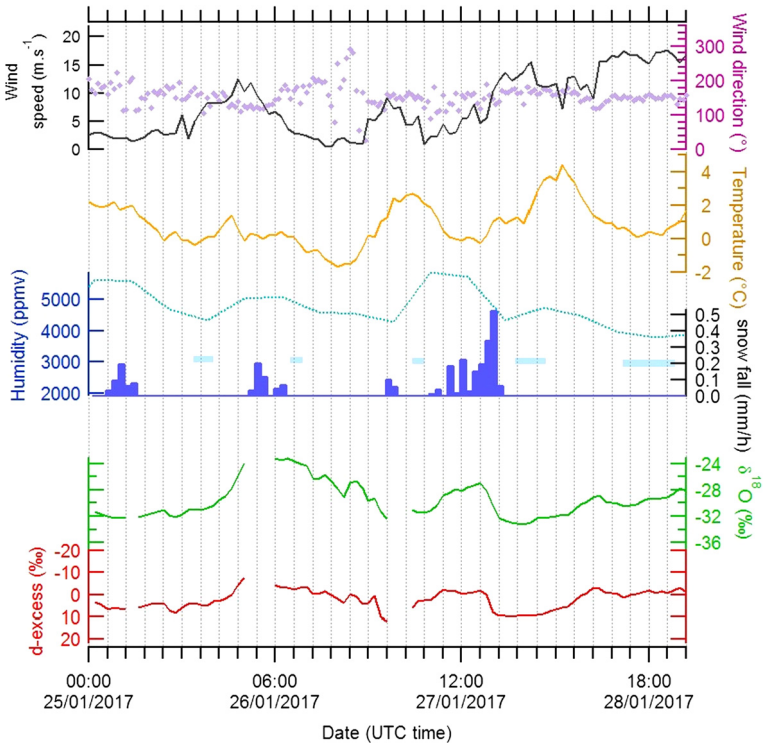


Fig. 7. Focus on the DDU weather and water isotopic data over the snow period. The wind direction, wind speed, temperature and humidity data are from the DDU weather station. The hourly snowfall rate and the presence of virga (horizontal light blue bars on the middle panel) are from Durán-Alarcón et al. (2018).

since the few maxima in δ^{18}O occur in most cases during precipitation events or the presence of virga. The time series is however too short to enable a firm conclusion based on a robust statistical approach. During this period, the anti-correlation between δ^{18}O and d-excess is preserved, as also observed during cloudy and clear sky conditions. Only with very weak surface winds (lower than 3 m s^{1}) does the anti-correlation between δ^{18}O and d-excess at the diel scale disappear.

Evolution of isotopic composition in this region may also arise from other processes, such as the influence of sublimation of blowing snow not taken into account in the MAR version of the model used here. Indeed, Barral et al. (2014) showed that sublimation of blowing snow affects vertical humidity profiles in Adélie land. Barral et al. (2014) evidenced a correlation between relative humidity of the low level of the atmosphere and katabatic wind speed at the windy plateau station D17. This is interpreted as an

Table 2
Comparison of the diurnal evolutions of the climatic (temperature, humidity) and isotopic (δ^{18}O, d-excess) parameters for different polar sites where isotopic composition of water vapor is available.

		Dôme C[a]	Kohnen station[b]	NEEM[c]	Ivittuut[d]	Syowa[e]	Kangerlussuaq[f]	**DDU[g]**
Temperature (°C)	Average value	−30.8	−23.4	−10.3	9.5	−1.9	10.0	**−0.5**
	Diel cycle amplitude	11.1	8.7	9.7	7.6	3.2	10.3	**4.5**
Humidity (ppmv)	Average value	600	1200	3100	11100	3900	7400	**3200**
	Diel cycle amplitude	500	1000	2100	1900	600	2200	**1300**
δ^{18}O (‰)	Average value	−68.94	−54.74	−43.83	−18.88	−28.12	−30.50	**−30.37**
	Diel cycle amplitude	6.48	4.87	3.01	1.36	2.23	3.51	**5.40**
d-excess (‰)	Average value	58	30	37	9	15	14	**3**
	Diel cycle amplitude	22	11	4	7	8	11	**10**
Period used for cycles characterization (days)		04/01/15 to 11/01/15	20/12/13 to 27/12/13	01/07/10 to 08/07/10	13/07/12 to 20/07/12	28/01/14 to 04/02/14	08/08/11 to 15/08/11	**Clear sky periods of this study**
Period of measurements (days)		25/12/14 to 17/01/15	17/12/13 to 01/01/14	24/05/10 to 29/07/10	01/07/12 to 31/07/12	20/01/14 to 09/02/14	21/07/11 to 15/08/11	**25/12/16 to 03/02/17**
Height of measurements (m)		2	0.2–3	0.1–1.5	5	1	1	**2**
Strong snowy period (days)		Not documented	19/12/12, 03/01/13, 07/01/13 and 17/01/13	28/06/10	Not documented	17/01/15 to 19/01/15	Not documented	**25/01/17 to 28/01/17**

[a] Casado et al., 2016.
[b] Ritter et al., 2016.
[c] Steen-Larsen et al., 2011; Steen-Larsen et al., 2013.
[d] Bonne et al., 2014.
[e] Kurita et al., 2016a; Kurita et al., 2016b.
[f] Kopec et al., 2014.
[g] This study.

increase in sublimation of blowing snow during strong wind conditions. At DDU, the situation is however different. First, using our temperature and humidity records to calculate relative humidity, we show that the atmosphere is always undersaturated at DDU, except during snowfall events. Second, under clear sky conditions, diel cycles of relative humidity are anti-correlated with wind speed at DDU (similarly to the anti-correlation between specific humidity and wind speed observed in Fig. 5a) in contrast with the positive correlation observed by Barral et al. (2014) at D17. Third, if sublimation of local blowing snow was a large source of surface vapor, then one would expect to observe a parallel increase of surface vapor δ^{18}O as snow is enriched in heavier isotopes compared to water vapor. In contrast, we observe an anti-correlation between δ^{18}O and wind speed (Fig. 5a). Finally, a comparison with the D3 (∼1 km from Cap Prud'homme) and D17 (cf. Fig. 2) data for blowing snow (not available at DDU) shows that the flux of blowing snow is strong only at the end of the measurement period, beginning of February when the δ^{18}O values are not higher than for the rest of the period. Based on these lines of evidence, we conclude that diel variations in atmospheric dynamics and associated variations in transport of air masses from the plateau to the coast are better candidates to explain the δ^{18}O and d-excess diel cycles than diel variations in the sublimation of blowing snow at DDU. This may contrast with the situation on a coastal plateau station such as D17.

4.2. Comparison between DDU diel cycles and diel cycles at other polar locations

We now compare the occurrence, amplitude and characteristics of diel cycles in DDU isotopic records with other available records from polar regions. We explore whether there are systematic links between the characteristics of diel cycles in surface water vapor δ^{18}O and those in meteorological variables, as well as the relationships between diel isotopic cycles and geographic characteristics such as the distance to the open sea. Table 2 summarizes the characteristics of diel cycles observed in all available water vapor isotopic datasets to the authors' knowledge from Greenland and Antarctica. These records encompass summer seasons, most of them with documented snowfall events. At each site, diel cycles of temperature and humidity are identified most of the time. We thus calculated a characteristic diel cycle at each site through an average over a period of 5–7 consecutive days with unequivocal diel cycles of average amplitude. The smallest amplitudes of temperature diel cycles are observed in coastal regions of Antarctica (DDU and Syowa) as expected from the oceanic influence. Indeed, in coastal regions, the proximity of water is often associated with more cloudiness. In addition, the proximity of the ocean increases the proportion of latent heat flux and decreases the proportion of sensible heat flux with immediate consequences for the air temperature. The smallest amplitudes of the water vapor δ^{18}O and d-excess diel cycles are also observed at some coastal stations (Syowa, Ivittuut). Inland Antarctica, δ^{18}O diel cycles display amplitudes larger than 4.5‰; diel temperature variations are also large (larger than 8 °C). There is however no systematic correspondence between the amplitude of the temperature diel cycle and the amplitude of the δ^{18}O diel cycle. This is particularly remarkable at DDU, where we observe a relatively small amplitude of temperature diel cycles (comparable to the other coastal stations in Antarctica), but an unusually large amplitude of the δ^{18}O diel variations (5.40‰ against 2.23 and 1.36‰ at the coastal locations of Syowa and Ivittuut). The relatively strong δ^{18}O diel variations observed at the coastal DDU station is in fact rather comparable to the one observed in the coastal station of Kangerlussuaq in summer 2011 (amplitude of δ^{18}O diel cycle of 3.51‰ to be compared to 1.36‰ at the Greenland coastal station of Ivittut). This pattern was attributed to the alternation between sea breeze and katabatic winds (Kopec et al., 2014).

At all sites exhibiting a diel cycle, the warmest hours are also associated with the highest humidity level and the highest δ^{18}O values. The link with wind speed is less systematic: higher wind

speeds are observed during the warmest hours at Dome C, but during the coldest hours at DDU. A significant correlation is identified between $\delta^{18}O$ and temperature diel variations at most polar sites (DDU, Kohnen, Dome C, Ivittuut, Kangerlussuaq, NEEM), and for intra-seasonal variations in the absence of strong snow events at NEEM and Ivittuut, Greenland. At the diurnal scale, the $\delta^{18}O$ vs temperature slope is lower for continental sites ($\sim$0.6‰ °C^{-1} on average) than for coastal sites where isotopic diurnal cycles are clearly visible (i.e. Kangerlussuaq and DDU, 1.2‰ °C^{-1} on average). This confirms the similarities of the diel cycles identified in the short records available at Kangerlussuaq (25 days) and DDU (40 days), and motivates a detailed analysis of the water vapor isotopic variations on the two sites. We note that both records are hampered by calibration issues. No calibration of the isotopic data is presented for the Kangerlussuaq record, and we have reported the problems encountered with the standard delivery module at DDU and the resulting uncertainties.

The meteorological characteristics encountered during boreal summer 2011 in Kangerlussuaq and austral summer 2016–2017 in DDU reveals some similarities. Both exhibit a rather large amplitude of summer diel cycle for water vapor $\delta^{18}O$ in link with wind speed cycles. These two locations are affected by katabatic winds, stronger at DDU than at Kangerlussuaq (between 2 and 7 m s^{-1} at Kangerlussuaq in Kopec et al. (2014), and between 0 and 20 m s^{-1} at DDU in this study). Despite these similarities, local summer humidity levels are much lower at DDU than at Kangerlussuaq. This difference is first due to lower mean temperature at DDU. In addition, Kangerlussuaq is located in an alluvial flatland, near the confluence of two major regional rivers originating from the Russell Glacier, and its peak precipitation usually occurs in July–August. In summer 2016–2017, the presence of sea ice up to a distance of 70 km from DDU probably also contributed to our low humidity levels.

At Kangerlussuaq, the $\delta^{18}O$ and d-excess diel variations are explained by shifts in moisture origin, linked to local wind directions (Kopec et al., 2014). At night, continental winds bring relatively dry air with low $\delta^{18}O$ (high d-excess) of water vapor from the continent to the coastal station in the atmospheric boundary layer. During the day, due to increasing coastal land surface temperature, a sea breeze phenomenon occurs, bringing air masses with higher humidity levels of oceanic origin associated with high $\delta^{18}O$ (low d-excess). At DDU, we could not identify such a sea breeze phenomenon during summer 2016–2017 based on the wind data from DDU and the neighboring weather stations (Cap Prud'homme, D3, D17). The diel cycles may thus rather be triggered by variations in the intensity of continental winds, themselves related to diel temperature variations over the continent. The occurrence of a summer sea breeze phenomenon was clearly observed at DDU in earlier years (Pettré et al., 1993; Jourdain, 2001; Angot et al., 2016). It may have been prevented by the particularly large sea ice extent during January 2017.

4.3. Sharp intra-daily isotopic variations and added value of water isotopes measurements

Finally, the fact that the impact of katabatic winds is also obvious in diel cycles of humidity and temperature questions the added value of measuring the isotopic composition of water vapor in addition to measurements of humidity only for the study of water cycle organization. Still, our record permits to identify at least one case in which continuous measurements of $\delta^{18}O$ and d-excess in the water vapor reveal an event not captured in the temperature and humidity series. We focus on a particular rapid event which occurred on December 28th, with a 3 h sharp negative peak of $\delta^{18}O$ of 8.5‰ (with $\delta^{18}O$ values reaching −34‰), close to the amplitude of the average diel cycle (Fig. 8). The associated d-excess increase is very strong and reaches 26‰, i.e. more than twice larger than the amplitude of the diel cycle during clear sky conditions. While the beginning of this remarkable isotopic excursion (decrease in $\delta^{18}O$ and increase in d-excess) corresponds to a decrease in humidity, hence probably an increase of arrival of dry air from the continent, the d-excess abrupt decrease and $\delta^{18}O$ abrupt increase 3 h later are in phase with abrupt change in the wind strength. This particular event shows the potential of water isotopes measurements to bring an added value on our knowledge of the atmospheric dynamics. It also shows that the atmospheric dynamics and associated wind characteristics should be considered for further interpretation of the water isotopic records in ice cores from coastal Adélie Land.

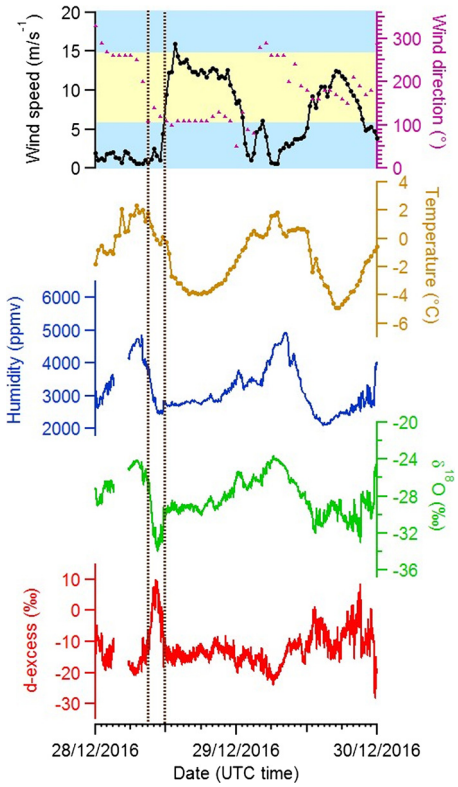


Fig. 8. Focus on a peak of $\delta^{18}O$ and d-excess (vertical dashed brown lines) on the 28th of December 2016. Wind strength and temperature data are from Cap Prud'homme to have a better temporal resolution (30 min).

5. Conclusion and perspectives

We presented the first water vapor isotopic record at the coastal station DDU in Adélie Land, a region strongly influenced by katabatic winds. During a 40-day measurement period, we evidenced clear and strong diel cycles especially during clear sky conditions. They can be explained by the occurrence of strong katabatic winds when continental temperature is low. During the coldest hours of the day, continental gravity winds increase downslope leading to enhanced arrival of low $\delta^{18}O$ and high d-excess in the water vapor at DDU. The comparison with available water vapor records in other polar sites supports close links between katabatic wind regimes and isotopic diel variations. Indeed, while diel cycles are not clearly seen in the water vapor isotopic composition of polar coastal sites of Ivittuut and Syowa, strong isotopic diel cycles are observed in the water vapor of the windiest coastal sites affected by diel variations of katabatic wind speed (Kangerlussuaq and DDU).

Since our water vapor isotopic record is longer at DDU than the one recorded at Kangerlussuaq, we are also able to highlight the

added value of water isotopes with respect to humidity record for the study of water cycle in Adélie Land. In particular, short (∼3 h) peaks in $\delta^{18}O$ and d-excess as captured in our record correspond to abrupt changes in wind strength. This confirms that $\delta^{18}O$ of water vapor in coastal regions affected by katabatic winds is much more sensitive to air mass origins than e.g. to temperature or humidity. This finding has the potential to influence the interpretation of coastal ice core records in these regions (Goursaud et al., 2017).

The insights from our field campaign may not be fully representative of average conditions at DDU. One of the limits of our study is that sea ice did not break down at DDU during the 2016–2017 summer season, a rare but not unusual situation which very probably affected DDU weather conditions, including surface water vapor and its isotopic composition. Convection can also occur over an ocean free of ice leading to non-local mixing with the atmosphere above the boundary layer potentially affecting the isotopic composition. Obtaining longer records, including winter periods, is important to encompass a larger range of weather and climate conditions to further inform the interpretation of the isotopic records in Adélie Land.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013)/ERC grant agreement n° [306045]. We acknowledge the support of IPEV (programs ADELISE - 1205, NIVO2 - 1110, GLACIOCLIM - SAMBA - 411, ASUMA ITASE - 1154). Many thanks to Bruno Jourdain, Doris Thuillier and the technical staff at the Dumont d'Urville station in summer 2016–2017 for strong support. Support for this study was also obtained from the LEFE programs ADELISE and NEVE-CLIMAT as well as ANR ASUMA. Finally, we thank deeply Hans Christian Steen Larsen, Jean-Louis Bonne, Naoyuki Kurita, Ben Kopec and François Ritter for sharing the raw files of climate and isotopic data used for building Table 2.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.03.004.

References

Agosta, C., Amory, C., Kittel, C., Orsi, A., Favier, V., Gallée, H., van den Broeke, M.R., Lenaerts, J.T.M., van Wessem, J.M., van de Berg, W.J., Fettweis, X., 2019. Estimation of the Antarctic surface mass balance using the regional climate model MAR (1979–2015) and identification of dominant processes. Cryosphere 13, 281–296. https://doi.org/10.5194/tc-13-281-2019.

Altnau, S., Schlosser, E., Isaksson, E., Divine, D., 2015. Climatic signals from 76 shallow firn cores in Dronning Maud Land, East Antarctica. Cryosphere 9, 925–944. https://doi.org/10.5194/tc-9-925-2015.

Amory, C., Trouvilliez, A., Gallée, H., Favier, V., Naaim-Bouvet, F., Genthon, C., et al., 2015. Comparison between observed and simulated aeolian snow mass fluxes in Adélie Land, East Antarctica. Cryosphere 9 (4), 1373–1383. https://doi.org/10.5194/tc-9-1373-2015.

Angot, H., Dion, I., Vogel, N., Legrand, M., Magand, O., Dommergue, A., 2016. Multi-year record of atmospheric mercury at Dumont d'Urville, East Antarctic coast: continental outflow and oceanic influences. Atmos. Chem. Phys. 16 (13), 8265–8279.

Barral, H., Genthon, C., Trouvilliez, A., Brun, C., Amory, C., 2014. Blowing snow in coastal Adélie Land, Antarctica: three atmospheric-moisture issues. Cryosphere 8 (5), 1905–1919. https://doi.org/10.5194/tc-8-1905-2014.

Bindschadler, R., Vornberger, P., Fleming, A., Fox, A., Mullins, J., Binnie, D., et al., 2008. The Landsat image mosaic of Antarctica. Remote Sens. Environ. 112 (12), 4214–4226.

Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Delmotte, M., Risi, C., Sodemann, H., Steen-Larsen, H., 2014. The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland. Atmos. Chem. Phys. 14 (9), 4419–4439.

Casado, M., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Genthon, C., Kerstel, E., Kassi, S., et al., 2016. Continuous measurements of isotopic composition of water vapour on the East Antarctic Plateau. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 1–26. https://doi.org/10.5194/acp-2016-8.

Durán-Alarcón, C., Boudevillain, B., Genthon, C., Grazioli, J., Souverijns, N., van Lipzig, N.P.M., et al., 2018. The vertical structure of precipitation at two stations in East Antarctica derived from micro rain radars. Cryosphere 13, 247–264. https://doi.org/10.5194/tc-13-247-2019.

Favier, V., Agosta, C., Genthon, C., Arnaud, L., Trouvillez, A., Gallée, H., 2011. Modeling the mass and surface heat budgets in a coastal blue ice area of Adelie Land. Antarctica 116, 1–14. https://doi.org/10.1029/2010JF001939.

Gallée, H., Pettré, P., 1998. Dynamical constraints on katabatic wind cessation in Adélie Land, Antarctica. J. Atmos. Sci. 55 (10), 1755–1770.

Garratt, J., 1994. Review: the atmospheric boundary layer. Earth-Sci. Rev. 37, 89–134. https://doi.org/10.1016/0012-8252(94)90026-4.

Goursaud, S., Masson-Delmotte, V., Favier, V., Preunkert, S., Fily, M., Gallée, H., et al., 2017. A 60-year ice-core record of regional climate from Adélie Land, coastal Antarctica. Cryosphere 11 (1), 343–362.

Goursaud, S., Masson-Delmotte, V., Favier, V., Preunkert, S., Fily, M., Gallée, H., et al., 2016. A sixty year ice-core record of regional climate from Adélie Land, coastal Antarctica. Cryosphere Discuss. 2016, 1–36. https://doi.org/10.5194/tc-2016-179.

Grazioli, J., Genthon, C., Boudevillain, B., Duran-Alarcon, C., Del Guasta, M., Jean-Baptiste, M., Berne, A., 2017. Measurements of precipitation in Dumont d'Urville, Adélie Land, East Antarctica. Cryosphere 11 (4), 1797.

Jourdain, B., 2001. Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du soufre aux hautes latitudes sud (station Dumont d'Urville).

Jouzel, J., 2013. Water Stable Isotopes: Atmospheric Composition and Applications in Polar Ice Core Studies, 2nd ed. Treatise on Geochemistry, vol. 5. Elsevier Ltd.

Jouzel, J., Delaygue, G., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Risi, C., Vimeux, F., 2013. Water isotopes as tools to document oceanic sources of precipitation. Water Resour. Res. 49 (11). https://doi.org/10.1002/2013WR013508.

König-Langlo, G., King, J., Pettré, P., 1998. Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville, Neumayer, and Halley. J. Geophys. Res., Atmos. 103 (D9), 10935–10946.

Kopec, B., Lauder, A., Posmentier, E., Feng, X., 2014. The diel cycle of water vapor in west Greenland. J. Geophys. Res., Atmos. 119 (15), 9386–9399.

Kurita, N., Hirasawa, N., Koga, S., Matsushita, J., Steen-Larsen, H.C., Masson-Delmotte, V., Fujiyoshi, Y., 2016a. Identification of air masses responsible for warm events on the East Antarctic coast. SOLA 12, 307–313.

Kurita, N., Hirasawa, N., Koga, S., Matsushita, J., Steen-Larsen, H.C., Masson-Delmotte, V., Fujiyoshi, Y., 2016b. Influence of large-scale atmospheric circulation on marine air intrusion toward the East Antarctic coast. Geophys. Res. Lett. 43 (17), 9298–9305. https://doi.org/10.1002/2016GL070246.

Kusahara, K., Hasumi, H., Fraser, A.D., Aoki, S., Shimada, K., Williams, G.D., et al., 2017. Modeling ocean–cryosphere interactions off Adélie and George V Land, East Antarctica. J. Climate 30 (1), 163–188.

Landais, A., Casado, M., Prié, F., Magand, O., Arnaud, L., Ekaykin, A., et al., 2017. Surface studies of water isotopes in Antarctica for quantitative interpretation of deep ice core data. C. R. Geosci. https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.05.003.

Liu, H., Jezek, K., Li, B., Zhao, Z., 2001. Radarsat Antarctic Mapping Project Digital Elevation Model Version 2. National Snow and Ice Data Center, Digital Media, Boulder, Colorado, USA.

Marshall, G.J., 2003. Trends in the Southern Annular Mode from observations and reanalyses. J. Climate 16 (24), 4134–4143.

Massom, R.A., Stammerjohn, S.E., 2010. Antarctic sea ice change and variability – physical and ecological implications. Polar Sci. 4 (2), 149–186.

Massom, R., Reid, P., Stammerjohn, S., Raymond, B., Fraser, A., Ushio, S., 2013. Change and variability in East Antarctic sea ice seasonality, 1979/80–2009/10. PLoS ONE 8 (5), e64756.

Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R.T., et al., 2008. A review of antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. J. Climate 21 (13), 3359–3387. https://doi.org/10.1175/2007JCLI2139.1.

Moore, M., Blossey, P.N., Muhlbauer, A., Kuang, Z., 2016. Microphysical controls on the isotopic composition of wintertime orographic precipitation. J. Geophys. Res., Atmos. 121, 7235–7253. https://doi.org/10.1002/2015JD023763.

Périard, C., Pettré, P., 1993. Some aspects of the climatology of Dumont d'Urville, Adélie land, Antarctica. Int. J. Climatol. 13 (3), 313–328.

Pettré, P., Payan, C., Parish, T.R., 1993. Interaction of katabatic flow with local thermal effects in a coastal region of Adelie Land, East Antarctica. J. Geophys. Res., Atmos. 98 (D6), 10429–10440.

Ritter, F., Steen-larsen, H.C., Werner, M., Masson-delmotte, V., Orsi, A., Behrens, M., et al., 2016. Isotopic exchange on the diurnal scale between near-surface snow and lower atmospheric water vapor at Kohnen station, East Antarctica. Cryosphere, 1–35. https://doi.org/10.5194/tc-2016-4.

Smith, J.A., Hillenbrand, C.-D., Kuhn, G., Larter, R.D., Graham, A.G., Ehrmann, W., et al., 2011. Deglacial history of the West Antarctic Ice Sheet in the western Amundsen Sea embayment. Quat. Sci. Rev. 30 (5), 488–505.

Steen-Larsen, H.C., Johnsen, S.J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., et al., 2013. Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. Atmos. Chem. Phys. 13 (9), 4815–4828.

Steen-Larsen, H.C., Masson-Delmotte, V., Hirabayashi, M., Winkler, R., Satow, K., Prié, F., et al., 2014. What controls the isotopic composition of Greenland surface snow? Clim. Past 10 (1), 377–392. https://doi.org/10.5194/cp-10-377-2014.

Steen-Larsen, H.C., Masson-Delmotte, V., Sjolte, J., Johnsen, S.J., Vinther, B.M., Bréon, F.-M., et al., 2011. Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM shallow firn/ice cores in northwest Greenland. J. Geophys. Res., Atmos. 116 (D6). https://doi.org/10.1029/2010JD014311.

Stenni, B., Scarchilli, C., Masson-Delmotte, V., Schlosser, E., Ciardini, V., Dreossi, G., et al., 2016. Three-year monitoring of stable isotopes of precipitation at Concordia Station, East Antarctica. Cryosphere 10 (5), 2415.

Tamura, T., Ohshima, K.I., Fraser, A.D., Williams, G.D., 2016. Sea ice production variability in Antarctic coastal polynyas. J. Geophys. Res., Oceans 121 (5), 2967–2979.

Thomas, E.R., van Wessem, J.M., Roberts, J., Isaksson, E., Schlosser, E., Fudge, T.J., et al., 2017. Review of regional Antarctic snow accumulation over the past 1000 years. Clim. Past Discuss.

Titchner, H.A., Rayner, N.A., 2014. The Met Office Hadley Centre sea ice and sea surface temperature data set, version 2: 1. Sea ice concentrations. J. Geophys. Res., Atmos. 119 (6), 2864–2889.

Touzeau, A., Landais, A., Stenni, B., Uemura, R., Fukui, K., Fujita, S., et al., 2016. Acquisition of isotopic composition for surface snow in East Antarctica and the links to climatic parameters. Cryosphere 10 (2), 837–852. https://doi.org/10.5194/tc-10-837-2016.

Tremoy, G., Vimeux, F., Mayaki, S., Souley, I., Cattani, O., Risi, C., et al., 2012. A 1-year long $\delta^{18}O$ record of water vapor in Niamey (Niger) reveals insightful atmospheric processes at different timescales. Geophys. Res. Lett. 39 (8).

Wendler, G., Stearns, C., Weidner, G., Dargaud, G., Parish, T., 1997. On the extraordinary katabatic winds of Adélie Land. J. Geophys. Res., Atmos. 102 (D4), 4463–4474.

Dans ce premier enregistrement de la composition isotopique de la vapeur en région côtière de la Terre Adélie, nous avons mis en évidence l'influence des régimes de vent catabatique sur le cycle hydrologique. Durant les heures les plus froides de la journée, l'inversion de température sur le continent donne naissance à un flux catabatique qui apporte sur la côte de l'air sec et froid très appauvri en ^{18}O. Durant les heures les plus chaudes, à défaut d'observer un flux anabatique clair, nous avons effectivement un changement de source d'humidité. Les simulations réalisées grâce au modèle MAR ont permis d'identifier une convection sur la colonne atmosphérique au niveau de DDU en lieu et place de l'advection horizontale. La comparaison avec d'autres sites polaires, où d'importants cycles diurnes sont observés, confirme d'ailleurs les liens étroits entre les régimes de vents catabatiques et les variations isotopiques diurnes, à l'exception des sites d'Ivittuut (situé sur la côte sud du Groenland) et de Syowa (situé sur la côte Est Antarctique). La corrélation entre le signal de température et de δ^{18}O est faible (R=0.24), cela confirme que le δ^{18}O de la vapeur d'eau dans les régions côtières est beaucoup plus sensible aux origines de la masse d'air que, par exemple, à la température. Cette constatation peut influencer l'interprétation des enregistrements des carottes de glace côtières dans ces régions (Goursaud et al., 2018).

Les résultats présentés à la suite de cette campagne de mesures peuvent ne pas être représentatifs des conditions globales de DDU. En effet, l'été 2016/2017 a été caractérisé par des conditions de glace de mer exceptionnelles. Il n'y a eu aucune débâcle cette année-là, l'eau libre se trouvant à 300 km de la base. On imagine que cela a affecté les conditions météorologiques durant l'été et a minima, le cycle hydrologique. Les échanges eau-couche limites sont en effet limités en présence de glace de mer et cela provoque l'absence de source locale d'humidité, particulièrement dans la cas de convection dans la colonne atmosphérique. Il serait intéressant d'étudier la variations du cycle diurnes dans d'autres conditions de glace de mer. Plus généralement, il est important d'obtenir des enregistrements plus longs, y compris pour les périodes hivernales, afin de comparer des conditions météorologiques et climatiques différentes et leurs impacts sur le cycle hydrologique atmosphérique et la composition isotopique de la vapeur d'eau pour mieux interpréter les enregistrements isotopiques de la Terre Adélie.

5.3.3 Nouvelle campagne de mesure de la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation à DDU : ADELISE

Comme je l'ai constaté lors de l'étude précédente sur la carotte ASUMA-2016-7, nous n'arrivons pas à comprendre l'ensemble du signal isotopique enregistré dans les carottes de glace en Terre Adélie. Dans Bréant et al. (2019) nous avons affiné notre compréhension du cycle hydrologique local en attribuant à différentes sources de masse d'air une composition isotopique spécifique. Ce travail doit être étendu à plusieurs saisons sur plusieurs années. C'est l'objectif du projet ADELISE dans lequel s'insère ce travail de thèse. Il s'agit d'étendre l'étude entreprise dans Bréant et al. (2019) à compter de Janvier 2019. Dans la suite je détaille les données actuellement disponibles et le travail de post-traitement qui permet l'analyse de certains mécanismes. Après un rapide descriptif des différents régimes météorologiques caractéristiques, nous discuterons de l'influence de la glace de mer l'été sur la dynamique du cycle hydrologique et de l'impact des évènements extrêmes sur la signature isotopique dans la région.

FIGURE 5.17 – Left: Quentin Perret making the mast hole. Right: Amaelle Landais and I standing next to the mast where the inlet is fixed. The blue building is the "labo glacio".

Mesures de composition isotopique dans la vapeur

La première étape pour poursuivre l'étude commencée dans Bréant et al. (2019) fut d'installer de nouveau un analyseur Picarro L2140-i ainsi qu'un instrument d'étalonnage, par la suite appelé LHLG (for Low-humidity level generator, **?**)

(figure 5.17 et 5.18) dans la salle des pompes du bâtiment Glacio, à DDU, en Décembre 2018. La prise d'air est située à 1m au dessus du toit du bâtiment et connectée à l'analyseur Picarro via un tube en PFA chauffé à 30°C par un cordon chauffant et isolé thermiquement (voir figure 5.17). Afin de garantir un jeu de données de qualité, je les ai calibrées selon le protocole défini ci-après.

La correction des données de vapeur Dans cette partie, je présente le bilan de deux campagnes importantes (été austral 2018/2019 et novembre 2019) de mesures de la correction à apporter aux données issues du Picarro L2130-i en plus des mesures de standard isotopique de vapeur quotidiennes. Toutes les valeurs présentées sont accompagnées d'une barre d'erreur estimée comme la déviation standard d'un point de mesure. Chaque point de mesure présenté est en fait la moyenne effectuée sur des paliers de 10 minutes soit environ 600 mesures de l'analyseur Picarro (le Picarro L2130-i fonctionne à 1Hz). Durant la campagne d'installation, nous avons noté un dysfonctionnement sur le LHLG. En conséquence, la stabilité des paliers générés n'est pas optimale et l'utilisation de 2 standards en parallèle est impossible.

FIGURE 5.18 – The full set-up inside the "labo glacio". Left square: Picarro L2130-i. Right square: The low-humidity level generator (LHLG) (**?**).

La dépendance en humidité Grâce au set-up instrumental décrit ci-dessus, nous avons réalisé deux séries de mesure pour étalonner correctement l'analyseur Picarro et sa dépendance en humidité. Nous avons généré de la vapeur à des paliers très stables d'humidité pendant plusieurs dizaines de minutes.

La figure 5.19 rassemble les résultats des 2 campagnes d'étalonnage (décembre

2018 et décembre 2019) 150 *ppmv* à 1500 *ppmv*. Les mesures à relativement haute humidité (>1500 *ppmv*) de cette étude ont été réalisées avec un SDM (Standard Delivery Module, instrument d'étalonnage de Picarro Inc.) au laboratoire (LSCE) par Olivier Cattani [4]. Nous pouvons constater que les valeurs mesurées en 2018 et en 2019 avec le LHLG sont très proches, c'est un résultat intéressant : il nous montre la stabilité de la dépendance en humidité de l'instrument et la faible dérive sur une année. De plus, durant la première campagne d'étalonnage, nous avons testé le set-up avec 2 standards différents (FP5 (δ^{18}O = -50.64 ‰ et δD = -395.9 ‰) et NEEM (δ^{18}O = -33.56 ‰ et δD = -257.6 ‰). Actuellement, l'instrument d'étalonnage fonctionne quotidiennement avec l'injection du standard NEEM. La moyenne annuelle de l'humidité mesurée par l'analyseur Picarro est de 1800 *ppmv* à DDU. L'incertitude associée à la correction (à 1800 *ppmv*) est de 1 ‰ et de 4 ‰ pour le δ^{18}O et le δD respectivement.

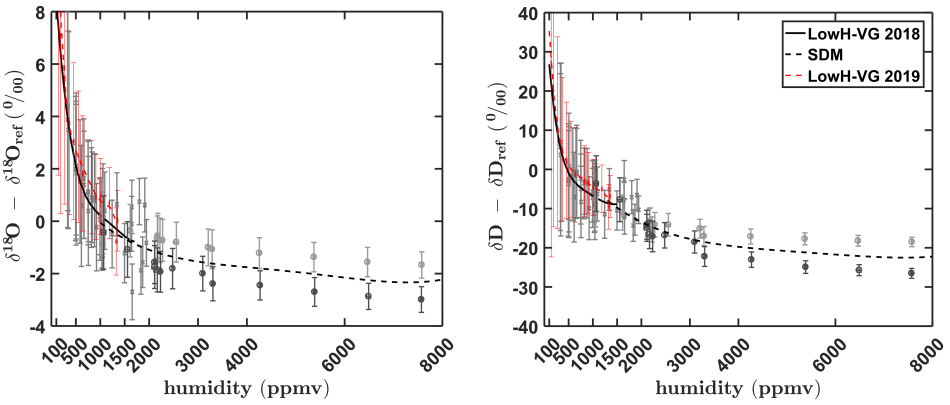


FIGURE 5.19 – Humidity dependence response of the Picarro analyser estimated for a) δ^{18}O and b) δD. Data points are plotted with 1 standard deviation uncertainty estimation (whiskers). Lines show associated polynomial fits. Measurements were performed at DDU with the LHLG (crosses), except for some data points (circles and the corresponding dotted line) which were obtained in laboratory (LSCE) with a SDM.

La dépendance à la composition isotopique Sur la figure 5.20 je présente les données qui servent à l'étalonnage *isotope* − *isotope*, les valeurs de composition isotopique vraies versus les valeurs mesurées. J'ai ainsi établi la

4. Pour le moment, le LHLG n'est pas dimensionné pour générer de la vapeur d'eau contenant plus de 2400 *ppmv* d'eau et la génération n'est plus stable au delà. De plus, à DDU, un problème technique nous a empêché de générer de l'air contenant plus de plus de 1500 *ppmv* d'eau. La question d'une amélioration du LHGL est à l'étude, il est sans doute nécessaire de chauffer les cavités de mélange (air sec-eau) afin d'augmenter la pression de saturation de l'air.

dépendance de la mesure à la composition isotopique de l'échantillon mesuré. Nous avons mesuré plusieurs fois chacun des standards, à 1100 *ppmv*, ce qui explique une certaine dispersion des mesures. Les pentes sont très proches de 1, 0.99 et 1.03 respectivement pour le δ^{18}O et le δD. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs obtenues (erreur de 3 % maximum) sur d'autres instruments (Leroy-Dos Santos et al. (2020) et l'ensemble du parc d'analyseur Picarro de l'équipe GLACCIOS). Ces valeurs ont été obtenues lors de la campagne d'installation, en Décembre 2018. Comme mentionné plus haut, le LHLG fonctionne avec le standard NEEM principalement. Quelques mesures de FP5 ont été réalisées en Décembre 2019 et ont permis de vérifier que cette relation $isotope - isotope$ est stable dans le temps, comme sur l'ensemble du parc d'analyseur Picarro utilisé dans l'équipe GLACCIOS. Nos mesures brutes ne seront pas corrigées de cette dépendance, le biais de 3% étant nettement inférieur à l'incertitude liée à la correction de la dépendance à l'humidité.

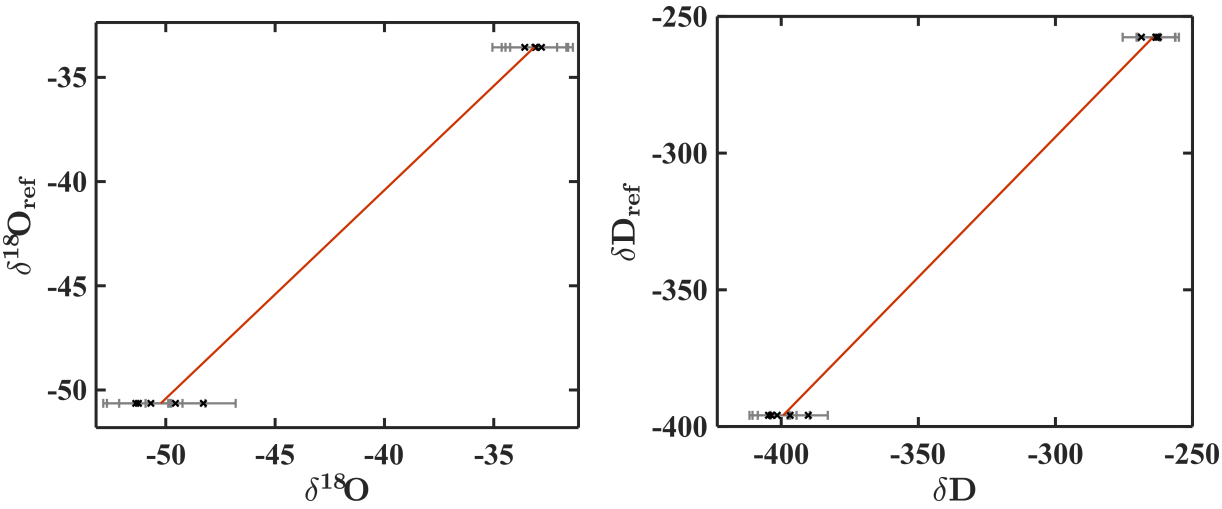


FIGURE 5.20 – Relationship between measured isotopic values and true isotopic value for a) δ^{18}O and b) δD. Measurements have been performed using NEEM and FP5 home made standards, at a humidity level of 1000 ppmv.

L'erreur sur la mesure d'humidité On corrige également la mesure de l'humidité (en *ppmv*) de l'analyseur Picarro, en comparant les valeurs mesurées aux données de Météo France. Classiquement, ces stations météo mesurent l'humidité relative et non la quantité de molécules d'eau présentes dans l'air. Alors, pour comparer les données, j'ai utilisé les équations 5.3, 5.4 et 5.5. Les résultats sont présentés sur la figure 5.21. La relation est linéaire (R=0.99) et la pente proche de 1 (pente = 0.97). On ne corrigera donc pas les données du Picarro, cela entraînera un biais compris entre 15 et 200 *ppmv* (pour des

valeurs mesurées par l'analyseur Picarro allant de 500 et 7000 *ppmv*, soit 3%).

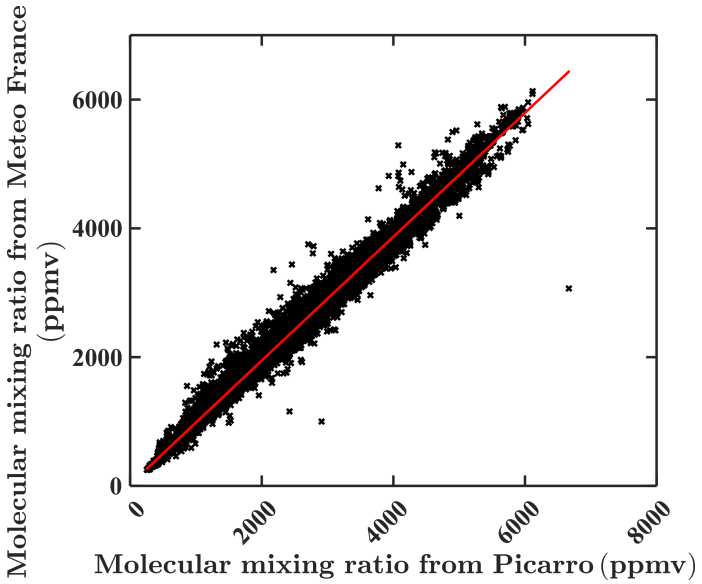


FIGURE 5.21 – Mixing ratio measured by an independent sensor from Meteo France station versus mixing ratio measured by the Picarro (hourly averaged)

La mesure et la correction de la dérive Il y a une incertitude sur les mesures qui est liée à la précision interne de l'instrument et l'incertitude sur sa dérive. Afin d'estimer cette incertitude (la fluctuations de la mesure) et éventuellement corriger les données, nous mesurons quotidiennement un standard à une humidité fixe (1100 *ppmv*). La différence entre la mesure quotidienne et la valeur vraie du standard nous donnera notre correction de dérive. Sur la figure 5.22, je présente la série de mesures validées de l'année 2019. Les mesures de standard sont considérées comme valides si les critères de stabilités sont respectés (écart-type inférieur à 10 *ppmv* pour l'humidité, et à 0.6 ‰ pour le δ^{18}O et une pente inférieure à 50 $ppmv.h^{-1}$ sur le plateau d'humidité généré). On notera 3 périodes de maintenance importante (voir figure 5.22) qui sont associées à des valeurs de δ^{18}O autour de -33 ‰ lorsque la moyenne est de -29.7 ‰. Les mesures de standard les jours suivants ces périodes sont de nouveau autour de la valeur moyenne pour le δ^{18}O. Ces variations (4 ‰) sont bien supérieures à celles observées sur le drift moyen (< 1 ‰$.yr^{-1}$) grâce aux 2 campagnes de mesures de la dépendance en humidité à 11 mois d'intervalle (campagnes réalisées dans des conditions similaires : avec un opérateur dédié aux instruments sur plusieurs jours et une utilisation quasi continue de l'instrument d'étalonnage).

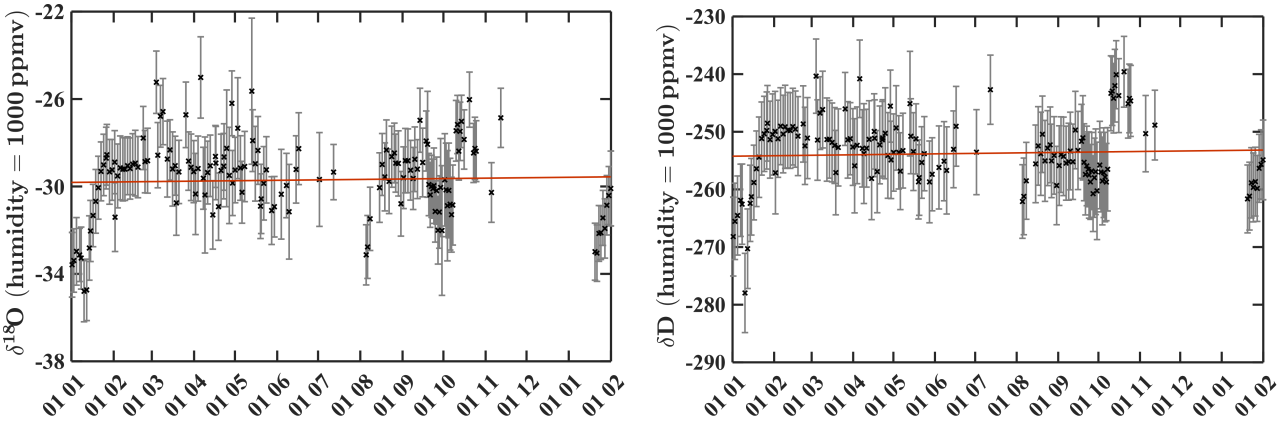


FIGURE 5.22 – Full standard water vapor measurements performed with the Picarro L2130-i over the period from December 2018 to February 2020 (δ^{18}O in left panel and δD in the right panel). Water vapor has been generated by the home made calibration instrument at a 1100 ± 100 ppmv humidity level. Data are corrected from the humidity dependency. The red lines show the estimated drift from the full data set. Data from November to December 2019 are missing due to intense humidity calibration campaign. In addition, 3 main maintenance periods should be noted: December 2018/January 2019 (the installation of the experiment), early September 2019 and January 2020.

Dans un premier temps, j'ai corrigé les mesures de l'analyseur Picarro du biais lié à la variabilité interne de l'instrument et à la dérive grâce à cette série de mesures de standard (voir figure 5.23). La différence entre les signaux de δ^{18}O et δD corrigées et non-corrigés est faible. Par contre, le signal de $d - excess$ après correction est très différent, excepté après les 3 periodes de maintenance mentionnées plus haut. Les valeurs du $d - excess$ corrigé atteignent régulièrement des valeurs supérieurs à 30 ‰, ce qui est très élevé pour la région (Bréant et al., 2019). Il faut noter que les périodes de maintenance sont caractérisées par des interventions régulières d'un opérateur (i.e. l'hivernant responsable) où l'ensemble du générateur d'humidité est séché longtemps, les bulles retirées des différents tubes, par exemple. Le reste du temps, le LHLG fonctionne de manière automatique. Au final, je conclus que la correction de la dérive appliquée aux mesures brutes crée un artefact. Cela est motivé par les valeurs hors-norme de $d - excess$ et les différences très importantes entre les mesures de standard avec et sans opérateur. De plus, à Dôme C (où exactement la même expérience est installée) les mesures de standard ne montrent pas ce niveau de variabilité pendant le fonctionnement de routine (1 mesure toutes les 36 heures de manière automatique). La variabilité observée des mesures de routine de standard (figure 5.22) est due au LHLG et non à la précision in-

terne de l'analyseur Picarro. Nous sommes actuellement en train de chercher la cause de ce dysfonctionnement en mode automatique avec Xavier de Labriolle, l'hivernant de la TA 71.

Conclusion : bilan et incertitude Dans le paragraphe sur la correction liée à la dépendance en humidité, nous avons observé que la dérive moyenne sur une année est très faible (0.3 ‰.yr^{-1} et 0.8‰.yr^{-1} respectivement pour le δ^{18}O et δD) ce qui est en accord avec ce qui a été observé au Svalbard (Leroy-Dos Santos, 2019). Finalement, ces résultats (incertitude de la validité de nos mesures de standard et artefact possible de la correction de la dérive) nous incitent à ne pas utiliser les mesures de routines de standard pour corriger les données de l'analyseur Picarro. De plus, les fluctuations des mesures quotidiennes (à humidité constante, voir annexe 9) de standard au Svalbard pendant 4.5 ans sont de 0.2 ‰ et 0.8 ‰ maximum pour le δ^{18}O et le δD respectivement. Ces valeurs sont nettement inférieures à l'incertitude associée à la correction de la dépendance à l'humidité autour de 1800 *ppmv* (la valeur moyenne de l'humidité mesurée à DDU, voir tableau 5.4). Nous corrigeons nos mesures brutes de la dérive moyenne annuelle estimée plus haut et de la dépendance à l'humidité (voir figure 5.19). L'incertitude associée à nos mesures est de 1 ‰ et de 4 ‰ pour le δ^{18}O et le δD respectivement.

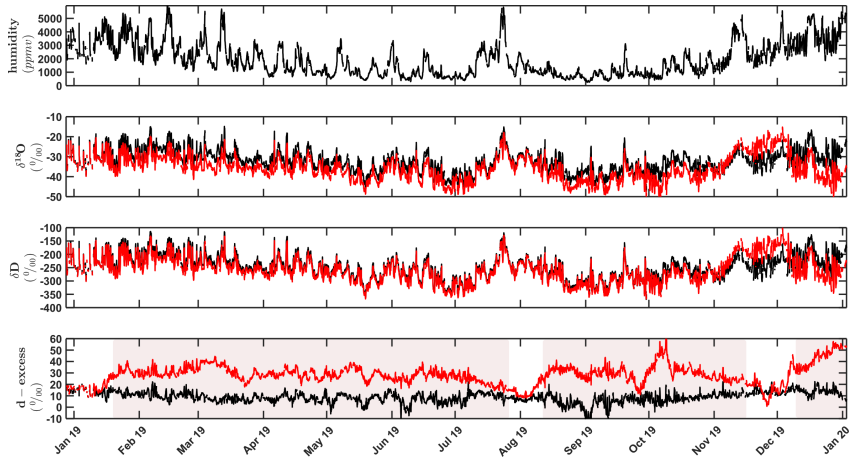


FIGURE 5.23 – From top to bottom: humidity, δ^{18}O, δD and $d-excess$ of atmospheric water vapor at 10 m.a.s.l. The black lines correpond to the data series corrected for humidity dependence and the red lines to the data series corrected for humidity dependence and drift correction (see text). d-excess signal shows clear artefact due to drift correction (pale pink areas).

Le signal isotopique dans la vapeur

La figure 5.24 présente l'ensemble de la série temporelle corrigée comme expliqué ci-avant. Il y a une saisonnalité claire des différents paramètres présentés (température, humidité, δ^{18}O, δD et $d - excess$). Les valeurs hautes sont concentrées en été alors que les valeurs basses se retrouvent en hiver (voir tableau 5.4).

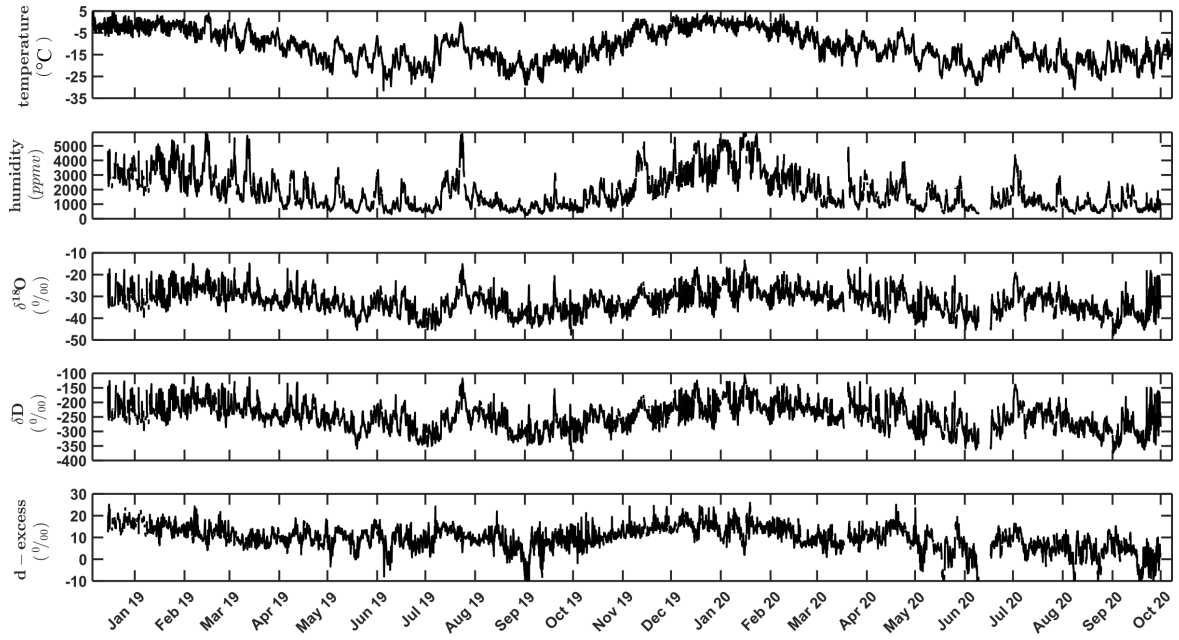


FIGURE 5.24 – From top to bottom: temperature, humidity, δ^{18}O, δD and $d - excess$ of atmospheric water vapor at 10 m. The full data series (black) was corrected following the calibration procedure described in the main text.

Il y a une co-variance importante entre le δ^{18}O et l'humidité, bien plus qu'entre le δ^{18}O et la température voir figure 5.25. L'ensemble des corrélations a été calculé et rassemblé dans le tableau 5.5. Dans la précédente campagne de mesure (i.e. Bréant et al. (2019)) nous avions constaté une faible corrélation entre le δ^{18}O et la température l'été sur une période de 40 jours, nous le constatons de nouveau (R=0.2) en 2019 et 2020, par contre, l'hiver ces deux paramètres sont bien mieux corrélés (R=0.6) et c'est vrai pour l'ensemble des variables présentées. Cela confirme que l'été, le cycle diurne imposé par la position zénithale du soleil est le plus grand facteur d'influence sur le cycle hydrologique. D'ailleurs, dans le tableau 5.4, on constate que la variabilité de tous les paramètres, à l'exception de l'humidité, est plus importante l'hiver. En effet, la Terre Adélie pendant l'hiver est soumis à un flux catabatique stationnaire (cycles diurnes absents ou très faibles) qui est fortement perturbé

par le passage de dépression qui, sur fond d'air froid et sec, correspondent à des grands pics d'humidité et de température. Il est intéressant de noter que la relation δ^{18}O-*humidité* est plutôt linéaire (excepté pour les valeurs très basses de δ^{18}O), ce qui contraste avec d'autres sites côtiers (i.e. Leroy-Dos Santos (2019)) où la distribution est hybride et se situe entre la courbe de distillation pure (voir partie 2.2.1) et le mélange entre 2 masses d'air (voir partie 2.2.5). On notera également que la corrélation change de signe entre les mois d'été et les mois d'hiver lorsque l'on regarde la relation δ^{18}O vs $d-excess$ (-0.3 et 0.3). D'ailleurs, malgré une forte corrélation entre le δ^{18}O et la température (R=0.7) ou le $d-excess$ et la température (R=0.7), le δ^{18}O et $d-excess$ ne sont que peu corrélés entre eux (R=0.4) à l'échelle horaire sur l'ensemble de la série.

Months	temperature	humidity	δ^{18}O	$d-excess$
DJF	-2.5 ± 2.4	3300 ± 1000	-27.5 ± 3.3	11.8 ± 3.2
JJA	-17.0 ± 5.1	1200 ± 800	-34.4 ± 4.7	5.1 ± 4.6
SON	-13.7 ± 6.3	1400 ± 800	-35.1 ± 4.0	6.0 ± 5.8
MAM	-12.6 ± 4.5	1600 ± 800	-32.1 ± 4.2	7.3 ± 3.9

TABLE 5.4 – Seasonal mean temperature, humidity, δ^{18}O and $d-excess$ of atmospheric air. Uncertainty is equal to one standard deviation.

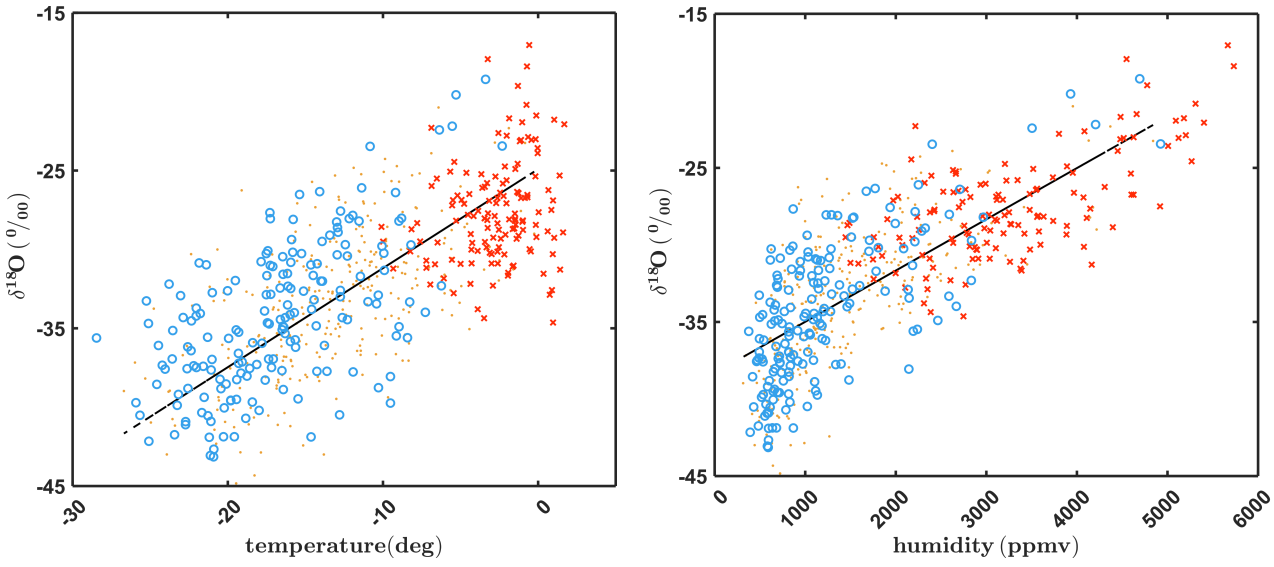


FIGURE 5.25 – Observed relationship between surface water vapor δ^{18}O and surface air temperature (a) and between surface water vapor δ^{18}O and humidity (b). The colors of data points vary according to the seasons: blue circles for winter (DJF), yellow crosses for autumn (SON) and spring (MAM), red crosses for summer (JJA) seasons. The dark lines are the linear fits of the whole data sets.

Relationship	period	R	Slope
δ^{18}O	total	0.7	0.6
vs	DJF	0.2	2.8
Temperature	JJA	0.6	0.9
δ^{18}O	total	0.8	$3e^{-3}$
vs	DJF	0.6	$2e^{-3}$
humidity	JJA	0.7	$4e^{-3}$
d	total	0.7	1.6
vs	DJF	0.4	0.5
temperature	JJA	0.7	1.1
d	total	0.6	381
vs	DJF	0	//
humidity	JJA	0.5	313
d	total	0.4	1
vs	DJF	-0.3	-0.9
δ^{18}O	JJA	0.3	1
δ^{18}O	total	1	8.5
vs	DJF	1	7.8
δD	JJA	1	8.4

TABLE 5.5 – Pearson correlation coefficients and estimated slopes for the relationships between water vapor isotopic composition, humidity and air temperature. Relationships are calculated for the whole available data set, winter (JJA) and summer (DJF).

Comparaison avec un autre site côtier : Neumayer

Bagheri Dastgerdi et al. (2020) a mesuré pendant 2 ans (du 17/02/2017 au 22/01/2019) la composition isotopique de la vapeur sur une station côtière d'Antarctique, dans le secteur Atlantique. La température moyenne du site (-15.7 $°C$) et l'humidité mesurée (1800 - 1900 $ppmv$ pour 2017-2018) sont comparables aux valeurs de DDU. La composition isotopique moyenne du site en 2017 et 2018 (-33.30 ‰ and -33.08 ‰ pour le δ^{18}O) est également proche de celle de notre enregistrement (-32.3 ‰ sur toute la période disponible). L'influence du vent est différente entre les deux stations, la station Neumayer est un peu sous influence de flux catabatique, mais le vent d'Est est dominant. Ce régime de vent est caractéristique d'un système cyclonique stable présent au Nord de la station qui apporte régulièrement de l'humidité depuis l'océan Austral. C'est d'ailleurs une différence majeure entre DDU et Neumayer qui explique que l'humidité et la température soient très fortement corrélées au δ^{18}O (R = 0.88 (coefficient calculé avec le logarithme de l'humidité) et 0.89) à Neumayer, contrairement à DDU. Les mécanismes à l'origine des changements d'origine des masses d'air et d'humidité sont différents entre les deux stations

et la spécificité de DDU encourage à étudier ce site spécifiquement.

La composition isotopique des précipitations

Les précipitations sont à l'origine du signal des carottes de glace. Si nous voulons relier le signal isotopique de la vapeur que nous mesurons à ce signal, il nous faut connaître le lien entre la composition isotopique de la vapeur et la composition isotopique de la neige. Nous collectons divers échantillons de neige à Dumont D'Urville depuis le premier janvier 2018. En décembre 2017, avec Audrey Teisseire, l'hivernante lidariste de la TA 68, a commencé la campagne de prélèvements qui continue aujourd'hui, en parallèle des mesures de vapeur. Nous avons d'abord choisi plusieurs sites d'échantillonnage à Dumont d'Urville : 2 boîtes proches du LIDAR pour récolter les précipitations, une chaussette de prélèvement (sorte de manche à air fermée) proche du bâtiment Météo France pour récolter la neige soufflée, des prélèvements de neige de surface à côté du bâtiment de Géophysique et à proximité du camp d'été. Ces échantillons de neige de surface à DDU ont été complétés par des prélèvements proches de l'installation annexe Robert Guillard de Cap Prud'homme (CPh), située sur le continent à 5km de l'île des Pétrels. La composition isotopique des échantillons de DDU et de CPh étant fortement corrélés (voir figure 5.26), la distance à parcourir pour effectuer les prélèvements sur le continent n'était plus justifiée et nous avons simplifié la collecte. En Janvier 2019, Grégoire Aufresne et Guillaume Herment (respectivement hivernants "glacio" et "lidariste") ont pris la relève avec un protocole allégé : 2 prélèvements hebdomadaires de neige de surface proche du camp d'été et des prélèvements de précipitation "à l'évènement" : 1 boite située au LIDAR et 1 chaussette située à Meteo France. Les prélèvements de l'année 2020 et 2021 sont effectués respectivement par Charlène Garau et Xavier de Labriolle. La présence d'un nid de pétrels géants antarctiques à côté du dortoir été nous a fait déplacer le prélèvement de neige de surface à la croix de Prud'Homme.

L'ensemble des échantillons est renvoyé au LSCE et analysé par Bénédicte Minster sur un analyseur isotopique Picarro fonctionnant en mode liquide. Des réplicats ont été effectués sur 15 % des échantillons afin de pouvoir calculer l'incertitude (2σ) pour notre ensemble de données à 0,05 ‰ et 0,2 ‰ respectivement pour δ^{18}O et le δD.

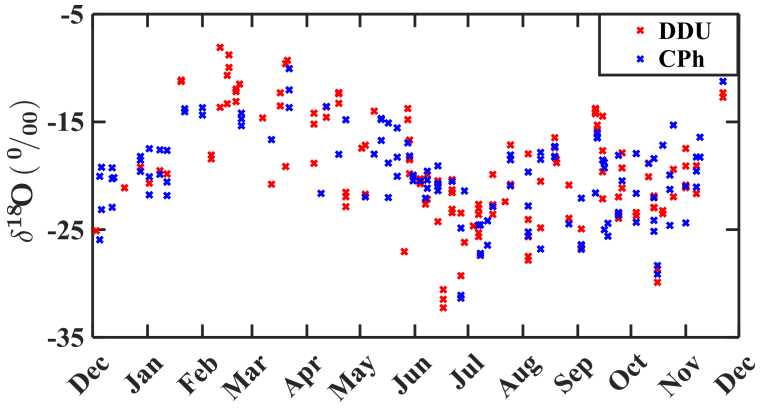


FIGURE 5.26 – $\delta^{18}O$ of snow samples collected at DDU (Red crosses) and close to CPh (blue crosses) in 2018.

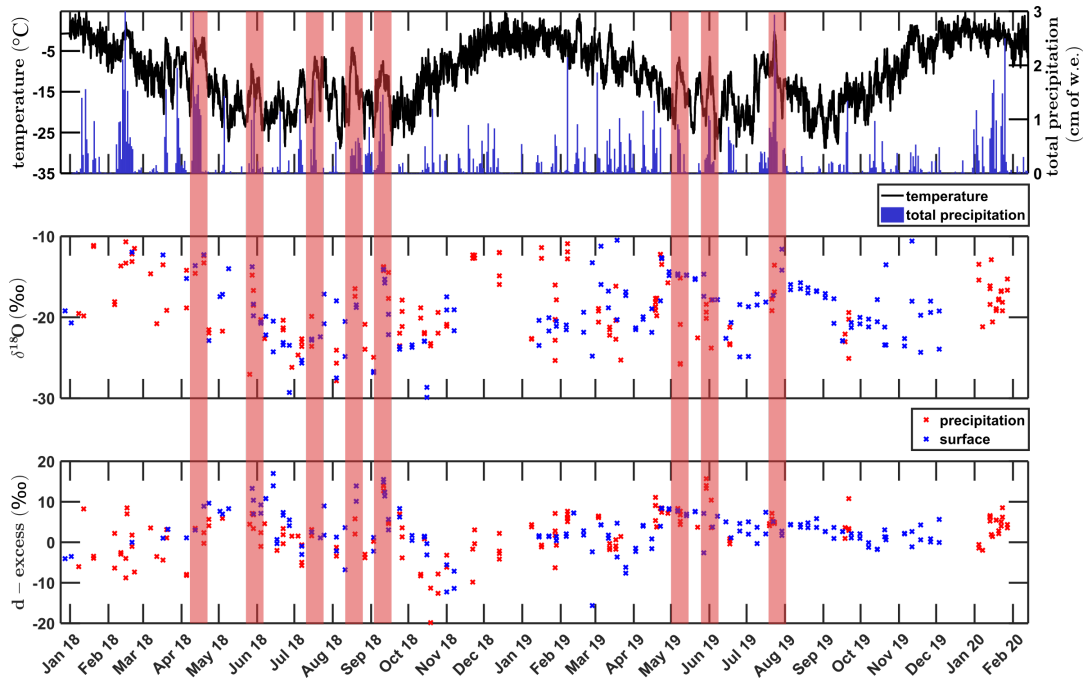


FIGURE 5.27 – In the top panel, temperature at DDU from Meteo France and precipitation from ERA-5. In the middle and bottom panels, $\delta^{18}O$ and $d - excess$ of snow samples collected at DDU. Red bars indicate temperature and precipitation peaks corresponding to high values of $\delta^{18}O$ in winter.

Dans la suite de ce manuscrit, nous ne distinguons pas les échantillons de précipitation pure et/ou de neige soufflée : les deux sont présentés comme des échantillons de précipitations. Sur la figure 5.27 nous pouvons observer les échantillons de neige mesurés jusqu'à présent. Afin d'obtenir une série homogène, je ne présente que les échantillons de surface collectés au camp d'été et les échantillons de précipitations. Les données semblent présenter une saisonnalité, les valeurs hautes de $\delta^{18}O$ sont en été et les valeurs les plus basses en

hiver, mais il y a une dispersion importante des valeurs. Cela dit, on note que quelques pics de température en hiver (bandes rouges) sont liés à des pics de δ^{18}O dans les précipitations l'hiver. Les variations de $d - excess$ en 2019 (déviation standard de 6.5 ‰ et 4.0 ‰ pour 2018 et 2019, respectivement) sont relativement faibles par rapport aux variations de δ^{18}O (déviation standard de 5.2 ‰ et 4.4 ‰pour 2018 et 2019, respectivement). On notera également que la variabilité du $d - excess$ en 2018 semble plus importante qu'en 2019 (valeurs respectivement comprises entre -20 et 20 ‰ en 2018, entre -5 et 20 ‰ en 2019) mais cela est peut-être dû à la différence de protocole (il y avait 3 lieux de collecte en 2018 (camp d'été, chaussette à Météo France, LIDAR et Géophysique) contre 2 (nous avons supprimé Géophysique) à partir de 2019). Dans le tableau 5.6 on présente les moyennes saisonnières. La différence de valeur moyenne entre les saisons est statistiquement significative sur l'ensemble de la série malgré des écarts-types relativement élevés. Cette dispersion est en partie due à la dispersion des valeurs isotopiques des précipitations, en comparaison avec les prélèvements de surface, car son amplitude intra-saisonnière est bien plus importante (respectivement 7 ‰ contre 4.4 ‰).

	Total		JJA		DJF	
	δ^{18}O	d	δ^{18}O	d	δ^{18}O	d
Total	-19.0 ± 4.7	2.6 ± 5.5	-21.9 ± 4.2	3.2 ± 4.6	-16.2 ± 4.5	1.2 ± 4.7
Precip.	-18.4 ± 4.9	1.6 ± 5.7	-22.4 ± 4.3	1.5 ± 3.8	-15.1 ± 4.1	1.2 ± 5.0
Surf.	-19.5 ± 4.5	3.5 ± 5.2	-21.5 ± 4.1	4.5 ± 4.8	-18.1 ± 4.7	1.4 ± 4.2

	SON		MAM	
	δ^{18}O	d	δ^{18}O	d
Total	-17.5 ± 4.0	4.6 ± 4.9	-20.2 ± 4.1	1.0 ± 7.1
Precip.	-18.1 ± 4.3	3.8 ± 5.0	-19.3 ± 4.2	0.1 ± 8.1
Surf.	-16.9 ± 3.6	5.3 ± 4.7	-21.1 ± 4.0	1.9 ± 6.1

TABLE 5.6 – Seasonal snow isotopic mean values of the full data series. "Total" includes all snow samples, i.e. both precipitation snow sample ("Precip.") and surface snow samples ("Surf."). Uncertainty is equal to one standard deviation.

Le lien entre vapeur et précipitation

Le lien entre la composition isotopique des échantillons de neige et la température et/ou la composition isotopique de la vapeur est présenté figure 5.28. J'ai reporté les valeurs des différents coefficients de corrélation dans le tableau 5.7. Le lien entre le δ^{18}O des échantillons de neige (précipitations et neige de surface) et la température n'est pas très fort (R = 0.4 pour l'ensemble des

échantillons), sauf lorsque l'on ne considère que les échantillons de précipitation (R=0.6). Ensuite, dans un premier temps, nous pouvons considérer que les précipitations (et a fortiori la neige de surface) sont issues de la condensation de la vapeur mesurée à DDU.

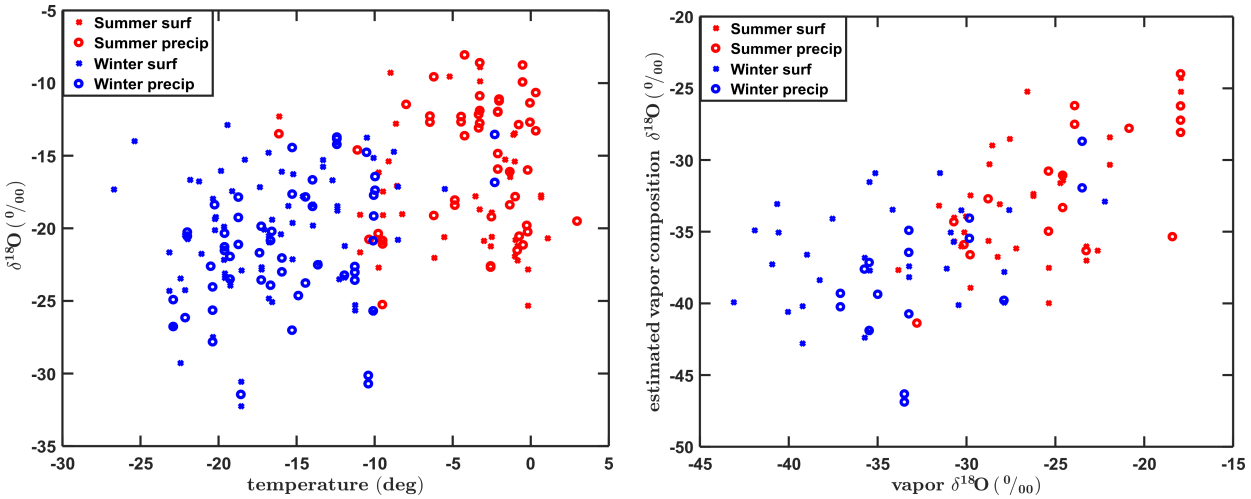


FIGURE 5.28 – Scatter plot of surface (crosses) and precipitation (circles) snow δ^{18}O measurements compared to surface air temperature (a) and between δ^{18}O of vapor computed assuming isotopic equilibrium with collected snow samples and actual measured δ^{18}O in vapor (b). The colors of data points vary according to the seasons: blue circles and crosses for extended winter (MJJAS) and red crosses and circles for extended summer (NDJFM).

Alors, on a analysé la relation entre la composition isotopique de la vapeur mesurée et la composition isotopique de la vapeur estimée en considérant l'équilibre avec les échantillons de neige, voir figure 5.28 (la distribution contient moins de points que sur la figure précédente étant donnée que nous avons des données de vapeur uniquement à partir de janvier 2019). La composition isotopique de la vapeur à l'équilibre avec les échantillons de neige est estimée grâce aux coefficients de fractionnement de Majoube (1971b) et Merlivat and Nief (1967) (reportés dans le tableau 2.1). Dans le tableau 5.7, on constate que les corrélations sont meilleures que lorsque l'on utilise la température, les coefficients sont de 0.6 et 0.5 respectivement pour l'ensemble des échantillons et uniquement les échantillons de neige de surface. De plus lorsque l'on s'intéresse aux échantillons de précipitations la variabilité commune monte à plus de 60% (R=0.8) avec une pente de 0.91 ‰.‰$^{-1}$. Ce dernier résultat est très intéressant, alors que la composition isotopique des échantillons de neige est peu corrélée à la température du site, la teneur en isotopes de la vapeur mesurée à DDU permet d'étudier la variabilité du signal dans les précipitations dans la

région. On notera qu'on ne trouve aucun lien statistique entre le $d-excess$ de la neige et de la vapeur. L'incertitude liée à la mesure de $d-excess$ est importante, il faudrait certainement plus d'échantillons (une plus longue série) et une meilleure résolution de prélèvement (plusieurs échantillons de précipitation par évènement) pour observer un lien plus fort entre ces 2 paramètres.

Relationship	Type	R	p-value	Slope
δ^{18}O (snow sample)	total (# 259)	0.4	$2e^{-13}$	0.45
vs	surface(# 132)	0.3	0.001	0.26
Temperature	precipitation(# 127)	0.6	$1e^{-10}$	0.59
δ^{18}O(estimated from snow sample)	total(# 114)	0.6	$7e^{-13}$	0.67
vs	surface(# 72)	0.5	$1e^{-5}$	0.50
δ^{18}O(vapor)	precipitation(# 42)	0.8	$1e^{-8}$	0.91
d(estimated from snow sample)	total(# 114)	0.1	0.1	//
vs	surface(# 72)	0.1	0.3	//
d(vapor)	precipitation(# 42)	0.2	0.2	//

TABLE 5.7 – Pearson correlation coefficients, p-values and estimated slopes for different relationships between snow δ^{18}O, atmospheric vapor δ^{18}O and air temperature measurements.

5.3.4 Comparaison des régimes de vent catabatique en été sur 3 saisons : influence de la glace de mer ?

Dans l'étude Bréant et al. (2019) nous avons montré comment la composition isotopique de l'eau pendant le cycle diurne observé lors des jours de ciel clair (ou régime catabatique) est expliqué par la dynamique des vents catabatiques. Une des limites de cette étude était le caractère particulier de l'été 2016/2017, dans la mesure où l'étendue de glace de mer était permis les 3 plus importantes jamais enregistrées. J'ai donc souhaité reproduire cette expérience sur les 2 étés supplémentaires à ma disposition depuis l'installation nouvelle de l'analyseur Picarro en Décembre 2018 (voir figure 5.29).

Rappel des conditions de glace de mer Les conditions de glace de mer étaient significativement différentes entre les 3 étés (voir figure 5.12). En 2016/2017, la banquise n'a pas du tout débâclé et l'eau libre se trouvait à 300 km de la station. Au contraire durant l'été 2018/2019, la débâcle a été très importante puisque le passage entre Cap Prud'homme et DDU par la banquise n'existait plus. L'été 2019/2020 correspond à une situation intermédiaire : la glace de mer entourait l'île des pétrels et s'étendait jusqu'à quelques centaines

de mètres en direction de l'océan austral, Cap Prud'Homme était atteignable à pied.

Homogénéisation des données 2017 - 2019 - 2020

Le Picarro installé en Décembre 2018 est le même que celui de Bréant et al. (2019). Afin d'homogénéiser les séries, j'ai corrigé les données de 2017 à partir des calibrations d'humidité obtenues sur les dernières campagnes de mesures ainsi que les points à haute humidité obtenus avec le même analyseur Picarro au laboratoire en 2018 avec le SDM. En effet, ces calibrations ont été réalisées avec le nouvel instrument d'étalonnage (LHGL : voir partie 3.4), elles sont de meilleure qualité et plus nombreuses (11 mesures en 2017 contre 66 en 2019) que les données obtenues grâce au SDM pendant la campagne 2016/2017 (voir le matériel supplémentaire de Bréant et al. (2019)). Les nouvelles courbes d'étalonnage, figure 5.19, sont de plus fiables.

Sur la figure 5.29, j'ai comparé les cycles diurnes moyens par temps clair de la campagne 2016/2017 pour différentes corrections isotopes vs humidité. On s'aperçoit que les cycles ont les mêmes amplitudes et qu'ils sont dans la même gamme de valeurs pour l'humidité et le δ^{18}O. L'amplitude du cycle diurne est conservée pour le δD avec les nouvelles corrections mais on observe un décalage de 10 permil environ. Au final, les différentes courbes d'étalonnage ont une influence limitée sur sur la composition isotopique de la vapeur pour des humidités au-dessus de 2000 *ppmv* et aucune conclusion de Bréant et al. (2019) n'est remise en cause par ce nouveau traitement. Dans la suite nous allons utiliser ce nouvel ensemble de données homogénéisées.

Choix des périodes 2017, 2019 et 2020 Il y a 21 jours de ciel clair ('clear sky') sur les 40 jours (du 26/12 au 03/02) qu'a duré la campagne de mesure l'été 2017. En utilisant le même critère de sélection que dans l'étude Bréant et al. (2019) (InLongWave $> 280\ W.m^{-2}$) pour les étés 2018/2019 et 2019/2020, j'obtiens respectivement 16 et 7 jours de 'clear sky' pour les étés 2018/2019 (du 01/01 au 11/01, du 19/01 au 23/01, et du 01/02 au 03/02) et 2019/2020 (25/12 au 28/12, du 08/01 au 12/01 et du 30/02 au 03/02). Il y a donc une disparité importante concernant la taille des échantillons sur chaque été. J'ai tracé les cycles diurnes moyens calculés sur la base de ces déterminations. Les données météorologique pour ce comparatif sont celles de l'AWS (Automatic Weather Station) de Cap Prud'Homme (comme dans Bréant et al. (2019)).

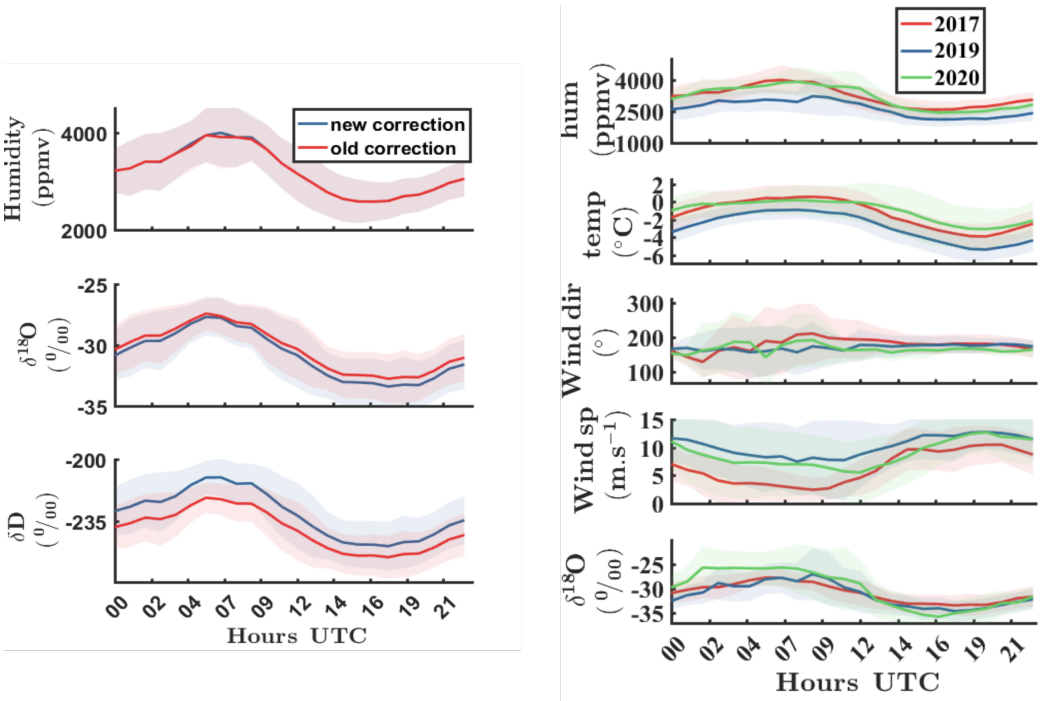


FIGURE 5.29 – Left panel:Sensitivity tests to correction on the "clear sky" isotopic data of January 2017 at Dumont D'Urville. Red lines represent data originaly published in Bréant et al. (2019), while blue lines represent the same data set but corrected with the new calibration instrument measurements (see figure 5.20). Right panel: Average diurnall cycles of humidity, temperature, wind speed and $\delta^{18}O$ during katabatic regime periods (equivalent of 'clear sky' conditions in Bréant et al. (2019)). The data were hourly averaged to produce the respective mean diel cycles. The envelopes in light colors correspond to the standard deviation of the data obtained over the different days within each period. The time zone at DDU is UTC+10

Comparaison des différents cycles diurnes

La figure 5.29 présente le résultat de cette comparaison et les valeurs des amplitudes des cycles de ces variables sont dans le tableau 5.8. On constate premièrement qu'il y a en effet des cycles bien marqués à chaque été. L'amplitude des cycles de température et d'humidité est similaire et on note surtout qu'il faisait plus froid (-2.9°C contre 1.4°C et 1.0°C) et plus sec (2600ppmv contre 3200 et 3200 ppmv) en 2019 comparé à 2017 et 2020. Cela est en accord avec les moyennes saisonnières observées ces années là (voir figure 5.10 et 5.13).

Ensuite, regardons les conditions de vent. Nous pouvons constater que la vitesse moyenne minimale de vent correspond à l'année avec la plus grande étendue de glace de mer, l'année avec la vitesse moyenne la plus importante est aussi celle avec l'étendue de glace de mer la plus faible. Cela appuie l'idée présentée

	Breant 2019	2017	2019	2020
Hum. ($ppmv$)	1300	1400	1100	1500
Temp. ($°C$)	4.5	4.4	4.5	3.3
Wind s. ($m.s^{-1}$)	7	8.0	5.3	7.2
δ^{18}O ($permil$)	5.4	5.7	7.6	10.1

TABLE 5.8 – Average amplitudes of diel cycles of humidity, temperature, wind speed and δ^{18}O during katabatic regime periods, for each data set. The data were hourly averaged to produce the respective mean diel cycles.

section 5.3.1 selon laquelle, sans glace de mer, la circulation de méso-échelle et le vent catabatique sont renforcés. Également, en observant la direction du vent en fonction du cycle diurne, on constate que la valeur moyenne n'est pas vraiment différente au moment du maximum de température. La présence d'un vent anabatique à ce moment de la journée, comme suggéré par Pettré et al. (1993), devrait correspondre à un changement important de la direction du vent. De plus, on constate que la variabilité de la direction du vent augmente lorsque la vitesse du vent est minimum, cela pourrait correspondre à un régime turbulent qui expliquerai la convection dans la colonne atmosphérique observée dans les simulations MAR. On comprend alors que la vent entre 4h et 9h UTC est simplement une diminution importante du flux catabatique auquel s'ajoute une composante verticale.

Je m'intéresse finalement au signal isotopique de la vapeur d'eau. Les minima de δ^{18}O, entre 16h et 19h UTC, peuvent être relativement bien expliqués par la vitesse du vent au même moment. Plus le vent est fort, plus les masses d'air proviennent d'un point loin sur la calotte dans le cas d'un régime catabatique et donc, d'une source plus appauvrie en isotopes lourds. Sur la figure 5.29, on constate que vent et δ^{18}O sont anti-corrélés. Par contre, on aurait pu penser que l'étendue d'eau libre autour de DDU en 2019 ajoute une source locale d'humidité et augmente le δ^{18}O lorsque l'insolation est maximale (par évaporation) en 2019. Les valeurs de δ^{18}O les plus élevées sont en 2020, alors que les étés 2017 et 2019 se ressemblent fortement. Il faut noter qu'entre le 21 décembre 2019 et le 31 janvier, il y a seulement 6 jours de régime catabatique et 2 jours de vent faible. Cela a deux conséquences : 1) il y a peu de jours en comparaison avec les années précédentes (représentativité de ces données) 2) il y a eu beaucoup de chutes de neige et d'évènements synoptiques. Cela peut expliquer en partie ces valeurs particulières de δ^{18}O. Lors des phénomènes de convection, la contributions des masses d'air situées au-dessus de la couche catabatique (provenant des dépressions) au bilan d'humidité à DDU augmente

(comme le suggèrent les simulations de MAR en 2017).

Conclusion Nous avons comparé 3 étés aux conditions (météorologiques et de glace de mer) différentes afin d'observer leurs influences sur les cycles diurnes décrits dans Bréant et al. (2019). Nous constatons des variations d'amplitude et des valeurs moyennes des différents paramètres présentés. Cela confirme le fait que la température n'est pas le seul facteur à influencer la composition isotopique dans la région. L'étendue de glace de mer semble modifier le cycle hydrologique atmosphérique local et d'autres facteurs tel que la quantité et/ou la force des dépressions au large de DDU pourraient être étudiés (i.e. Bromwich et al. (2011)). Cependant, l'étude réalisée ici ne permet pas de clairement attribuer et/ou quantifier le rôle de ces paramètres.

5.3.5 Rivière atmosphérique : quels impacts les évènements extrêmes peuvent avoir sur les enregistrements dans le névé ?

Certains évènements sont associés à des quantités très importantes d'eau dans la colonne atmosphérique concentrées dans d'étroits corridors (Gorodetskaya et al., 2014). Ces évènements sont appelés des rivières atmosphériques (Atmospheric River : AR). Ils sont généralement associés à de fortes précipitations qui peuvent influencer singulièrement le BMS ou les épisodes de fontes sur la calotte (Nicolas et al., 2017; Willeit et al., 2019). Ces ARs se produisent toute l'année et sont des évènements ponctuels qui se concentrent sur 2 ou 3 jours maximum. Ces ARs sont soupçonnées d'impacter significativement le signal isotopique enregistré dans les carottes de glace au travers 1) de l'intermittence des précipitations décrite plus haut et 2) d'une relation δ^{18}O-température particulière.

En effet, souvent ces transports méridionaux intenses d'humidité connectent directement les moyennes et hautes latitudes. Lorsque ces évènements se produisent en hiver, les températures d'évaporation, au-dessus de l'océan, et ensuite de condensation, au moment de la précipitation, sont très élevées par rapport aux moyennes saisonnières. C'est ce qu'a décrit Shinoda et al. (2019) dans son étude où il fabrique une AR composite grâce à un grand jeu de données. Il ajoute qu'une faible humidité relative s'observe à la surface de l'océan, ce qui pourrait se traduire par une augmentation du $d - excess$ (Merlivat and Jouzel, 1979) et une pente $\delta^{18}\mathrm{O} - \delta\mathrm{D}$ supérieure à 8. D'ailleurs Bonne et al.

(2015) observe un pic inhabituel de $d - excess$ lors du passage d'une AR à Ivittuut, au sud du Groenland, en 2012.

L'année 2019 à DDU

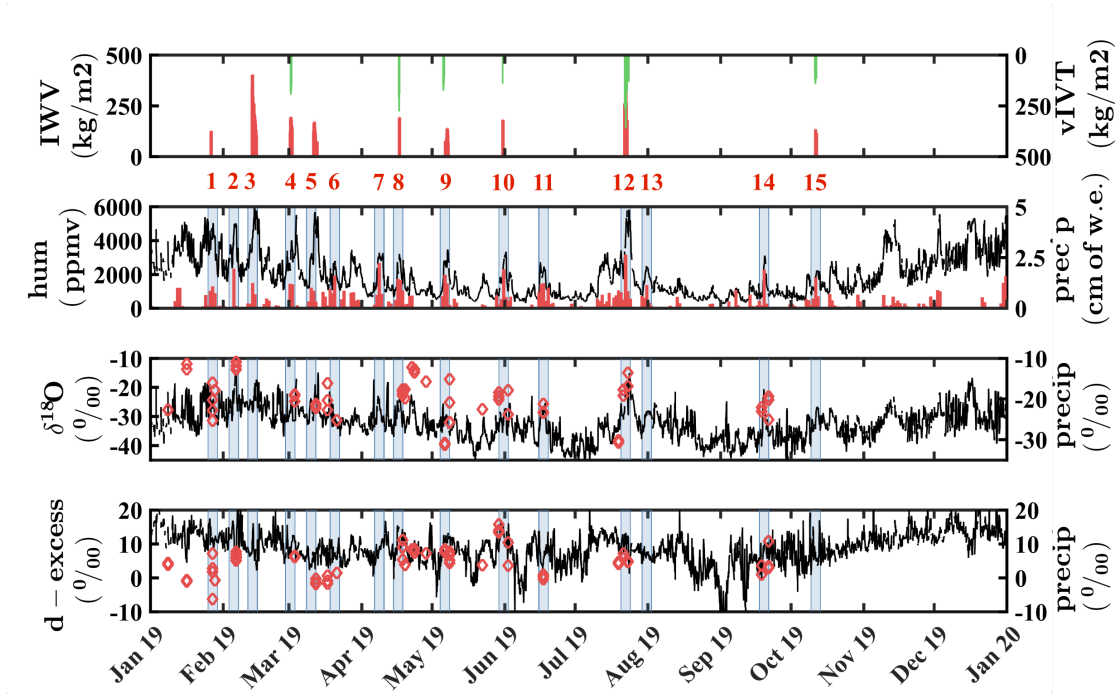


FIGURE 5.30 – Identification of Atmospheric Rivers (AR) thanks to the algorithm developped by Wille et al. (2019). First panel: Integrated Water Vapor (IWV) in green and vertical Integrated Vapor Transport(vIVT) in red. Second panel: humidity and precipitation amount. Third and fourth panels: $\delta^{18}O$ and $d - excess$ of atmospheric water vapor (black line) and of precipitation samples (red crosses). Light blue bars (with a 48 hours width) indicate the fifteen biggest precipitation events (see text). The significant precipitation events are labeled from #1 to #15 (from left to right) and correpond to the ones reported in Table 5.30.

A Dumont D'Urville, en 2019, il y a eu 329 jours de précipitation (pour 85,26 $cm\ w.e.$ selon ERA-5), sans utiliser de seuil minimum de précipitation. Sur la figure 5.30 j'ai identifié les 15 évènements avec les taux de précipitations journaliers les plus élevés. Cela correspond à 27% du total annuel. Afin de déterminer le nombre de ces évènements associés à des ARs, j'ai utilisé le travail de Jonathan Wille qui a développé un algorithme permettant de détecter le passage de ces ARs grâce aux ré-analyses (Wille et al., 2019). En détectant les valeurs très importantes de quantité de vapeur contenue dans la colonne atmosphérique au-dessus de DDU (Integrated Water Vapor : IWV, aussi appelé

« precipitable water »), il identifie 9 ARs en 2019, voir figure 5.30 et tableau 5.9. Les valeurs de la composante méridionale du transport de vapeur vers le continent (vIVT : vertical Integrated Vapor Transport) permettent de distinguer les ARs les plus intenses. Il faut noter que tous les évènements extrêmes ne sont pas associés à des ARs puisque parmi les 9 évènements de précipitation (#2,6,7,8,9,10,12,14 et 15) les plus forts sur l'année ($> 1.3\ cm\ w.e.$), 4 sont de "simples" évènements synoptiques. La moyenne de δ^{18}O de la vapeur en 2019 est de -32.4 ± 5.3 ‰ contre -27.9 ± 2.6 ‰ durant l'ensemble des 15 évènements (les valeurs associées aux évènements sont calculées comme la moyenne des données vapeurs sur les 48 heures centrés sur le pic de précipitation). Cette différence entre le signal moyen et le signal attribué à ces évènements est encore plus importante l'hiver (avril à septembre) où le δ^{18}O de la vapeur = -35.5 ± 5.3 ‰ contre -28.4 ± 2.3 ‰ durant les évènements d'hiver (#7 à #14). Ce contraste ne se retrouve pas dans le $d-excess$ en moyenne sur l'année avec une valeur de 8.7 ± 4.6 ‰ en 2019 et une valeur proche pour les évènements du tableau 5.9 (8.7 ± 2.4 ‰), tandis qu'il existe en hiver où le $d-excess$ moyen est de 6.5 ± 5.0 ‰ alors que le $d-excess$ moyen durant les évènements d'hiver est de 9.1 ± 2.4 ‰. La composition isotopique de la vapeur témoigne donc du caractère extrême de ces évènements de précipitations, particulièrement en hiver où ils sont associés à des pics important d'humidité (l'humidité moyenne est de 1300 *ppmv* en hiver en 2019 à DDU). Cette forte variabilité en lien avec l'humidité explique le contraste observé entre les saisons été/hiver dans le tableau 5.19.

Alors que Gorodetskaya et al. (2014) avait mesuré des chutes de neiges particulièrement intenses lors des ARs entre 2009 et 2011 à Princess Elisabeth station (à Dronning Maud Land, en Antarctique de l'Est), le taux de précipitation estimé grâce à ERA-5 ne permet pas de distinguer les ARs des autres évènements synoptiques en 2019 à DDU. De même, l'humidité et le δ^{18}O ont des valeurs moyennes très proches peu importe les situations (synoptique 'classique' ou AR) auxquelles ils sont attribuées, le $d-excess$ par contre permet de distinguer certains évènement. La valeur moyenne de $d-excess$ pendant les ARs est supérieure au signal moyen l'année 2019 et au signal moyen sur les autres évènements de précipitation (voir tableau 5.9). D'ailleurs, lors de l'évènement #10, le $d-excess$ est même deux fois plus important que la moyenne hivernale. Les 4 plus grandes valeurs de $d-excess$ (>10 ‰) enregistrées en hiver (#8,9,10,12) correspondent à des ARs associées à des vIVT significatifs. Il semblerait que les rivières atmosphériques hivernales puissent être à l'origine

d'un signal isotopique spécifique. Le $d-excess$, qui permet de relier une masse d'air à sa source d'évaporation, notamment lorsque la distillation de Rayleigh est le mécanisme principal décrivant l'évolution de cette masse (Merlivat and Jouzel, 1979; Johnsen et al., 1989), présente ici des valeurs plus élevées lors des ARs que habituellement.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
tp (cm of $w.e.$)	1.0	1.9	1.2	1.2	1.0	1.6	2.2	1.4	1.6
hum. ($ppmv$)	4300	4000	4300	2900	2600	2100	2800	2100	2400
δ^{18}O (‰)	-26.0	-22.7	-25.2	-28.1	-27.8	-31.2	-26.4	-27.1	-30.6
d (‰)	11.1	11.5	9.1	8.4	4.4	6.4	8.0	10.8	10.5
slope (‰.‰$^{-1}$)	7.8	7.5	7.0	8.4	7.7	8.2	7.6	8.6	7.1
Air mass origin	>50°S	//	>50°S	>50°S	>50°S	//	//	<50°S	<50°S

#10	#11	#12	#13	#14	#15	tot	tot AR	tot not AR
1.9	1.2	2.6	1.1	1.9	1.5	1.6 ± 0.5	1.5 ± 0.5	1.7 ± 0.4
2400	2100	3700	2100	1900	1600	2800 ± 900	2500 ± 1000	2500 ± 800
-30.8	-28.0	-24.5	-29.3	-30.2	-30.8	-27.9 ± 2.6	-27.9 ± 2.4	-28.0 ± 3.1
12.6	5.4	10.2	7.1	7.8	6.5	8.7 ± 2.4	9.3 ± 2.5	7.7 ± 2.1
7.2	8.5	8.2	7.8	8.4	7.5	7.8 ± 0.5	7.7 ± 0.6	8.0 ± 0.4
<50°S	//	<50°S	//	//	>50°S	//	//	//

TABLE 5.9 – The First line display the number of the events as labeled in Figure 5.30. Then, the following lines display the average values of humidity, δ^{18}O,$d-excess$ and slope of δ^{18}O − δD respectively, over a 48-hour window centered on the precipitation event. The seventh line display the origin (determined with 10 days back-trajectories using FLEXPART, see text) of air masses during AR events. Columns area shaded in red when events are classified as AR others are in grey.

Origine des masses d'air

Puisque les rivières atmosphériques ont la spécificité de pouvoir connecter directement les moyennes latitudes à l'Antarctique via le corridor qui s'établit (Gorodetskaya et al., 2014), il est intéressant de mesurer la longueur et la direction de ce corridor. Les conditions d'évaporation et le gradient de température (entre le lieu de formation et le lieu de mesure) vont significativement influencer le signal isotopique mesuré à DDU. J'ai utilisé FLEXPART pour retracer l'histoire des masses d'air lors de ces évènements et ainsi j'ai pu classer les rivières atmosphériques en 2 catégories selon leurs d'origines. Les masses d'air des 4 ARs ayant eu lieu l'hiver (#8,9,10,12) ont pour origine des latitudes inférieures à 50°S, voir figure 5.31, au contraire des autres ARs qui sont issues de masses d'air se formant plus au sud et se répartissent le reste de

l'année. C'est cohérent avec le travail de Sodemann and Stohl (2009) qui a montré la saisonnalité de l'origine de l'humidité en Antarctique. Cette origine de plus basse latitude des ARs l'hiver (avec une température élevée et humidité relative faible) pourrait expliquer les valeurs hautes de $d - excess$.

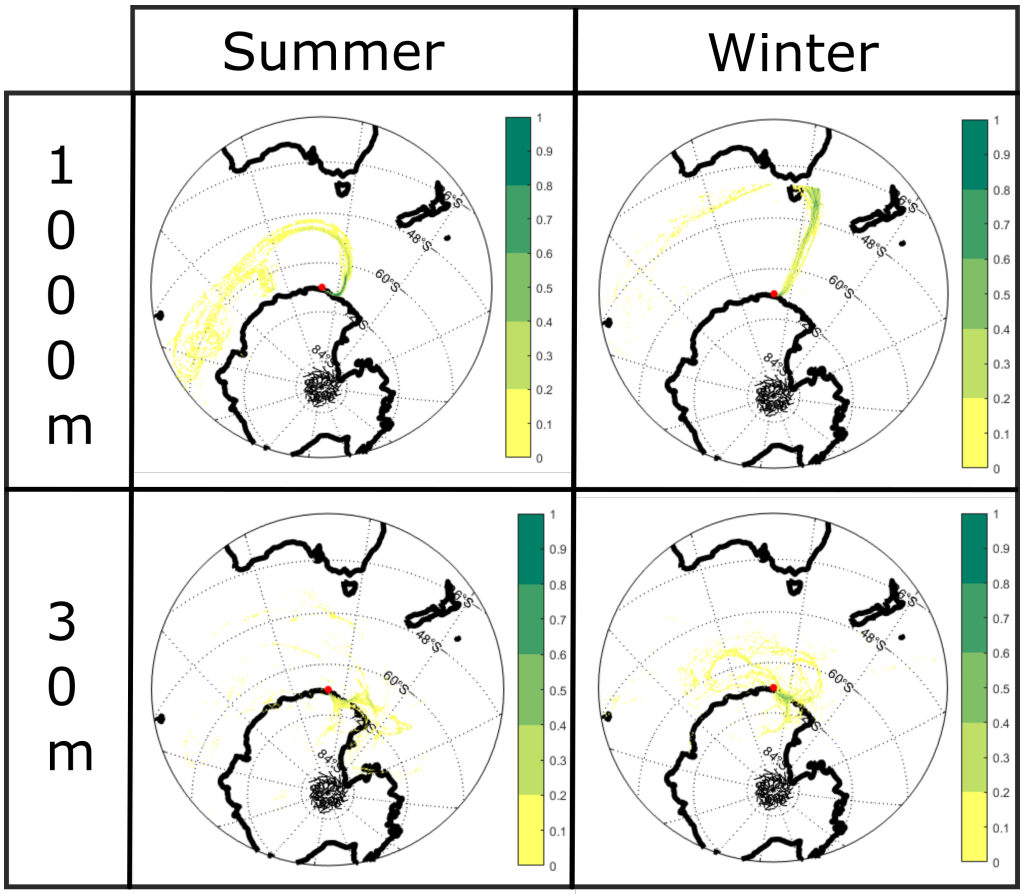


FIGURE 5.31 – Flexpart footprints in 2D projections (stereographic) for 2 ARs selected in summer (13/01/19 at 00h00) and winter (22/07/19 at 12h00). At each time step (3 hours resolution), the colors on each grid point of these projections represent the number of particles over the ten-day back-trajectories (there is 500 particules per launch). This number is normalized by the total number of particles and then multiplied by 1000. A dark green color indicates a zone with a high concentration of particles, hence a region from which a large part of the air mass originates. Top (bottom) panels are footprints corresponding to a 1000 m (30 m) altitude launch of particules. In the top panels, we observe the classic footprints associated with ARs : particles are concentrated in narrow long bands stretching from subtropical latitudes to Antarctica. In the bottom panels, the signature is unclear, probably resulting from a bad representativeness of the vertical turbulent mixing in back-trajectory models at low altitude (Ngan et al., 2019). In 2019, summer ARs sources originate from higher latitudes (>50°S) while winter ARs originate from mid-latitude (> 50°S).

Etude de cas : l'influence du signal enregistré par l'AR du 22 juillet

Sur notre enregistrement, le record de précipitation journalière est atteint le 22 juillet, avec une quantité supérieure à 2.6 cm w.e. au cours du pic de précipitation #12 (AR n°8), voir tableau 5.9. Cet épisode intervient au cœur de l'hiver et le maximum d'humidité atteint lors de cette AR est de presque 6000 ppmv, soit l'équivalent des valeurs obtenues en février de la même année. Lors de cet épisode, la température et la composition isotopique ont également atteint des valeurs records : respectivement -0.3°C et -15.4 ‰. Ces valeurs sont très proches des maximums estivaux (respectivement 4°C et -15.2 ‰). Le $d - excess$, avec une valeur comprise entre 6 et 12.5 ‰ pendant l'évènement, a une signature particulière par rapport aux moyennes saisonnières (voir tableau 5.4). De plus, grâce aux 3 mesures de la composition isotopique de la précipitation (les 19, 21 et 23 juillet), on observe une importante corrélation avec la composition de la vapeur sur cet évènement. Pour finir, Gaetan Heymes (l'ingénieur météorologue de DDU en 2019) m'a rapporté une chute de pluie verglaçante le 22 juillet, la seule de l'année 2019. On s'attend à ce qu'un évènement de cet ordre influence largement le signal moyen enregistré en 2019.

Pour étudier la signature isotopique éventuelle d'un tel événement de AR dans une carotte de névé, j'ai simulé deux enregistrements de carotte de névé, le premier avec toute la séquence isotopique de 2019, le second en éliminant l'AR du 22 juillet. Pour fabriquer ces deux carottes, j'ai utilisé le même script que pour la section 5.2.1. J'ai fabriqué 2 colonnes d'eau (avec et sans les précipitations du 22 au 24 juillet) et pour chaque couche d'eau [5], j'ai attribué une composition isotopique grâce à l'équation 5.6. Cette équation est la relation $\delta^{18}O_{precip} - \delta^{18}O_{vapor}$ calculée sur l'année 2019 [6]. Les paramètres $\delta^{18}O_{precip}$ et $\delta^{18}O_{vapor}$ sont mieux corrélés (R=0.7) que $\delta^{18}O_{precip}$ et la $température$ (R=0.6, voir tableau 5.7).

$$\delta^{18}O_{precip} = 0.81 * \delta^{18}O_{vap} + 4.6 \tag{5.6}$$

Les résultats sont présentés sur la figure 5.32 où j'ai généré des profils isotopiques correspondant à différentes résolution de découpe. Le signal moyen

5. Dans la section 5.2.1, j'ai fait correspondre la quantité d'eau totale des précipitations de ERA-5 à la quantité d'eau effectivement présente dans la carotte de névé ASUMA. Ici, pour comparer correctement les carottes, j'ai fait correspondre la quantité totale de précipitation de l'année sans AR à la quantité totale de l'année 2019 au complet.

6. 2019 est la seule année avec les mesures simultanées de composition isotopique de la vapeur et des précipitations, pour le moment. Les échantillons de précipitations de 2020 sont encore à DDU au moment de la rédaction

annuel de $\delta^{18}O$ est différent de 1.1‰ entre les 2 carottes ($\delta^{18}O$ = -18.4 et -19.5, respectivement avec AR et sans l'AR du 22 Juillet). Cette différence correspond à peu près à une différence de température de 1.8 $°C$ (en utilisant la relation entre composition isotopique de l'eau et température issue de la figure 5.28 et du tableau 5.7), une valeur comparable à la valeur du biais moyen de température introduit par l'intermittence des précipitations (voir partie 5.2.2) estimé par Servettaz et al. (2020) (1.97 $°C$). Ensuite, on observe qu'un évènement aussi intense que l'AR du 22 juillet est visible à toutes les résolutions, mais à très haute résolution (4 cm, par exemple, voir figure 5.32) le maximum isotopique du pic lié à cet évènement hivernal exceptionnel (-13.3 ‰) est plus haut que le signal isotopique d'été 2019 (-14.8 ‰). En définitive, le signal isotopique de l'année 2019 est très fortement impacté par cette rivière atmosphérique.

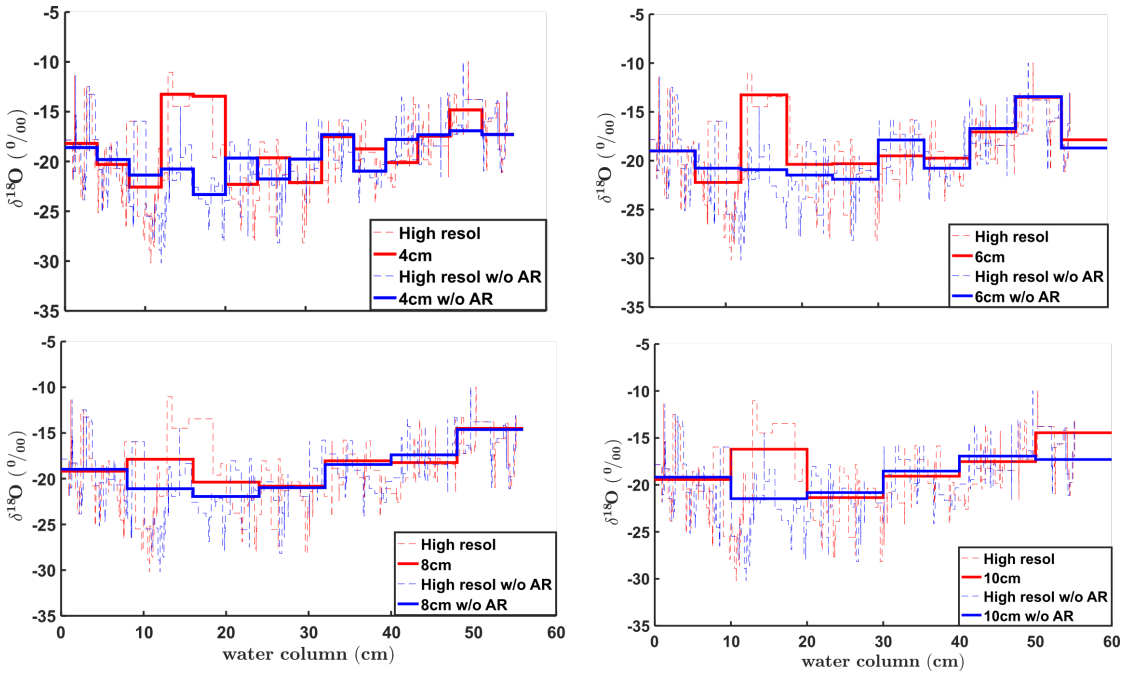


FIGURE 5.32 – Composite ice-cores isotopic profiles at different resolution The blue lines are profiles obtained using the full precipitation history of the 2019 year. The red lines are profiles obtained without the AR event of July 22th

Conclusion

Afin de comprendre l'impact des rivières atmosphériques sur le signal isotopique de la vapeur et d'estimer son influence sur les enregistrements dans les carottes de névé, j'ai identifié l'ensemble des évènements extrêmes sur l'an-

née 2019. Parmi ces évènements, j'ai pu distinguer, grâce au travail de Wille et al. (2019), les rivières atmosphériques des chutes de neige associées aux dépressions 'classiques'. En hiver, 4 évènements de précipitations sont associés à des ARs, et c'est pendant cette saison que le biais (lié à l'intermittence des précipitation) de la composition isotopique enregistrée dans la neige par rapport au signal isotopique attendu si la composition isotopique de la neige était proportionnelle à la température atmosphérique est le plus fort. En analysant les caractéristiques isotopiques de ces ARs, on constate que le signal de δ^{18}O présente peu de singularités, mais en revanche le $d - excess$, paramètre de second ordre, semble imprimer des conditions d'évaporation spécifiques, propres aux ARs et particulièrement l'hiver. D'ailleurs, l'analyse de rétro-trajectoires grâce à Flexpart montre 2 secteurs d'évaporation bien distincts en fonction des saisons (en hiver l'origine des masses d'air associée aux ARs se situe aux moyennes latitudes (<50°S)) .

Ensuite, j'ai cherché à quantifier en partie l'impact de ces ARs sur le signal enregistré dans la neige. En fabriquant 2 carottes composites de névé, j'ai montré le signal isotopique que pouvait induire un seul de ces évènements extrêmes dans un enregistrement de carotte de névé. De plus, on constate que le pic isotopique induit par l'AR en hiver pourrait être facilement confondu avec un pic d'été et ainsi biaiser la chronologie. Une partie de la variabilité non expliquée dans ASUMA (voir section 5.2) pourrait être expliquée par ce type de mécanisme.

Il serait intéressant de poursuivre cette analyse de deux façons : 1) il faudrait affiner notre connaissance de la relation entre $\delta^{18}O_{precip}$ et $\delta^{18}O_{vapor}$ en augmentant la résolution d'échantillonage des évènements de précipitations (pour le moment nous avons à peu près un échantillon par chute de neige) et 2) faire une étude détaillée de la climatologie des ARs en Terre Adélie. Il faudrait quantifier le nombre d'évènements extrêmes et quantifier la part d'ARs notamment.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Dans un contexte de réchauffement climatique, l'enjeu est de mieux contraindre les paramètres qui influencent la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation puis son évolution après déposition. Cela est nécessaire pour améliorer notre compréhension du signal isotopique dans les enregistrements de carottes de névé. Par la suite, les enregistrements isotopiques dans les carottes de névé doivent nous permettre de remonter à la variabilité climatique et du cycle hydrologique sur des périodes de plusieurs centaines d'années et ainsi d'avoir accès à la variabilité naturelle en milieu polaire.

L'objectif de cette thèse était d'améliorer notre compréhension de la signature isotopique des variations du cycle hydrologique atmosphérique dans les régions polaires. Pour ce faire, j'ai analysé de longs enregistrements de la composition isotopique de la vapeur d'eau et de la précipitation en Arctique et en Antarctique. Ces analyses ont été conduites en parallèle du développement d'un instrument d'étalonnage nécessaire pour la la mesure de la composition isotopique de la vapeur à basse humidité. Cette nouvelle solution technique est désormais déployée en Antarctique.

Low Humidity Level Generator (LHLG) : un nouvel instrument d'étalonnage Dans le chapitre 3, j'ai présenté le développement et la fabrication d'un nouvel instrument d'étalonnage pour spectromètre laser. Les dispositifs disponibles (commerciaux et "faits maison") avant ces travaux ne permettaient pas de générer des standards de vapeur d'eau de très faible humidité de manière suffisamment fiable et adaptée aux conditions *in situ*. Cette absence de solution technique a longtemps limité l'utilisation des analyseurs laser aux zones les plus humides ou aux périodes estivales dans les régions po-

laires. Cet instrument conclut plusieurs années de développement. Dans notre étude, nous incluons également le bilan d'un an de campagne de mesure avec cet instrument à DC et DDU. Le bilan est positif, même si quelques problèmes isolés (fuites, faux contacts ou erreur logiciel) ont été signalés. Cela montre la robustesse de notre solution technique.

Plus généralement, les travaux concernant l'étalonnage des analyseurs lasers Picarro et la corrections des données brutes présentés dans la partie 5.3.3, la partie 3.4 et le chapitre 4 nous permettent de formuler plusieurs recommandations.

1) Il est suffisant de déterminer la courbe d'étalonnage "isotope-humidité" une fois par an. En effet, l'expérience sur plusieurs instruments montre que cette dernière est stable à l'échelle annuelle. De plus, même après un arrêt de l'instrument et un transport lointain (e.g. analyseur laser Picarro de la campagne EAIIST entre le laboratoire au centre de l'Antarctique, voir annexe 7) cette courbe d'étalonnage ne semble pas affectée.

2) La dérive des analyseurs lasers Picarro s'observe clairement après plusieurs mois de mesures quotidiennes de standard à humidité fixe. Par conséquent, lorsque l'on traite des séries de mesures de plusieurs mois avec étalonnage quotidien, il est pertinent d'utiliser l'ensemble des mesures de standard pour déterminer la dérive moyenne afin d'en corriger l'effet sur la mesure. De plus, l'incertitude liée à cette dérive est à comparer avec l'incertitude liée à la correction de l'effet de l'humidité (elle est souvent plus faible).

Désormais, la génération d'un standard de vapeur à basse humidité n'est plus une limite pour la mesure de la composition isotopique de la vapeur dans les zones les plus arides du monde. Malgré les avantages de ce nouvel instrument (LHLG), certaines améliorations sont nécessaires pour le rendre plus performant. Par exemple, la limite haute (actuellement 2500 *ppmv*) de génération de standard doit être plus élevée pour couvrir toute la gamme d'humidité couverte à DDU par exemple (0-5000 *ppmv*). Cette évolution nécessite un contrôle actif de la température de la cavité de mélange air-eau. Le LHLG a également démontré les limites des spectromètres laser Picarro couramment utilisés. Pour les environnements extrêmes (humidité < 500 *ppmv*) mais stratégiques, tel que Dôme C, il est nécessaire de développer des techniques de mesures spécifiques. En effet, lorsque l'humidité est inférieure à 200 *ppmv*, l'incertitude liée à la mesure de l'analyseur Picarro est plus importante que le biais, et l'estimation de la dépendance à l'humidité ne suffit alors plus à corriger le signal. Le LHLG

devrait être complété par un spectromètre laser mieux adapté aux faibles niveaux d'humidité dans ces zones extrêmement arides (tel que le permet la technique de l'Optical Feed-back Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS) (Landsberg, 2014; Casado et al., 2016), par exemple).

La signature de l'origine des masses d'air au Svalbard L'objectif de la campagne de mesures au Svalbard était l'étude de l'évolution récente du cycle hydrologique atmosphérique en Arctique. Nous avons obtenu la plus longue série de mesures isotopiques de la vapeur d'eau en milieu polaire, de mai 2014 à septembre 2018. J'ai d'abord montré l'intérêt du site de Ny-Ålesund où la variabilité du signal isotopique enregistré (dans la vapeur et dans la précipitation) est représentative de la dynamique atmosphérique de grande échelle. Ensuite, j'ai étudié la signature isotopique spécifique des évènements synoptiques atteignant Ny-Ålesund en hiver, saison où la variabilité du signal est la plus importante du fait des évènements synoptiques intenses. J'ai distingué les masses d'air provenant des régions Nord Atlantique des masses d'air provenant de l'Arctique. Bonne et al. (2014, 2015) a observé des signaux isotopiques similaires lors du passage d'évènements synoptiques provenant d'Atlantique Nord (anti-corrélation entre δ^{18}O et $d-excess$), dans une région (sud du Groenland, 61°N) où l'influence de la dynamique Arctique est très faible. Ici, notre analyse semi-quantitative a permis de discuter les processus isotopiques en jeu à 78°N de latitude, dans une région à la frontière entre l'influence Arctique et Nord Atlantique. C'est une avancée significative qui ajoute aux études précédentes une documentation précise de la composition isotopique à cette latitude en lien avec la circulation atmosphérique. Cette étude offre plusieurs perspectives d' analyses supplémentaires : 1) la série de données pourrait documenter de manière plus exhaustive et quantitative le lien composition isotopique-origine de l'humidité grâce à l'étude conjointe avec un diagnostic d'humidité de grande échelle (Sodemann et al., 2008). 2) Les modèles de circulation atmosphérique incluant les isotopes de l'eau montrent certaines limites à simuler correctement la variabilité du signal isotopique sur la calotte Groenlandaise (Steen-Larsen et al., 2017). La représentation dans les modèles de phénomènes locaux tel que les « Cold Air Outbreaks »(CAO) (Papritz and Sodemann, 2018) qui contrastent avec les apports massifs d'humidité lors des passages de tempête, est questionnée. Notre série offre l'opportunité de comparer les sorties de ces modèles à une série de mesures unique.

La signature isotopique des variations du cycle hydrologique atmosphérique en Terre Adélie à l'échelle annuelle Dans le chapitre 5, j'ai présenté mes travaux sur l'étude du cycle hydrologique en Terre Adélie. Premièrement, j'ai étudié le signal isotopique d'une carotte de névé forée dans le cadre de la campagne de mesure ASUMA. J'ai montré notre compréhension actuelle de l'enregistrement climatique et de l'archivage du signal isotopique dans les carottes de névé. J'ai comparé le signal isotopique réellement enregistré à un signal composite de carotte de névé basé sur 1) une relation isotope-température déterminée pour ce site, 2) l'intermittence des précipitations grâce aux ré-analyses ERA-5 et 3) la diffusion du signal avec un coefficient de diffusion correspondant aux caractéristiques du site (température et taux d'accumulation). Le désaccord persistant entre le signal réel et le signal composite met en évidence la nécessité de mieux comprendre la fonction de transfert entre variations de température et de cycle hydrologique atmosphérique et isotopes de l'eau dans cette région.

Pour avancer dans cette compréhension du signal isotopique, une première étude pilote de la composition isotopique de la vapeur à DDU a été effectuée avec l'installation d'un premier spectromètre pendant un mois pendant l'été austral 2016-2017. cette étude montre que le régime de vent catabatique, en été à DDU, influence fortement le signal isotopique, plus que les variations directes de température. Les cycles diurnes sont notamment très bien marqués quand le ciel est clair et permet donc une grande variabilité de l'intensité du vent catabatique dans la journée. Ce travail a montré les premières pistes pour l'interprétation du signal isotopique de l'eau en Terre Adélie et a motivé le choix d'une installation à plus long terme d'un analyseur Picarro que j'ai présenté dans la dernière partie de ce chapitre. L'objectif de cette nouvelle campagne de mesures est de documenter la saisonnalité du signal isotopique en Terre Adélie, d'étudier l'influence de la glace de mer et d'estimer l'impact des évènements extrêmes. Cette partie présente donc les résultats préliminaires issus du nouveau jeu de données de composition isotopique de la vapeur et de la précipitation disponible depuis janvier 2019, à DDU.

Suite à cette étude, j'ai installé un analyseur laser Picarro en Décembre 2018 en parallèle du nouvel instrument d'étalonnage (LHLG) dans le but d'étudier en détail l'influence des paramètres météorologiques sur le signal isotopique en région côtière. Ces résultats incluent 1) une caractérisation saisonnière du signal isotopique et une comparaison avec le signal isotopique enregistré sur une année sur le site côtier de Neumayer, 2) l'influence de la glace de mer

sur les cycles diurnes d'été décrits dans Bréant et al. (2019) et 3) une étude sur les rivières atmosphériques. Sur le premier point, nous retrouvons des caractéristiques déjà identifiées sur d'autres sites polaires (notamment le Svalbard), notamment avec une variabilité plus importante des températures, de l'humidité et de la composition isotopique en hiver, notamment du fait des tempêtes de moyennes latitudes. A DDU, nous notons de plus que le régime catabatique est particulièrement influant toute l'année (contrairement au site de Neumayer). Pour le deuxième point, nous n'avons pas trouvé d'influence de l'étendue de glace de mer en été sur la composition isotopique pendant les importants cycles diurnes caractéristiques de DDU lors des jours de fort régime catabatique. Enfin, j'ai utilisé ma série de mesures pour discuter la possible signature isotopique dans la vapeur d'eau des rivières atmosphériques qui arrivent à DDU. Notamment, j'ai détecté un signal isotopique particulier, une valeur de haute de $d-excess$ relativement aux valeurs moyennes annuelles qui pourrait permettre de distinguer les ARs les plus intenses (composante vIVT significative) des autres évènements synoptiques l'hiver (qui correspond au minimum de $d-excess$ saisonnier). Cette signature particulière peut ensuite être archivée dans les carottes de névé : avec un calcul simple, j'ai montré en effet que le signal isotopique d'une seule AR pouvait impacter l'enregistrement isotopique annuel dans la neige. Cette conclusion repose cependant sur l'hypothèse que la précipitation enregistre le signal isotopique de la vapeur d'eau pendant la rivière atmosphérique. Malheureusement, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée au cours de cette thèse et nécessite dans le futur d'effectuer des prélèvements de précipitations à une fréquence plus importante pendant les événements de rivière atmosphérique (Aemisegger et al., 2015). En outre, cette signature particulière est une piste à explorer plus en détails dans le futur, notamment avec l'essor des études menées récemment sur les rivières atmosphériques (Bonne et al., 2015; Wille et al., 2019). Finalement, afin de comprendre le processus menant à une telle signature isotopique, des études plus poussées de la formation des précipitations neigeuses lors des rivières atmosphériques seraient intéressantes en combinant mesures isotopiques et caractérisation des nuages et précipitations lors de ces événements (e.g. utilisation de lidar et de radar pour explorer la micro-physique des nuages).

Conclusion Le travail effectuée durant cette thèse a permis de fournir un ensemble unique de mesures de la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation en Arctique et en Antarctique. Grâce ces nouvelles données

et l'utilisation d'outils tel que FLEXPART, j'ai montré le potentiel élevé des sites comme le Svalbard ou DDU pour étudier la dynamique atmosphérique polaire et notamment déterminer l'origine des masses d'air. Au final, de nombreuses pistes restent à explorer. Sodemann and Stohl (2009) a démontré la valeur ajoutée des diagnostiques d'humidité pour quantifier l'apport relatif des différentes régions sources, et la comparaisons avec des modèles de circulation atmosphérique incluant les isotopes permet de discuter les processus mis en oeuvre lors du transport des masses d'air humide de la source d'évaporation jusqu'aux hautes latitudes (Bonne et al., 2019; Steen-Larsen et al., 2017).

Annexes

Chapitre 7

Campagne de mesure EAIIST : résultats préliminaires

L'idée du projet EAIIST est d'explorer et d'étudier les dimensions géophysiques (composition isotopique de le neige, physique de la neige, bilan de masse, densité, température, sismicité, etc.), géochimiques (impuretés, aérosols, transfert air-neige, isotopes de l'eau, etc.) et météorologiques (station météo automatiques, dynamique atmosphérique) des régions les plus inhospitalières, reculées et méconnues de la planète au moyen d'une traversée scientifique terrestre et autonome. A l'aide de tracteurs tirant des caravanes, l'équipe composée d'une dizaine de scientifiques, accompagnée de logisticiens et d'un médecin, a parcouru plus de 2500 km durant la campagne estivale 2019/2020. La traversée est partie de DDU et est remontée jusqu'à Dôme C. Elle a ensuite exploré sur 1640 km les régions d'intérêts, inexplorées et méconnues, pour lesquelles la mission a été dimensionnée :

1. AGO5 : site d'une ancienne station géomagnétique américaine.
2. Paléo : Site à l'accumulation régulière où a été forée une carotte de glace de 200 m
3. Surfaces vitrées : zone à l'accumulation nulle voire négative, le vent chassant le peu d'accumulation de neige qui y tombe.
4. Mégadunes côté accumulation : Ces formations de mégadunes (4 km de longueur d'onde, quelques mètres d'amplitude) sont des structures générées dans l'interaction entre la pente, la direction du vent, l'accumulation de neige et l'écoulement de la glace. La face au vent perd de la masse alors que la face sous le vent en gagne.

5. Mégadunes côté érosion : L'échantillonnage sur une très faible distance de la partie accumulation et ablation va permettre de mesurer précisément l'influence des chutes de neige sur l'enregistrement des paramètres climatiques dans la neige car seul ce paramètre varie à cette échelle spatiale.

La traversée avait plusieurs objectifs dont l'évaluation de l'accumulation de neige dans cette zone particulièrement aride du continent et sa tendance sur les derniers siècles ; mieux comprendre les processus dynamiques de la neige, notamment le rôle du vent sur les morphologies particulières telles que les mégadunes ; et mieux comprendre les processus d'enregistrement des paramètres environnementaux dans la composition isotopique de la neige afin de mieux interpréter les carottages profonds de glace effectués à l'intérieur du continent. Ce dernier point a nécessité l'installation d'un analyseur Picarro pour mesurer la composition isotopique de la vapeur dans un des tracteurs du convoi. J'ai calibré les données brutes de l'analyseur grâce aux calibrations effectuées par Mathieu Casado à DDU avec LHLG présent sur place. Des prélèvements réguliers de neige de surface ont aussi été effectués le long de la traverse pour analyse isotopique au laboratoire (analyses non effectuées en Janvier 2021).

Sur la figure 7.1 on a tracé l'ensemble des données instrumentales disponibles en plus de quelques sorties du modèle MAR aux coordonnées (longitude, latitude) de la traversée. Les valeurs d'humidité du modèle MAR et de l'analyseur Picarro sont en très bon accord excepté sur les site de Mégadunes. L'origine de cette différence n'est pour le moment pas déterminée. Les cycles diurnes caractéristiques de la saison d'été sont bien visibles sur l'ensemble de l'enregistrement (excepté à Mégadunes). Sur le deuxième panneau de la figure 7.1, on observe les signaux ici des 3 analyseurs Picarro pendant toute la campagne. Les données de DDU et de EAIIST sont très proches au départ de la traversée (autour du 21/11/2019) ce qui montre 2 choses, 1) l'analyseur de EAIIST était bien calibré et 2) les données de DDU sont représentatives, au moins en été, du signal de δ^{18}O mesuré à D17 (soit à 10 km de la côté et à 400 m d'altitude). De même, lorsque la traversée était à Dome C, les deux analyseurs (EAIIST et DC) mesuraient des valeurs très proches (les séries sont très courtes car les 2 analyseurs ont rencontré un problème à ce moment là). Au retour de la traversée sur la côte de Terre Adélie, l'analyseur Picarro EAIIST a de nouveau enregistré des valeurs très proches de δ^{18}O de celui de DDU. Ces observations nous autorisent à considérer que l'analyseur Picarrro EAIIST a bien fonctionné et n'a pas souffert du transport (i.e. des vibrations, coupures de courant) lors

de la traversée.

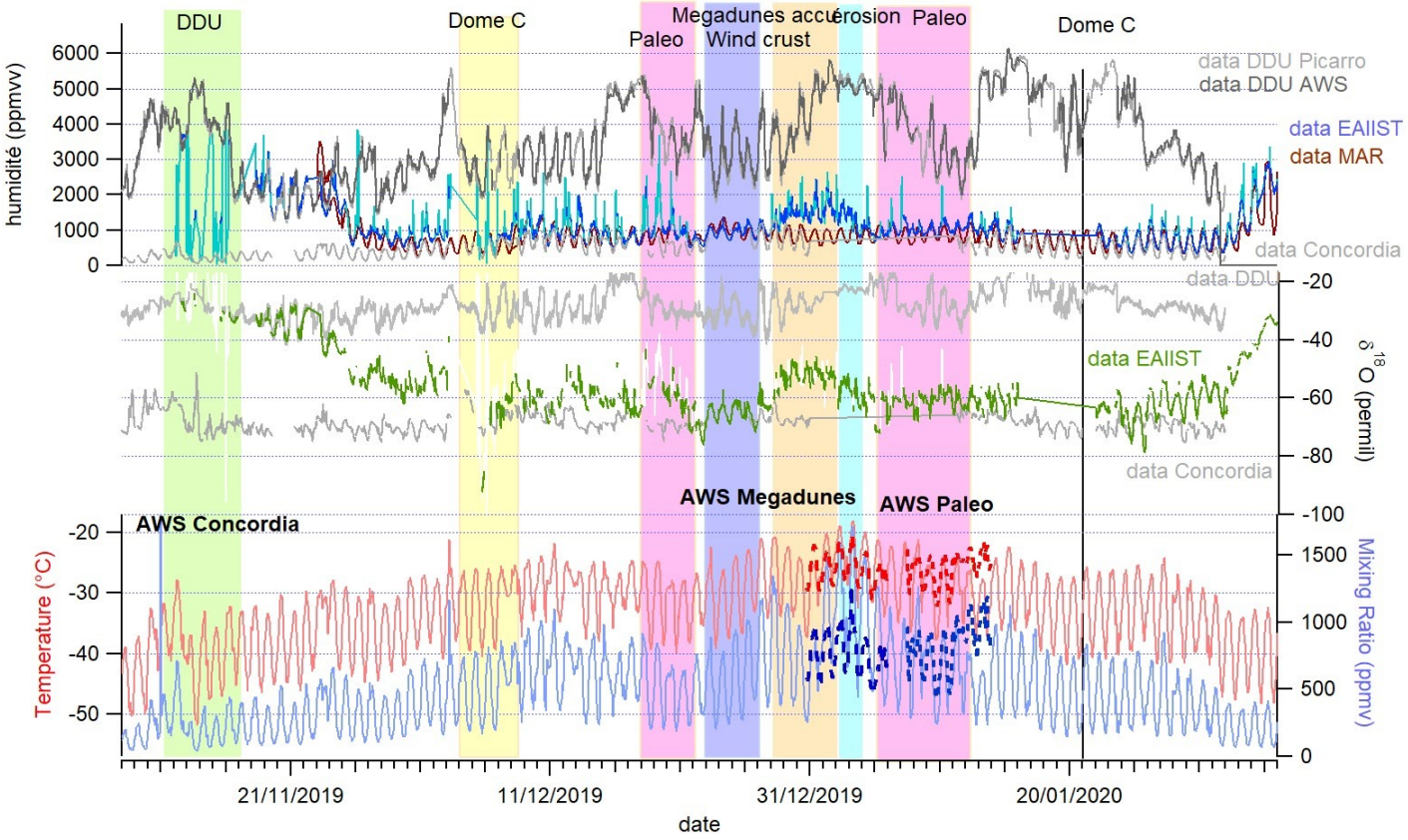


FIGURE 7.1 – From the top to the bottom: The first panel displays the one hour resolution values of humidity from DDU Picarro (light grey), DDU AWS (dark grey), DC Picarro (light grey), EAIIST Picarro corrected (dark blue) and uncorrected (light blue)) and MAR model(dark red). The second panel displays δ^{18}O measured values with the Picarro analyzers at DDU (light grey: top), EAIIST (green) and DC (light grey bottom). The third panel displays the temperature (red) and the humidity (blue) from the MAR model. Dotted lines are data from the AWS stations installed during the traverse at Megadunes and Paleo. The differents shaded areas represent the long stops of the traverse.

La présentation des données fait l'objet d'un abstract soumis à l'EGU 2021 dont je suis co-auteur et qui est présenté page suivante.

Water vapor isotopic signature along the EAIIST traverse (East Antarctica Plateau)

M. Casado, C. Leroy-Dos Santos, E. Fourré*, V. Favier, C. Agosta, L. Arnaud, F. Prié, P. D. Akers, L. Janssen, C. Kittel, J. Savarino, A. Landais
*corresponding author

Alfred-Wegener-Institut Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung, Research Unit Potsdam, Telegrafenberg A45, 14473 Potsdam, Germany

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement – UMR 8212, CEA-CNRS-UVSQ-Paris Saclay-IPSL,

Gif-sur-Yvette, France

Institut des Geosciences de l'Environnement UMR5001, Université Grenoble Alpes-CNRS, 38041 Grenoble, France

Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut des Géosciences de l'Environnement, 38000, Grenoble, France

F.R.S.-FNRS, Laboratory of Climatology, Department of Geography, University of Liège, 4000 Liège, Belgium

Abstract

Stable water isotopes are effective hydrological tracers due to fractionation processes throughout the water cycle, and thus, the stable isotopes from ice cores can serve as valuable proxies for past changes in the climate and local environment of polar regions.
Proper interpretation of these isotopes requires to understand the influence of each potential fractionating process, such as initial evaporation over the ocean and precipitation events, but also the effects of post-depositional exchange between the snow and moisture in the atmosphere. Thanks to new developments in infrared spectroscopy, it is now possible to continuously monitor the isotopic composition of atmospheric water vapor in coordination with discrete snow sampling. This allows us to readily document the isotopic and mass exchanges between snow and vapor as well as the stability of the atmospheric boundary layer, as has recently been shown on the East Antarctic Plateau at Kohnen (Ritter et al., TC, 2016) and Dome C (Casado et al., ACP, 2016) stations where substantial diurnal isotopic variations have been recorded.

In this study, we present the first vapor monitoring of an East Antarctic transect that covered more than 3600 km over a period of 3 months from November 2019 to February 2020 as part of the EAIIST mission. The isotopic record therefore describes the evolution from typical coastal values to highly depleted values deep inside the continent on the high-altitude plateau. In parallel, we also monitored the vapor isotopic composition at two stations: the coastal starting point of Dumont D'Urville (DDU) and the plateau halfway point of Dome C. Two automatic weather stations (at Paleo and Megadunes) were also installed in a previously unexplored region of the East Antarctic plateau that was covered on this transect. This suite of cross-calibrated vapor isotope observations and weather stations, coupled with Modele Atmospherique Régional (MAR) climate modeling, offers a unique opportunity to compare the spatial and temporal gradients of humidity, temperature, and water vapor isotopic composition in East Antarctica during the summer season, and to estimate how the vapour isotope measurements at Dome C and DDU are representative of the conditions in East Antarctica. The quantitative agreement between the EAIIST record and those recorded at DDU and Dome C stations at the times the raid was nearby, gives confidence in the quality of the results acquired on this traverse. Although further comparisons with the surface snow isotopic composition are required to quantify the impact of the snow-atmosphere exchanges on the local surface mass balance, these initial results of vapor isotopic composition show the potential of using water stables isotopes to evaluate hydrological processes in East Antarctica and better reconstruct past climate changes through ice cores.

Chapitre 8

Matériel Supplémentaire du Chapitre 3

Dans cette annexe j'ai mis le matériel supplémentaire de l'article Leroy-Dos Santos et al. (2021).

Supplementary material to:

A dedicated robust instrument for water vapor generation at low-humidity for use with a laser water isotope analyzer in cold and dry polar regions.

Christophe Leroy-Dos Santos[1], Mathieu Casado[1,2], Frédéric Prié[1], Olivier Jossoud[1], Erik Kerstel[3], Morgane Farradèche[1], Samir Kassi[3], Elise Fourré[1], Amaëlle Landais[1, *]

[1] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ-Paris Saclay-IPSL, Gif-sur-Yvette, France

[2] Alfred Wegener Institut, Helmholtz Center for Polar and Marine Research, Potsdam, Germany

[3] Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, CNRS - Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

[*] corresponding author: amaelle.landais@lsce.ipsl.fr

Text S1: No mixing between standards A and B during vaporization

The instrument has been designed with tubing long enough to prevent any mixing. Still, the issue of mixing has been extensively tested during conception by comparing the isotopic composition of the produced water vapor when only one way was in operation (bottle A filled with standard and bottle B empty) and when two ways were in operations (bottles A and B filled with standards of different isotopic composition). The isotopic composition produced on way A was always the same. An additionnal comparison is displayed below.

- Case A: bottle B was filled with FP5 standard ($\delta^{18}O$ = -48.33 ‰) and bottle A filled with EPB standard ($\delta^{18}O$ = -6.24 ‰). Measured $\delta^{18}O$ on way B was -48.96±1‰ (humidity 768±5 ppmv)
- Case B: bottle A and B were filled with the FP5 standard. Measured $\delta^{18}O$ on way B was -49.05±1‰ (humidity 765±4 ppmv).

There is no difference between cases A and B which confirms that there is no mixing in the system.

Elements	Notation on Figure 2	Setting points	Accuracy
Vögtlin GSC-A9TS-DD22	FCA and FCB	300 and 150 sccm	3.3 sccm
Harvard Apparatus Pump 11 Pico Plus Elite Dual	Syringe pump	0.01 to 0.3 μL/min	0.35% of the set speed
Hamilton syringes	A and B	100 μL	
Swagelok Ultra-Torr SS-4CD-TW-25	Evaporation chamber A and B	Internal volume of 25 cm^3	
Bronkhorst P-702CV-1K1A-AAD-22-V	P	650 to 950 mbar	3 mbar
KNF N86KNDC 24V	Pressure pump		

Table S1: *Description and setting points of the elements composing the LHLG*

Date	Humidity (ppmv)	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)
16 December 2019	380	-32.0	-207
17 December 2019	369	-31.9	-210
23 December 2019	371	-31.7	-212
24 December 2019	367	-31.9	-211
25 December 2019	378	-31.7	-211
26 December 2019	370	-31.7	-209
27 December 2019	386	-32.3	-208
28 December 2019	370	-31.5	-211
29 December 2019	364	-31.5	-209
30 December 2019	380	-31.7	-211
31 December 2019	372	-31.8	-211
1 January 2020	379	-31.8	-212
2 January 2020	371	-31.7	-211
3 January 2020	381	-31.6	-210
4 January 2020	378	-31.6	-210
5 January 2020	371	-31.6	-208

Table S2: *Example of daily measurements of humidity (1σ over 10 minutes = 9 ppmv), $\delta^{18}O$ (1σ over 10 minutes = 1.4 ‰), and δD (1σ over 10 minutes = 4.5 ‰) of a laboratory standard (NEEM) using the LHLG at low humidity during the austral summer of 2019-2020.*

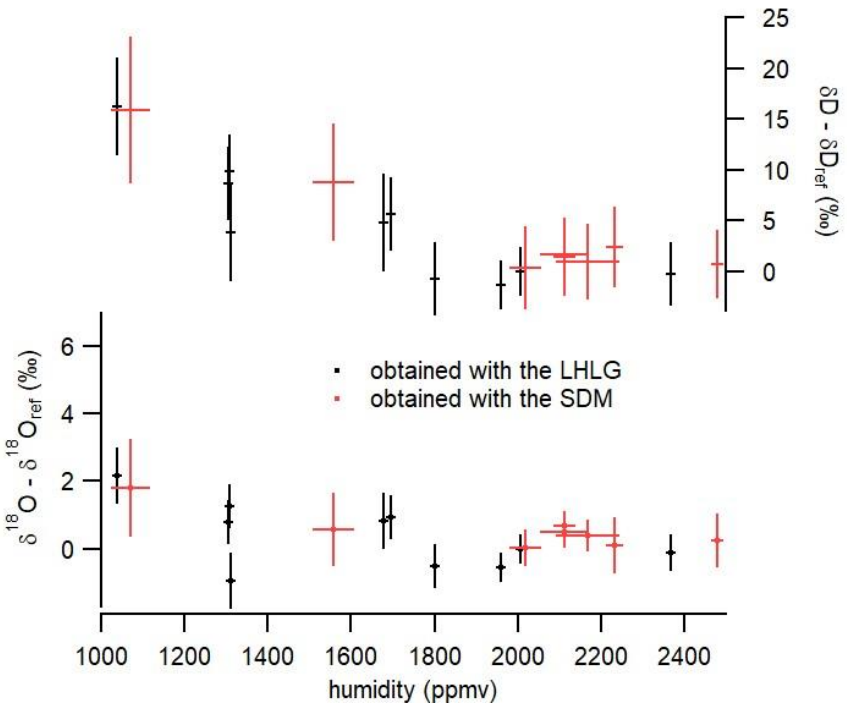


***Figure S1**: Comparison of the difference in isotopic composition (δD top, δ^{18}O bottom) between the measured and the reference (measurement performed at 2000 ppmv) values as obtained with the SDM (red) and with the LHLG (black) coupled to the same Picarro L 2130-i with the same lab-standards (FP5) calibrated against VSMOW. The same measured δ^{18}O and δD values are obtained at 2,000 ppmv through the SDM and the LHLG set-up.*

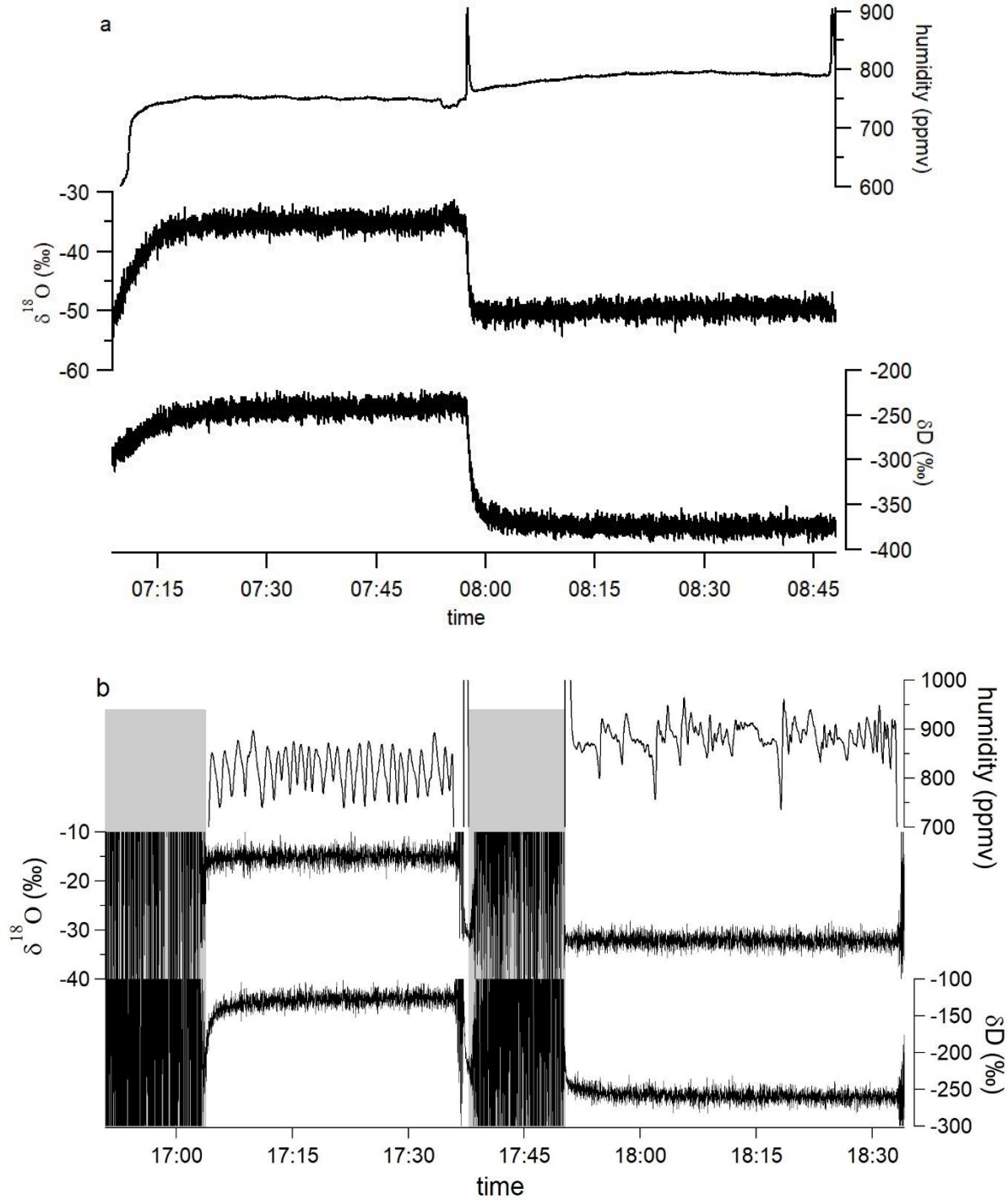


Figure S2*: Comparison of humidity plateaus (800 ppmv) generated with the LHLG (a) and with the SDM (b). The grey rectangles indicate period with only dry air injected.*

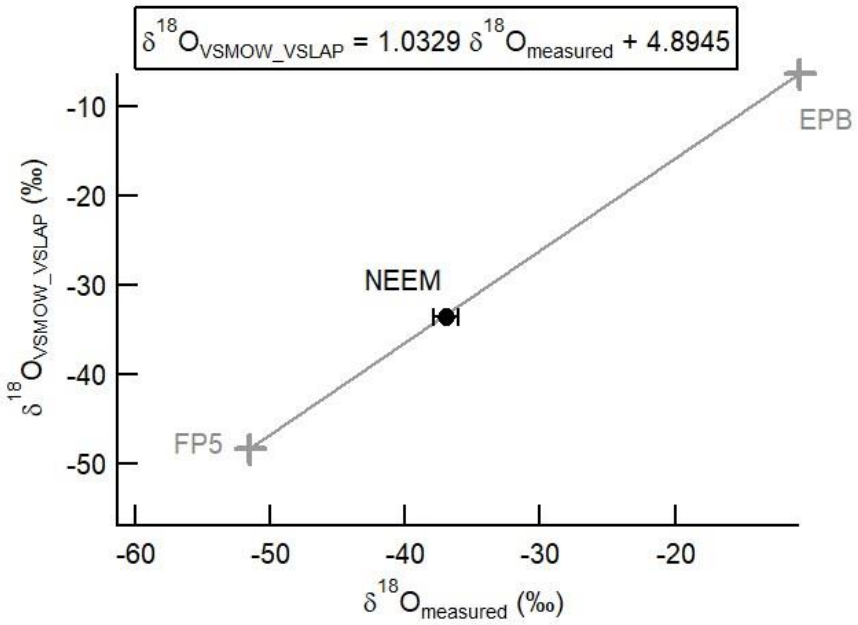


***Figure S3**: VSMOW-VSLAP* d18O *values vs measured d18O values for three standards (FP5 and EPB in grey; NEEM in black).*

Chapitre 9

Matériel Supplémentaire du Chapitre 4

Dans cette annexe j'ai mis le matériel supplémentaire de l'article Leroy-Dos Santos et al. (2020). On y trouve entre autres les résultats des rétro-trajectoires calculées avec FLEXPART. En effet, pour mieux traiter la question des analyses de l'origine des masses d'air arrivant au Svalbard, j'ai complété l'analyse initialement faite avec Hysplit grâce à un outil développé avec Antoine Berchet, chercheur au LSCE dans l'équipe "Cycles biogéochimiques et Transferts dans l'Environnement". Nous avons développé un outil de visualisation des empreintes calculées par l'algorithme Flexpart toutes les 6 heures avec comme sorties des cartes d'altitude-latitude et de latitude-longitude (voir Texte S9 et Figure S15 dans le "Supporting Information"). Le premier avantage de l'utilisation de Flexpart est de baser notre diagnostic sur un grand nombre de trajectoires pour déterminer l'origine de la masse d'air et non sur la trajectoire d'une seule particule comme avec Hysplit. Le second avantage de notre nouvel outil est de visualiser précisément l'altitude, la latitude et la longitude où la concentration de rétro-trajectoires de 10 jours est la plus élevée (nous avons utilisé des rétro-trajectoires de 10 jours comme dans Bonne et al. (2014)). Nous avons ainsi affiné le diagnostic initial développé avec Hysplit.

Journal of Geophysical Research: Atmospheres

Supporting Information for
A 4.5 year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin

C. Leroy-Dos Santos[1], V. Masson-Delmotte[1], M. Casado[2], E. Fourré[1], H. C. Steen-Larsen[3], M. Maturilli[4], A. Orsi[1], A. Berchet[1], O. Cattani[1], B. Minster[1], J. Gherardi[1], A. Landais[1]

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, Gif-sur-Yvette, France.
[2]Alfred Wegener Institute Helmholtz-Center for Polar and Marine Research Bremerhaven, Bremerhaven, Germany.
[3]Geophysical Institute, University of Bergen, Bergen, Norway.
[4]Alfred Wegener Institute Helmholtz-Center for Polar and Marine Research, Potsdam, Germany.

Content of this file

Texts S1 to S10
Figures S1 to S15

Introduction
This is the supporting information for the main article where you will find elements about:

- The meteorological context
- The experimental set-up and isotopic measurement
- The relationship between water vapor and precipitation isotopic composition
- The origin of air masses

Text S1. Meteorological context and sea ice coverage for the 1979-2019 period

The mean annual temperatures from 2014 to 2018 in Ny-Ålesund are amongst the warmest observed on this site (Fig. S1). In 2016 and 2017, these high temperatures are linked to elevated fall mean temperatures (above 0°C). Autumn temperature affects the onset of the permanent winter snow cover which is then largely delayed during these two years. The snow melt season in late spring / early summer is also strongly variable at the interannual scale but the link to spring temperature is not systematic. For instance, the albedo retrieved from surface radiation measurements of the Baseline Surface Radiation Network (BSRN) revealed that 2014 was a year with an unusual late snow melt, with snow remaining until 5 July. Yet, the late melting was not related to lower than usual temperatures, but to the extraordinary large amount of accumulated snow due to heavy precipitation events in the weeks before. On the contrary, in 2016 the snow had already vanished by 30 May, the earliest in the record since 1993. The variability of sea ice extent on Kongsfjorden during the years 2014-2018 are in line with the decreasing trend. Figure S1 confirms that in recent years' large parts of Kongsfjorden have been ice free during the winter / early spring period.

Text S2. d_{ln} definition of excess and implications

An alternative definition to d-excess has been proposed for interpretation of central Antarctica water isotopic records (Uemura et al., 2012):

$$\mathbf{d_{ln} = \ln(1 + \delta D) - (28.5 * \left(\ln\left(1 + \delta^{18}O\right)\right)^2 + 8.47 * \ln\left(1 + \delta^{18}O\right))}$$

With this definition, the d_{ln} vs $\delta^{18}O$ correlation – anti-correlation pattern is different from the d-excess vs $\delta^{18}O$ pattern presented in the main text. Using such a definition could thus have an impact on the diagnostic used to identify air masses shifting from Arctic to north Atlantic Ocean at latitudes below 60°N from the isotopic signature of water vapor over humidity peaks in winter as explained below.

When we use the d-excess definition (Figure S2), the slopes of d-excess vs $\delta^{18}O$ are negative for the events marked in red and corresponding to air masses origin from north Atlantic Ocean. The slope is positive for the events marked in blue and corresponding to Arctic origin for air masses. When doing the same exercise for d_{ln} vs $\delta^{18}O$, we find that the anti-correlation between the excess and $\delta^{18}O$ disappears for the event marked in red: we actually observe no correlation. At the same time, the correlation between d_{ln} and $\delta^{18}O$ is much stronger than the d-excess vs $\delta^{18}O$ correlation for the events identified in blue. Our conclusion is that even with the d_{ln} definition, it is possible to find an isotopic signature in the water vapor to separate the two types of events (red and blue) based on the correlation between d_{ln} and $\delta^{18}O$. It is however easier to detect the events marked in red through a clear anti-correlation between d-excess and $\delta^{18}O$ making the d-excess a more appropriate definition for our study. We conclude that our analysis of events is robust with respect to alternative definitions of second order isotope parameters.

Text S3. Description of the water vapor and precipitation isotope measurements

The set-up was installed in the AWIPEV atmospheric observatory building (figure S3 a). Air was pumped through a 10-meter-long and 3/8" inner diameter heated tube and the inlet was located on the top of the building, 10 m above ground level (Figure S3 b). The KNF pump installed between the inlet and the Picarro instrument works at a nominal rate of 6L/min. The collect of snow/rain samples followed a simple protocol: once a day at midday the rain gauge (SPIEA by Météo France) was emptied in order to fill a 10mL glass bottle. Only precipitation samples larger than 10mL were kept. The bottle was then closed and sealed with

parafilm and kept in a fridge at 7°C until measurements at LSCE could be performed (samples were sent to the laboratory every 6 months).

Text S4. Standard injection procedure and set up

Calibrations described below were performed using two LSCE internal standard waters, calibrated against IAEA V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) and V-SLAP (Vienna Standard Light Antarctic Precipitation) using mass spectrometers and Picarro instruments at LSCE: GREEN ($\delta^{18}O$: -33.00 ± 0.05‰, δD: -256.0 ± 0.7‰) and SV ($\delta^{18}O$: -16.59 ± 0.05 ‰, δD: -121.9 ± 0.5 ‰). Liquid standards are injected by SDM (Standard Delivery Module) in the Picarro brand vaporizer and vaporized at 140°C and then mixed with dry air. The humidity level selection is possible through adjustment of liquid water and/or dry air flow. Each standard injection was performed after a 15-minute injection of dry air only in order to clean the Picarro ring down cavity.

Text S5. Humidity: calibration against meteorological measurements

Figure S5 shows the two relationships used to calibrate the measured humidity of both instruments with respect to humidity measured by the AWIPEV station. The linear fit is a good estimate of the required correction (R^2 = 0.98 and R^2 = 0.99 for L1102-i and L2130-i respectively). From the molecular weight of both water (18.016 $g.mol^{-1}$) and dry air (28.97 $g.mol^{-1}$), the conversion between ppmv and g/kg is calculated as 0.622 g/kg/1000ppmv. We measured slopes of 0.559 and 0.632 g/kg/1000ppmv for L1102-i and L2130-i respectively, which explains the 0.91 and 1.02 correction coefficients presented in the main text.

Text S6. Isotope-humidity calibration

Isotopic measurements must be corrected from the influence of humidity. This so-called humidity calibration was performed using a home-made vaporizer (Steen-Larsen et al., 2014) for the L1102-i and the PICARRO SDM (Standard Delivery Module) for the L2130-i, using two standards, SV and GREEN, as defined in Text S4. The isotope-humidity calibration curve was the same for both standards within uncertainty bars. Unfortunately, due to technical issues and limitations, we could not generate as many reference values with stable isotopic composition of water vapor at low humidity as for high humidity levels (above 7000 ppmv). The isotope-humidity calibration is thus more scattered for L2130-i than for L1102-i below 2000 ppmv. Also, some measurements were performed at different humidity levels (between 2000 and 8000 ppmv) in order to ensure the stability of the humidity to isotope relationship over the whole season for L2130-i (Figure S.7).

Text S7. Drift and isotopic calibration

The vapor standards were generated by the PICARRO SDM at constant humidity levels and injected into the Picarro analyzer once a day (Figures S6). First, the humidity was set at 3700 ppmv between May 2014 and November 2016. Then, from December 2016 until the end of the measurement campaign, we set our humidity injection level at 6900 ppmv in order to reduce uncertainties linked to humidity level (see Figure S7). Between the two standard values a linearly interpolated value is computed to calibrate the vapor measurements.

Text S8. Uncertainty

We define the relative uncertainty of our measurements due to the daily drift of the instrument as the mean difference between 2 standard measurements within 1.5 day, on a 9-month period (i.e. January to September 2016 since on this measurement period, calibration was performed every day). In order to avoid the humidity dependence, only calibration performed with humidity level at 3700 ± 160 ppmv have been selected. We present below (Figure S8) the histogram of the differences calculated between two calibrations separated by less than 1.5 day, independently of the standard used, over the year 2016 (322 calibrations, Figure S6). Similar histograms are obtained for the other years. We have fitted the normal distribution of these differences and computed the standard deviation including 95% of the distribution (2 sigma). From this calculation, we find that the relative drift uncertainty is 0.11 ‰ and 0.70 ‰ for $\delta^{18}O$ and δD respectively.

Unfortunately, due to technical issues, the calibration routine could fail. On the full data series, 79% of the data are corrected using a pair of calibration measured within 1.5 days. In the worst scenario, we had 30 days without any calibration. In this case, we estimate the correction from the interpolation from the closest valid calibrations. In order to calculate the upper limit of the uncertainty associated with drift when only one calibration could be performed over one month, we computed the dispersion of the standard measurements with respect to the average over a one-month period and kept the largest absolute value. The same exercise was performed for 1128 months (artificially created by a sliding 30-day window over the data set from Figure S.4) and the repartition of the largest dispersion over one-month period is presented in a histogram (Figure S.9).

Text S9. 2D footprints of air particles computed with Flexpart

We developed tools to visualize footprints calculated by the Flexpart algorithm in the form of 2D altitude-latitude and latitude-longitude maps. At each time step, the maps show the concentration of air particles over the ten-day back-trajectories. In Figure S15, dark green areas correspond to a high concentration of particles, hence regions from which numerous air masses originate. By construction, such a region is necessarily observed near the release location of the particles, i.e. Ny-Ålesund at 78.9°N, 11.9°E. In our use of Flexpart results, we thus focus on more distant areas characterized by a high concentration of particles, especially at lower altitudes, in order to identify probable regions of evaporation.

Text S10. Relationship between the isotopic composition of the water vapor and of the collected precipitation

The slope between the measured $\delta^{18}O$ of the water vapor and the calculated $\delta^{18}O$ of the vapor at isotopic equilibrium with precipitation was calculated for both rain and snow precipitation using cloud base (CLB) height temperature (i.e. where precipitation condense) or 2-meter temperature (i.e. where water vapor is sampled thus with possible equilibration of the precipitation with the surrounding water vapor). There is no significant difference between the slopes obtained from these sensitivity tests and no particular pattern can be associated with rain or snow formation, or with deseasonalized precipitation. In Figure S12, we chose to display the calculated $\delta^{18}O$ of the vapor at isotopic equilibrium with precipitation using CLB height temperature for solid precipitations, assuming that the isotopic composition of snow is not affected by sublimation during its transport in the atmospheric column, and using 2-meter temperature for liquid precipitations, assuming that isotopic re-equilibration occurs between rain and the surrounding water vapor in the low atmospheric layer. A global slope of 0.57 is obtained between estimated and measured $\delta^{18}O$ of water vapor (the slope is not significantly modified when we look separately at summer or winter precipitations).

Such a low slope is mainly explained by the fact that at low temperature, thus mainly for snow samples, the $\delta^{18}O$ of precipitation samples are lower than expected from pure equilibrium with the surrounding water vapor. Together with high d-excess values in collected samples (up to 40 ‰, Figure S11), this suggests kinetic fractionation associated with below cloud processes or post-deposition effects. We are not able to study in detail those processes regarding our dataset due to the low sampling resolution (precipitation was collected only once a day at noon).

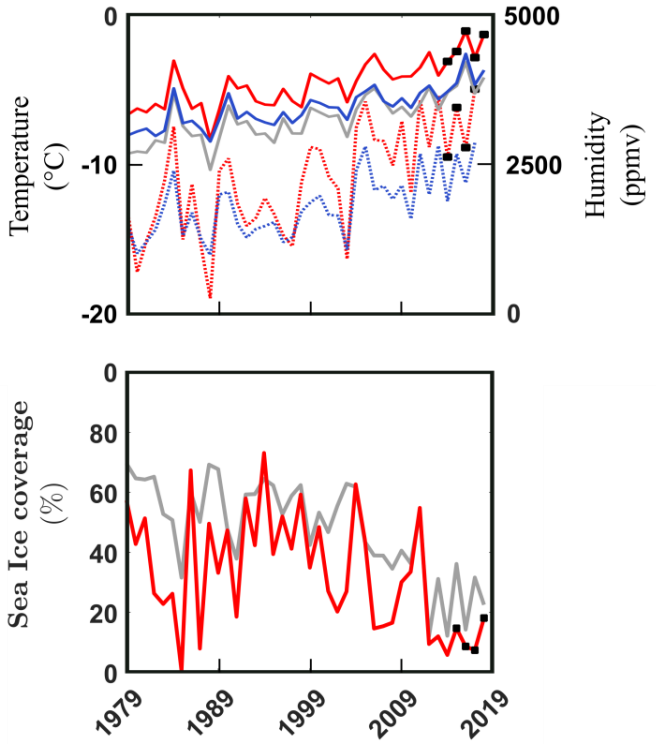


Figure S1. a) Temporal evolution of the surface temperature (°C) (from observations in red; from reanalysis in grey) and humidity (from reanalysis in blue). The solid lines show of the annual average and the dotted lines the winter (DJF) average. Reanalyzes were extracted from ERA-5 reanalysis over the area defined in Figure 1 and observations are issued from the Norwegian weather station in Ny-Ålesund. b) Evolution of the total sea ice cover fraction (averaged on February-March period) (%) from ERA5-reanalyses on the area surrounding Svalbard defined in Figure 1 (grey) and from observations in Kongsfjorden (red). Data are from ice chart courtesy of the Norwegian Ice Service at the Norwegian Meteorological Institute, Tromsø.

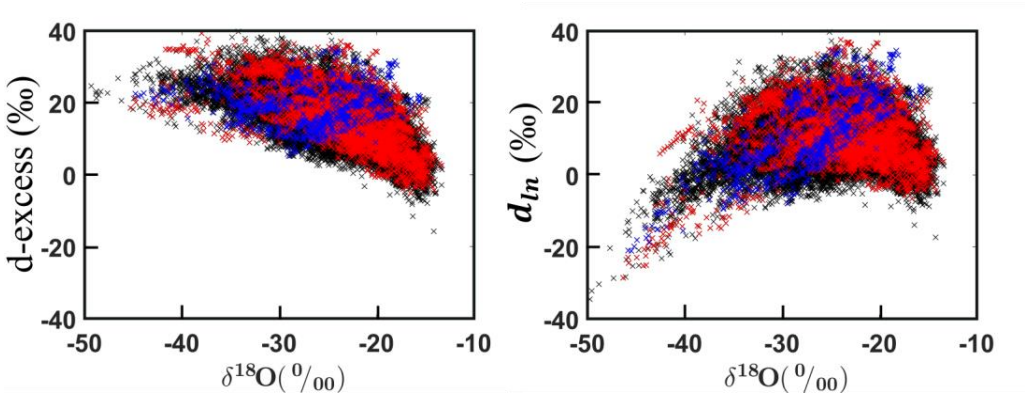


Figure S2. Water vapor d-excess vs $\delta^{18}O$ scatter plots (daily averaged data). Left (right) panel displays the repartition of water vapor isotopic composition using the linear (logarithm) definition of d-excess. Blue (red) crosses represent data when air masses origins were located in Arctic (North Atlantic). Other origins of air masses are indicated in black.

Figure S3. a) AWIPEV observatory building (on the right) at Ny-Ålesund, where the full set-up was installed. b) The inlet was installed on the top of the building (10 m above ground level), at the end of a 10-meter-long heated tube (in blue). A bucket was installed on the inlet to prevent precipitation entering the tube. The tube ends in a heated room inside the building. (left picture adapted from https://www.awi.de/en/science/long-term-observations/atmosphere/arctic-awipev.html)

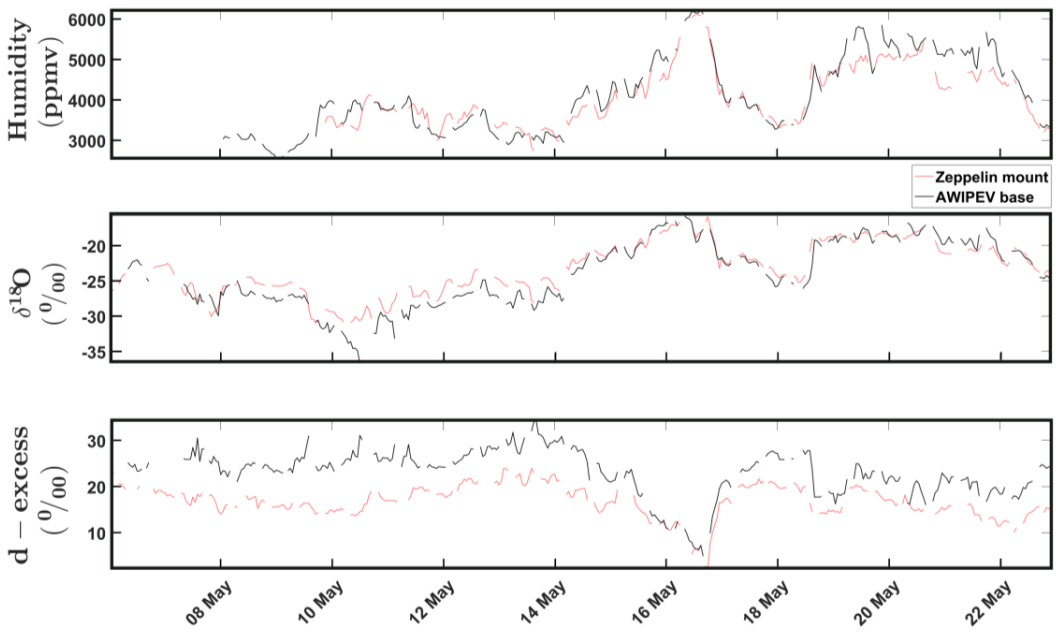


Figure S4. Parallel measurements of humidity, $\delta^{18}O$ and d-excess performed at AWIPEV station with a Picarro L1102-i (black) and at the Zeppelin observatory with a Picarro L2130-i (red), from 06/05/2015 to 23/05/2015. Humidity and $\delta^{18}O$ show very high co-variance between both sites (R > 0.9). However, we cannot rule out that isotope-humidity calibration uncertainties for the Picarros induce systematic offsets of the isotopic records (Text S6, Figure S7)

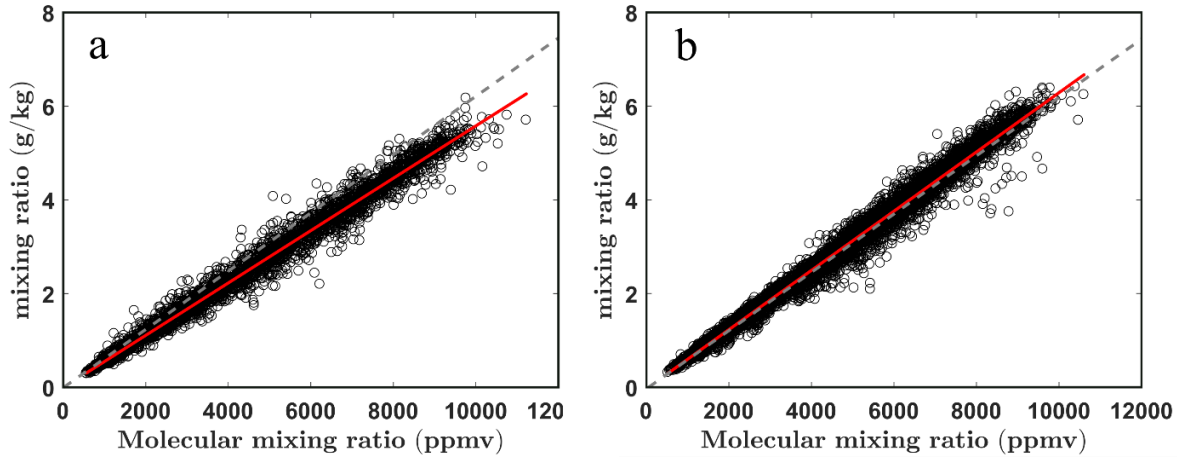


Figure S5. Molecular mixing ratio measured by the L1102-i Picarro (a) and L2130-i Picarro (b), hourly averaged, versus mixing ratio measured by an independent sensor by AWIPEV. Grey dotted lines are the theoretical relationships from the conversion of ppmv to g/kg. Red lines are the linear fits which allowed us to determine the correction factors, 0.91 and 1.02 respectively.

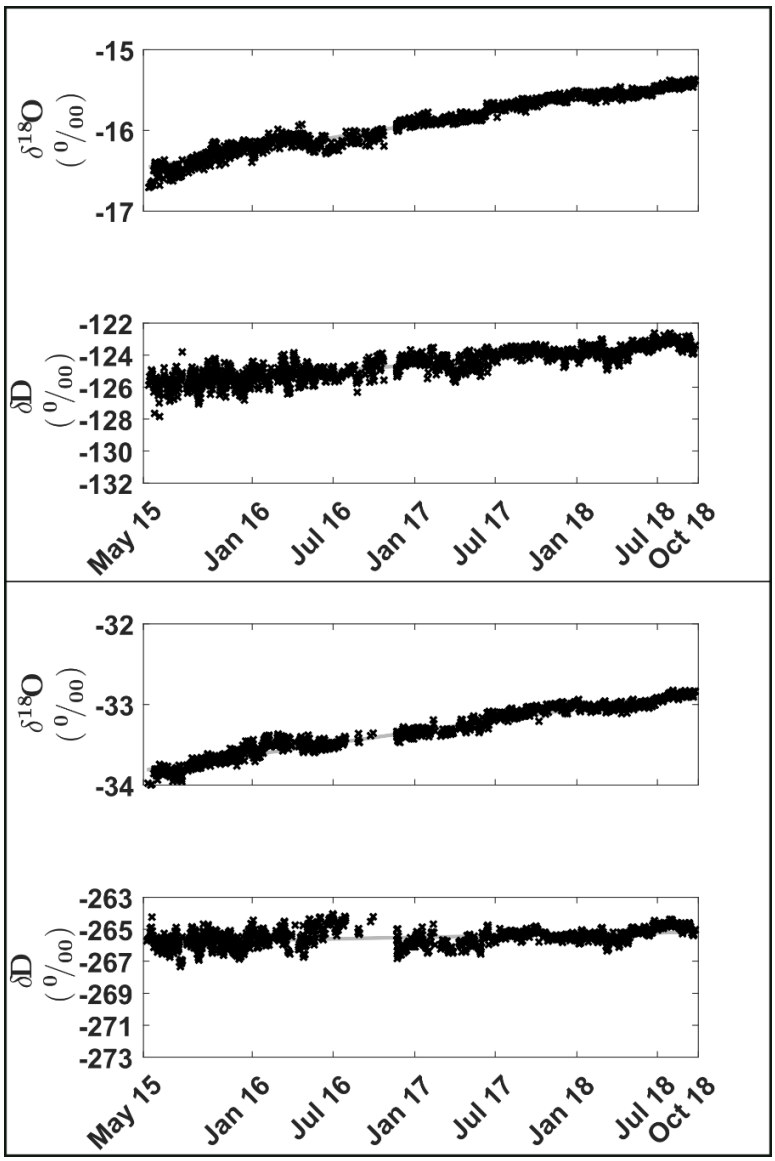


Figure S6. Full standard water vapor measurements performed with the Picarro L2130-i over the period from May 2015 to September 2018 (SV on top panel and GREEN on the bottom panel). Water vapor has been generated by the SDM setup at a 3700 ± 300 ppmv humidity level (from May 2014 to November 2016) and 6900 ± 700 ppmv (from December 2016 to September 2018). Those are the unfiltered time series.

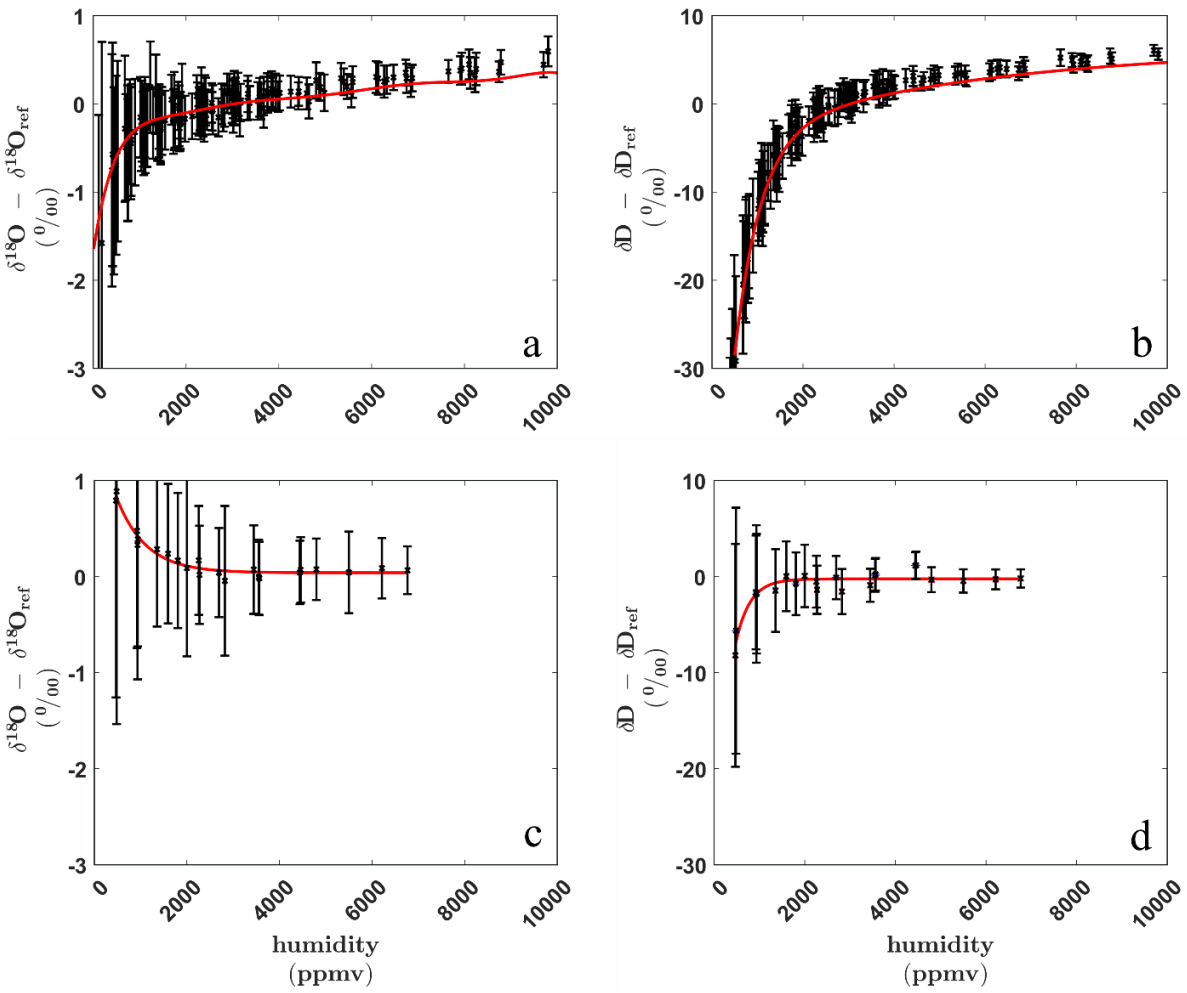
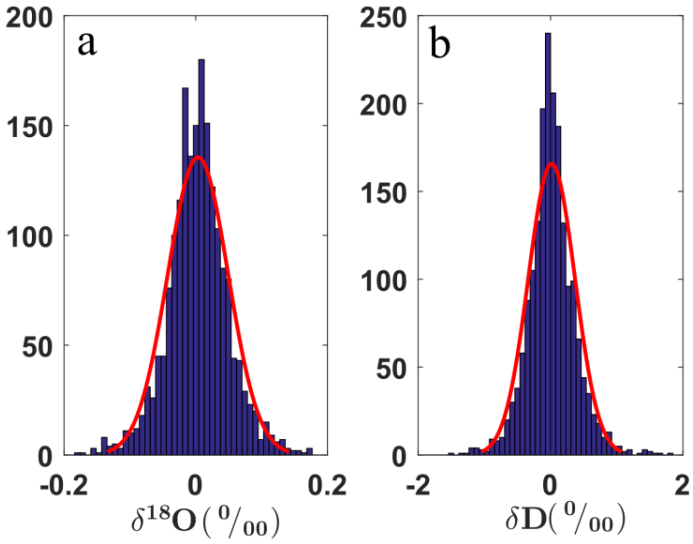
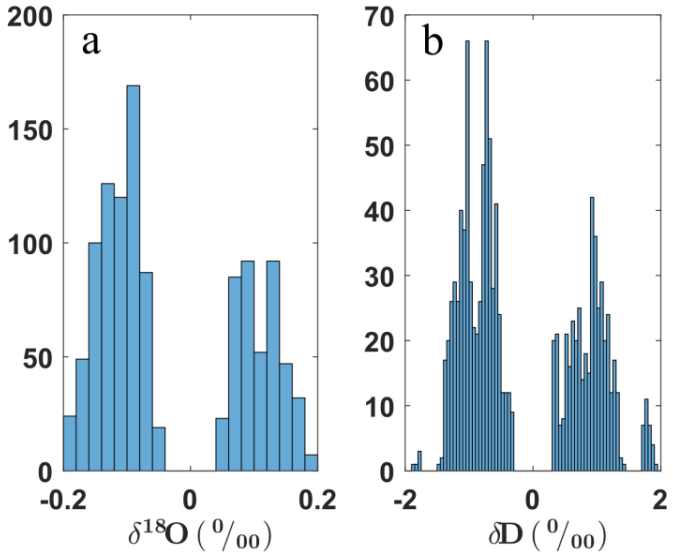


Figure S7. Humidity calibration curves showing the difference between the measured $\delta^{18}O$ (δD) and the reference $\delta^{18}O$ (δD) values reference value = true value of the standard used): a) and b) for Picarro L1102-i, all data were obtained in May 2015; c) and d) for Picarro L2130-i, data are a combination of measurements performed in May 2015 (14 measurements) and July 2017 (8 measurements) using both standards.



216

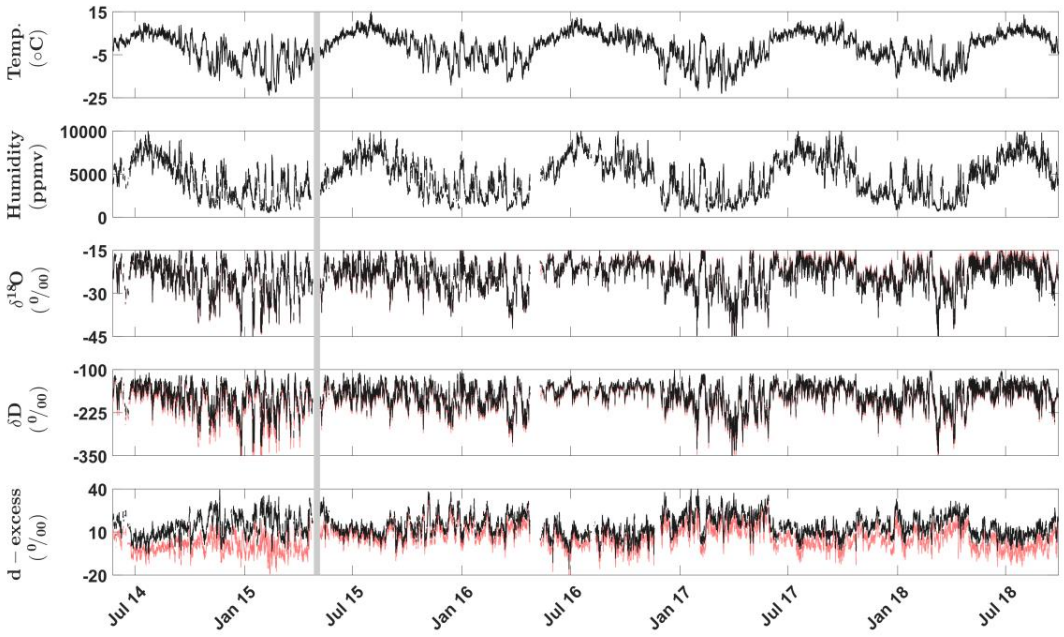
217 **Figure S8.** Dispersion of standard measurements (humidity level of 3700 ppmv for both SV and GREEN
218 standard) for a) $\delta^{18}O$ and b) δD. The red line is the associated fitted Gaussian distribution.



219

220 **Figure S9.** Dispersion of largest differences between the daily standard measurement and the monthly
221 average (for both SV and GREEN standards) over a three years' period (July 2015 to July 2018) for a) $\delta^{18}O$
222 and b) δD.

223



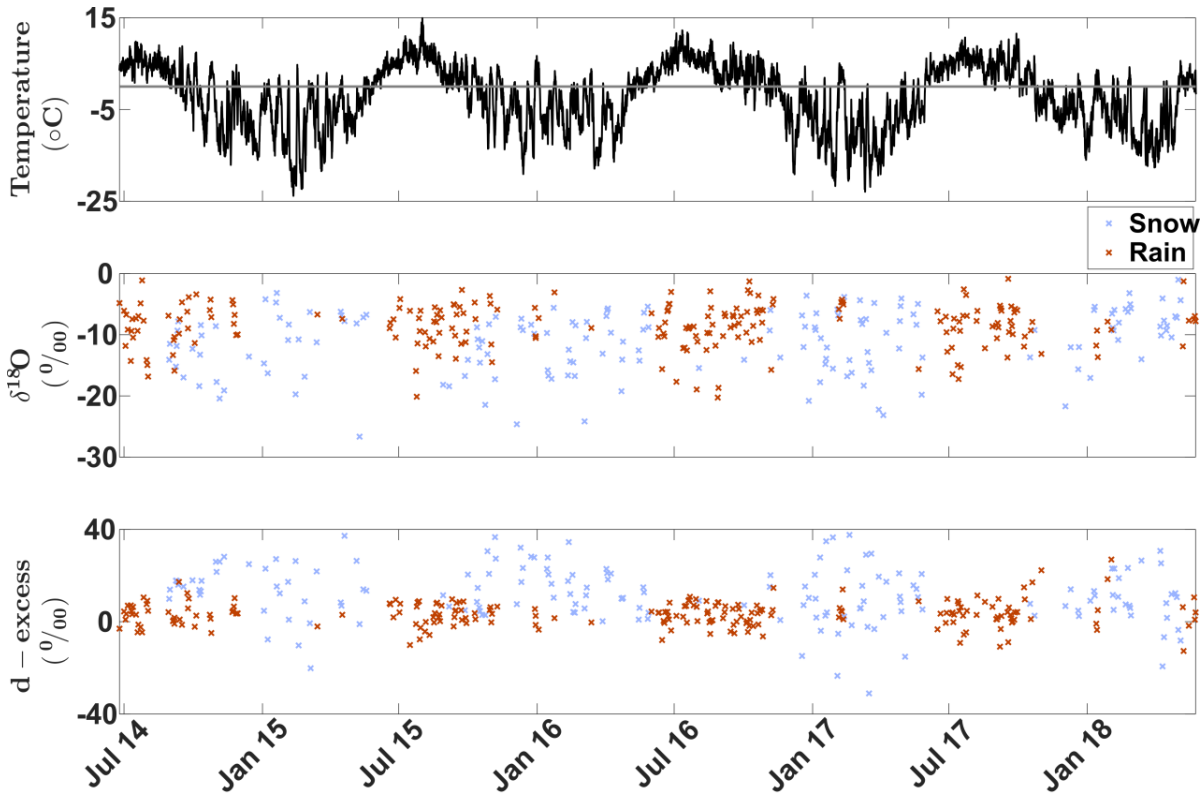
224

225 **Figure S10.** From top to bottom: temperature, humidity and $\delta^{18}O$, δD, d-excess of atmospheric water vapor
226 at 10 m high. Raw Picarro data are presented in red. The corrected data series are presented in black and
227 shows clear seasonal variations. The grey period corresponds to the switch of instrument (from L1102-i to
228 L2130-i).

229

230

231



232

233 **Figure S11.** Isotopic composition of precipitation and surface air temperature measurements during
234 precipitation days. The grey line in top panel corresponds to 0°C.

235

236

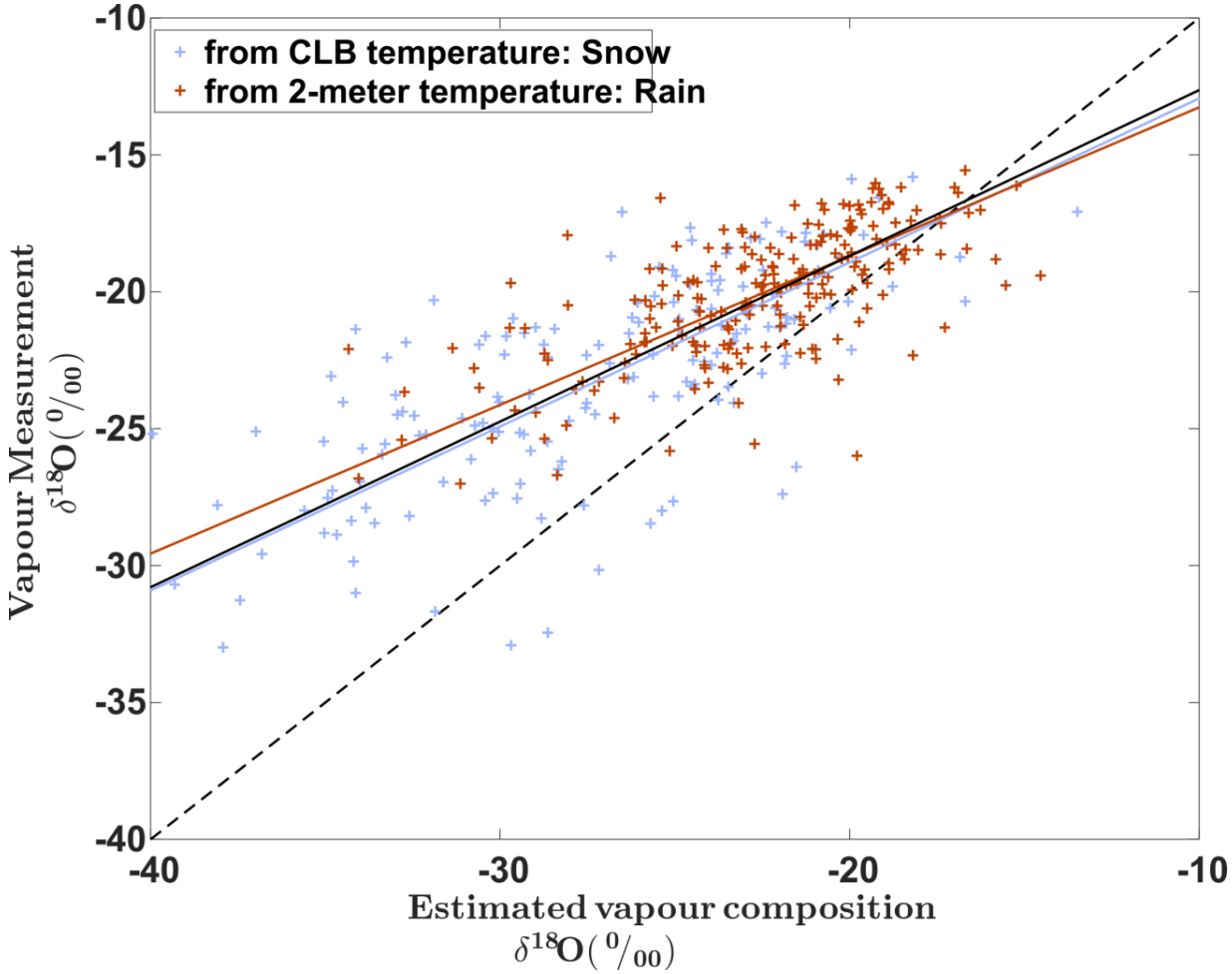


Figure S12. Relationship between the water vapor isotopic composition measured at AWIPEV station and computed assuming isotopic equilibrium with collected precipitation (section 3.4, Text S10). The dotted line is the 1:1 line. The black line is the linear regression on all precipitation samples (slope = 0.57 ± 0.08) while the red (light blue) line represents the linear regression of only the rain (snow) samples.

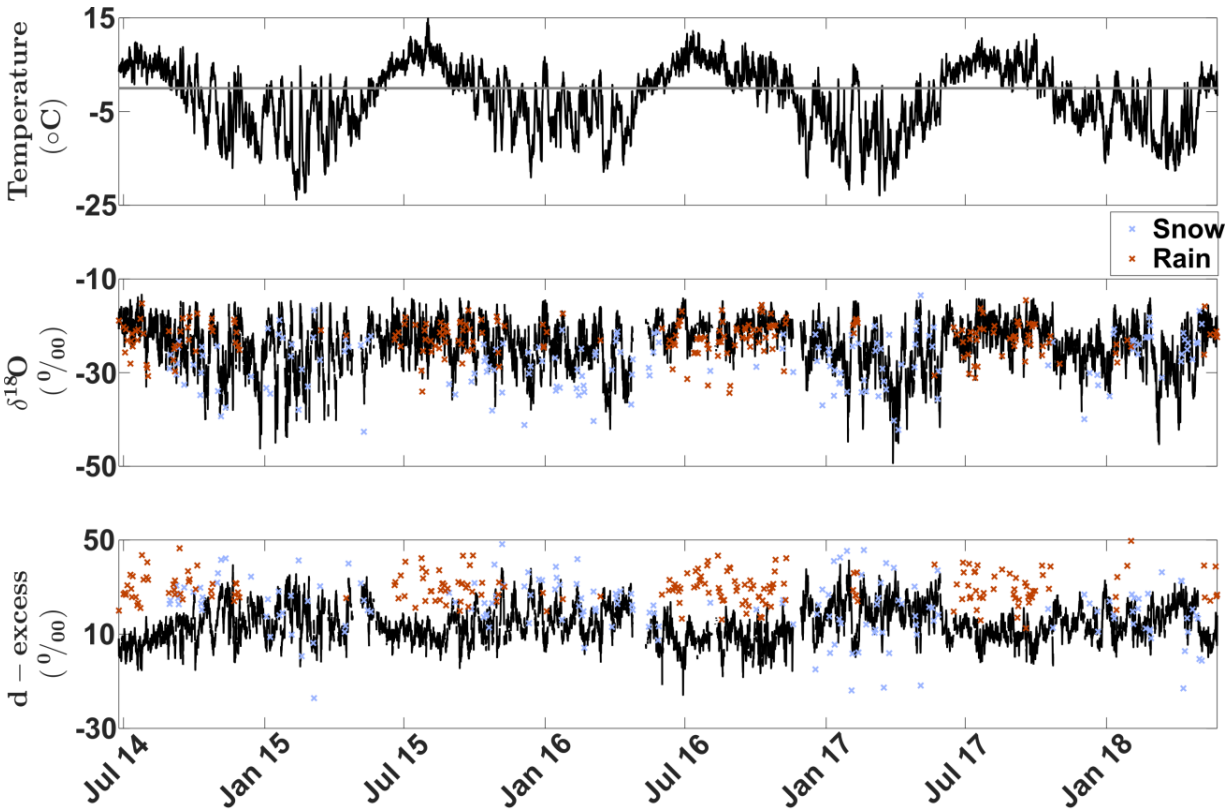


Figure S13. Comparison of the $\delta^{18}O$ measured in the vapor (black line, hourly averaged) and the theoretical computed $\delta^{18}O$ of vapor in equilibrium with precipitation samples collected daily at AWIPEV station (light blue for snow and red for rain). Top: corresponding daily surface air temperature; middle panel: $\delta^{18}O$; lower panel: d-excess.

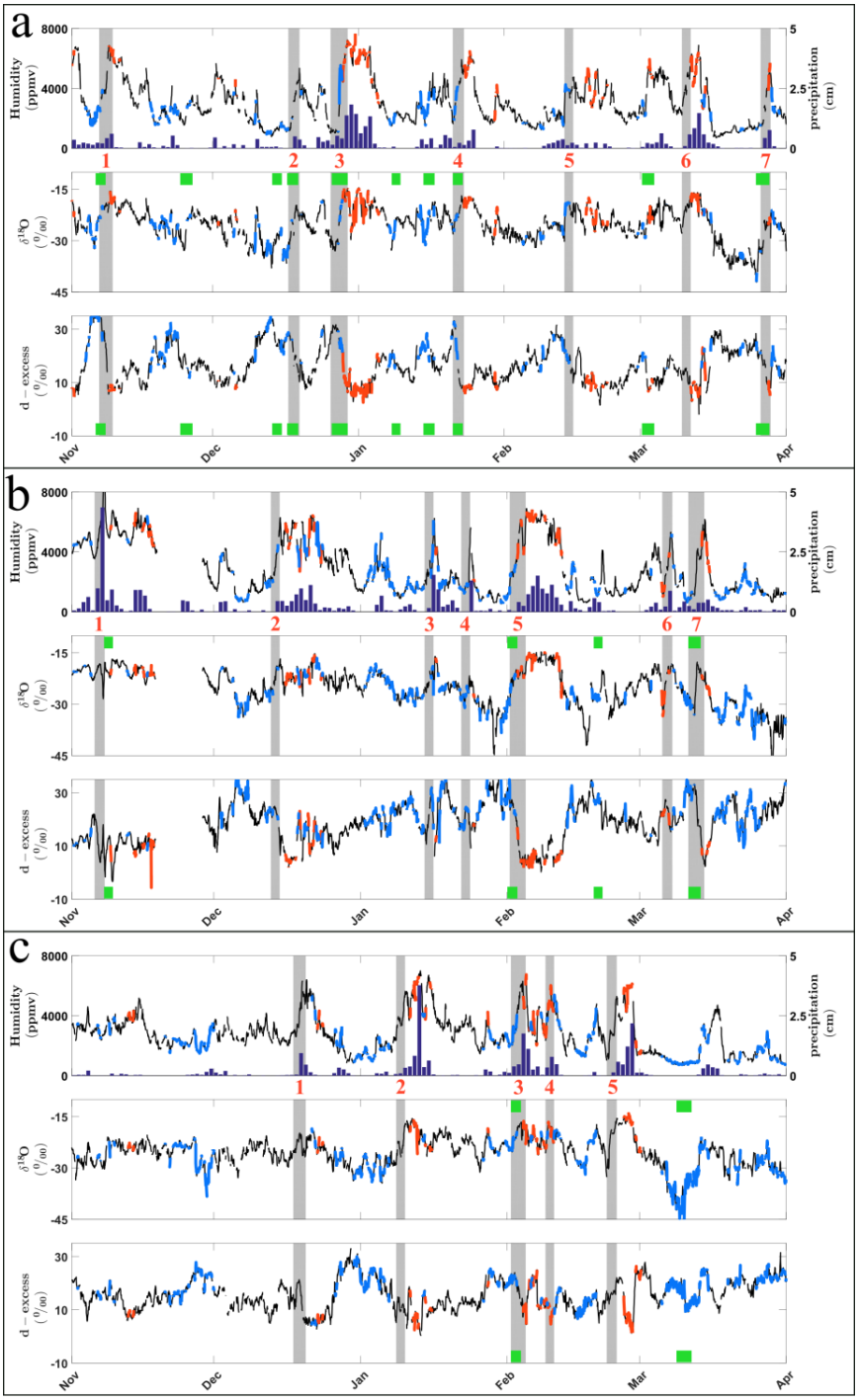


Figure S14. Link between water vapor isotopic composition and air mass source over a) winter 15, b) winter 16 and c) winter 17. Grey bars are humidity peaks as defined in the main text. Red and blue lines represent air masses with source locations in North Atlantic and Arctic respectively as estimated with Hysplit. Time periods with particularly high anti-correlation between $\delta^{18}O$ and d-excess are indicated by the green bars.

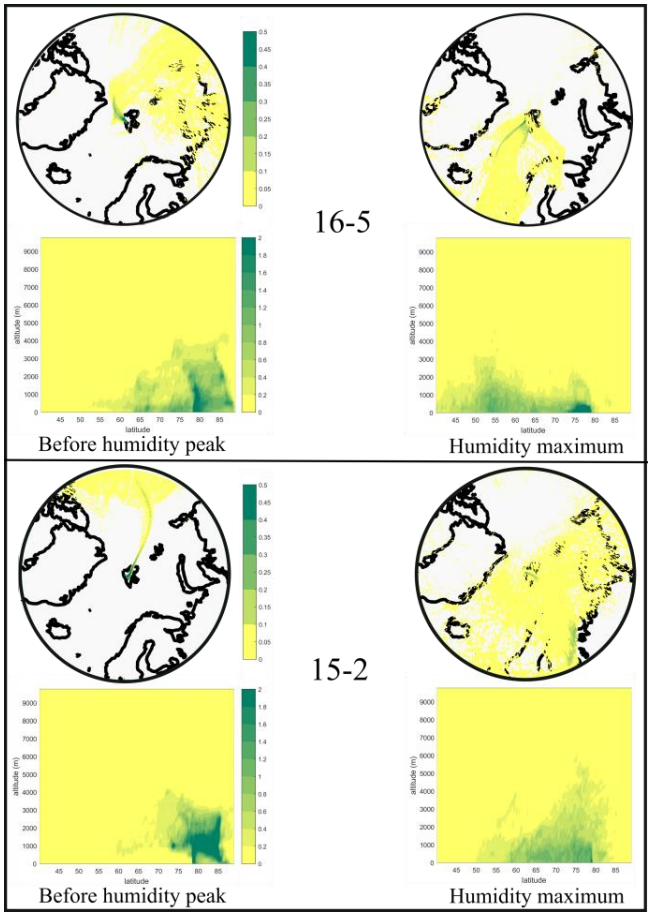


Figure S15 (first part). Flexpart footprints in 2D projections (stereographic and latitude-altitude) for the 4 events selected in the main text. At each time step, the colors on each grid point of these projections represent the number of particles over the ten-day back-trajectories. This number is normalized by the total number of particles and then multiplied by 1000. A dark green color indicates a zone with a high concentration of particles, hence a region from which a lot of air masses originate. Left (right) panels are footprints corresponding to the timing of the beginning (end) of the humidity peaks delimited by the grey rectangles in figures 6 and S14).

In the first panel (event 16-5), air masses originate from the Arctic Ocean, between 75°N and 85°N below 2000m before the humidity peak. At the humidity maximum, the main source of airmasses is in the lower atmosphere of the Atlantic Ocean, below 60°N. We associate the significant anti-correlation observed between d-excess and $\delta^{18}O$ with the shift of air mass origins from the Arctic ocean to the Atlantic Ocean south of 60°N.

In the second panel (event 15-2), air masses originate from the Pacific side of the sea-ice Arctic Ocean, mainly at 85°N, before the humidity peak. At the humidity maximum, air masses origin lies in the Barents Sea open waters between 65°N and 80°N. This event is an exception: we observe a significant d-excess vs $\delta^{18}O$ anticorrelation but no air mass originates from South Atlantic over the humidity peak. In this case, we associate the d-excess vs $\delta^{18}O$ anti-correlation with a shift of air masses from Arctic to a local source.

[…]

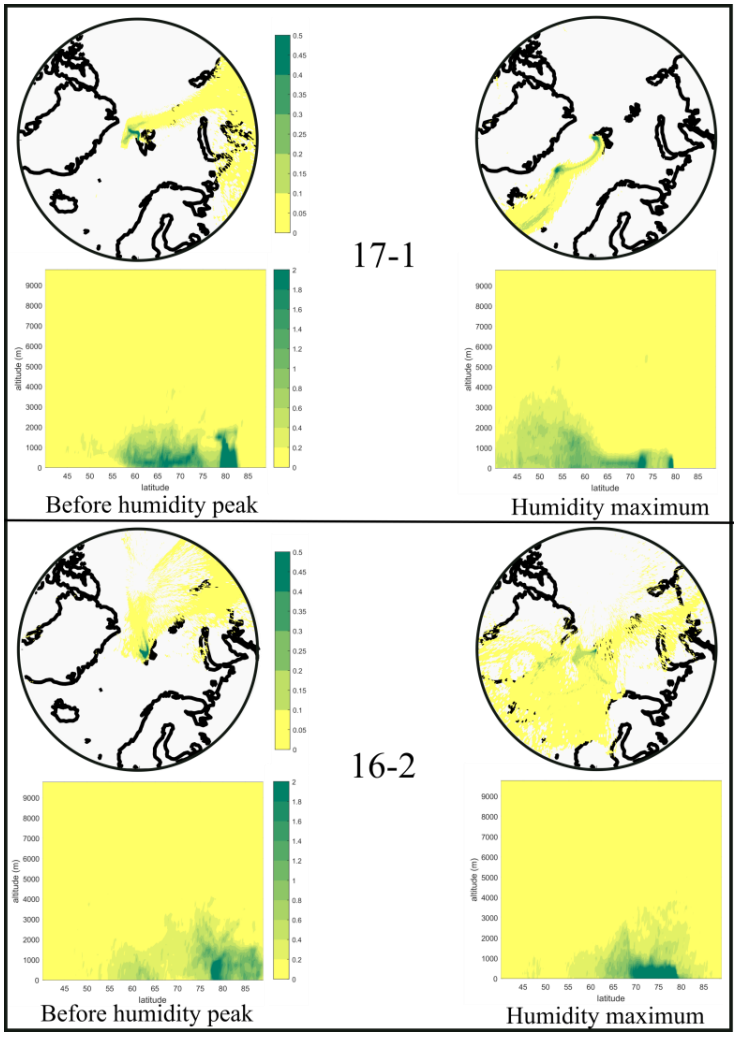


Figure S15 (second part).

[…] In the third panel (event 17-1), air masses mainly originate from Northern Siberia, between 70°N and 60°N, before the humidity peak. This is a difference with many other events for which air masses originates from Arctic ocean before the humidity peak. At the humidity maximum, the air masses originate from North Atlantic but they have a rather local origin in the Greenland Sea (65°N – 75°N). The observed correlation between d-excess and $\delta^{18}O$ can be associated with Arctic origin of air masses, low d-excess values before the event and over the humidity maximum being possibly explained by evaporative conditions over soils and local ocean respectively (see main text). The fact that the origin of air masses is at latitudes higher than 60°N over the humidity peak probably explains the lack of d-excess vs $\delta^{18}O$ anticorrelation.

In the fourth panel (event 16-2), the air masses originate from a large area of the Arctic Ocean before the humidity peak. At the humidity maximum, the majority of air masses comes from the Greenland Sea, between 70°N and 80°N. We associate the lack of significant anti-correlation between d-excess and $\delta^{18}O$ over the humidity peak with the absence of a significant proportion of air masses originating from latitudes lower than 60°N.

Chapitre 10

Activités de communication scientifique

J'ai présenté mes travaux dans plusieurs conférences :

1. Svalbard Science Conference 2017, 6–8 November 2017, Scandic Fornebu, Oslo, Norway : Présentation orale où j'ai présenté les résultats préliminaires de la série isotopique du Svalbard.
2. Journée "Climat et Impacts" à Orsay les 29 et 30 novembre 2018 : Présentation orale où j'ai éxposé les résultats de l'étude sur la carotte ASUMA et la future campagne de mesure ADELISE.
3. IUGG 2019 du 8 au 18 juillet 2019 à Montréal au Canada : Présentation orale où j'ai exposé l'article Bréant et al. (2019) et les premiers résultats *in situ* avec le nouvel instrument d'étalonnage.
4. Virtual EGU 2020 du 20 au 25 avril 2020 à Vienne en Autriche : Présentation en direct où j'ai exposé les résultats préliminaires de la campagne de mesure ADELISE.

Mon doctorat a aussi été l'occasion d'apprendre à communiquer auprès d'un public plus large, notamment grâce à la mission de médiation scientifique à laquelle j'ai été affiliée pendant les 2 premières années. Ici je résume l'ensemble des actions de médiations scientifiques auxquelles j'ai participé.

Médiateurs scientifique à la cité des sciences et de l'industrie

Durant les deux premières années de mon doctorat, j'ai intégré l'équipe de médiation scientifique de la cité des sciences et de l'industrie en tant que mé-

diateur. J'ai intégré l'équipe de Graziela Burchard, Valérie Lerouyer et Gilles Mangeret dans laquelle j'animais 3 ateliers de médiations : 1) "La valse des glaciations" : une animation du type "présentation interactive" qui fournissait les éléments clés du cycle de glaciations et déglaciations des 800 000 dernières années. 2) "Microbiote, nous ne sommes pas seuls" : Un jeu de questions/réponses avec le public faisant découvrir les dernières découvertes biologiques sur la vie microbienne intestinale. 3) "Tous sportifs" : Un quiz permettant de tester les connaissances du public sur le corps et le sport. J'ai également participé à deux reprises à "La semaine des jeunes chercheurs" en présentant mon sujet de thèse via un quiz que j'ai réalisé pour l'occasion. Cela s'est ajouté à mon travail de recherche à hauteur de 32 jours par an.

Atelier avec la Maison de l'environnement d'Aulnay-sous-bois

Durant ma thèse, je suis intervenu 3 fois dans 3 écoles primaires à Aulnay-sous-bois. J'ai eu le plaisir d'échanger avec des enfants très intéressés par les pôles et les sciences en général, 3 années de suite. J'ai présenté les zones polaires, les stations scientifiques, les sciences du climat et l'intérêt particulier de celles-ci dans un contexte du réchauffement climatique. Ces longues présentations interactives dans les classes ont eu lieu dans le cadre d'un atelier mis en place par Isabelle Jackisch de la Maison de l'environnement d'Aulany-sous-bois. L'objectif était que chaque élève élabore ensuite un poster présentant ce qu'il avait retenu après 3 ans d'atelier et que je participe à la remise d'un diplôme après une discussion autour des posters. Malheureusement, le projet a pris fin prématurément à cause de la crise sanitaire.

Champ libre : Atelier en milieu carcéral

Champ libre est une association qui crée des rencontres entre des personnes en situation d'isolement et des personnes désireuses de partager leur passion. J'ai organisé 2 sessions de 4 ateliers à la maison d'arrêt de Nanterre. Chacun de ces ateliers était animé par un chercheur du laboratoire (j'ai animé 1 atelier). Ces ateliers étaient libres. Chaque intervenant a utilisé un support différent (jeux, présentations ou photos, par exemple) pour parler de son travail et du changement climatique. Ces ateliers de 2 ou 3 heures ont permis l'échange entre deux communautés qui sont d'ordinaire étrangères l'une à l'autre.

La méthode Scientifique sur France Culture

J'ai été invité à participer à une émission de radio, La méthode scientifique (initialement diffusée le 23/10/2019), sur France Culture dans laquelle j'ai présenté mon sujet de thèse en 5 minutes.

Table des figures

1.1 Global annual mean temperature difference from preindustrial conditions (1850–1900). The two reanalyses (ERA5 and JRA-55) are aligned with the in situ datasets (HadCRUT, NOAA-GlobalTemp and GISTEMP) over the period 1981–2010. Data for 2020 run from January to October. Figure extracted from UK Met Office Hadley Centre. 6

1.2 Maps of the CMIP5 multi-model means for the RCP2.6 and RCP8.5 scenarios over the period 2081-2100 for: a) the change in annual mean surface temperature, b) the mean percentage change in annual mean precipitation. The number of CMIP5 models used to compute the multi-model mean is shown in the upper right-hand corner of each image. For maps a) and b), the hatches indicate regions where the multi-model mean is low relative to the internal natural variability (i.e. less than one standard deviation of the internal natural variability over 20-year averages). Dotted lines indicate regions where the multi-model mean is large relative to the internal natural variability (i.e., greater than two standard deviations of the internal natural variability over 20-year means) and where at least 90% of the models agree on the sign of change. Extracted from Stocker T.F. et al. (2013) 8

1.3 The Arctic (top) and Antarctic (bottom) polar regions. Main locations referred to in the text are marked in red. Dashed lines denote approximate boundaries for the polar regions representative of their spatial footprint that varies in relation to particular cryosphere and ocean elements or scientific disciplines. Extracted from Meredith et al. (2019). 11

2.1 Main determinations of equilibrium fractionation coefficients for gas-solid (left) and gas-liquid (right) phase changes as a function of temperature ($^{\circ}C$). These are experimental determinations, except Van Hook work. 21

2.2 Left panel: Annual average spatial distribution (between 2003 and 2005) of the δD (‰) of water vapour representative of the lower troposphere measured by the SCIAMACHY instrument onboard of the ENVISAT satellite of the European Space Agency (ESA) (Frankenberg et al., 2009). Right panel: Annual mean spatial distribution of δ^{18}O (‰) and $d-excess$ (‰) in precipitations (Global Network of Isotopes in Precipitation data) (Risi et al. (2010)). 24

2.3 δD vs δ18 (in ‰) variations in rivers, lakes, rain, and snow. Points which do not fit the dashed line at the upper end of the curve represent rivers and lakes from East Africa (probably due to free evaporation at ordinary temperatures) (Craig, 1961). . . 25

2.4 Relationship between the δ^{18}O and moisture (left) and the δ^{18}O and the δD (right) of the vapor and liquid phases during a Rayleigh distillation (see equation 2.22). On the right, in black dotted line, is drawn the line of the global meteoric waters. Initial conditions: [T = 20°C, $\delta^{18}O$ = -12 ‰, δD = -73 ‰]. . . . 26

2.5 Relationship between the "ratio α" and the temperature (see equation 2.23) 28

2.6 Relationship between the δ^{18}O and humidity (left) and the δ^{18}O and the δD (right) for the vapor phase in a Rayleigh distillation (red), an air mass mixture (green) or in the MCIM model. On the right, in black dotted line, is drawn the global meteoric water line. Initial conditions for Rayleigh model: [T = 20°C, δ^{18}O = -10.8 ‰, δD = -74.9 ‰] . Paramètres du MCIM: Winkler et al. (2012) 31

2.7 Zonal annual mean outputs of δD at different levels from GCM-iso simulations, from the SWING 2 project (see Risi et al. (2012)). LMDZ control outputs are very close to measurements at the surface and at 600 hPa level. Model results dispersion increases with altitude. At the surface, in the lower and mid-troposphere, the simulation reproduces the observations reasonably well. 32

3.1 Schematic diagram of a mass spectrometer (such as MAT253) used to measure the isotopic composition of oxygen. A magnet deflects the ion beam towards collectors, heavier ions are less deflected and it is therefore possible to count the ions thanks to the ratio of mass to charge. Extracted from Casado, Mathieu (2016) 36

3.2 Diagram of the optical cavity of a Picarro instrument (CRDS), illustrating the measurement of the time constant related to the decrease in light intensity (ring-down time: see equation 3.7). . 38

3.3 A very short section of the infrared spectrum showing two rotational-vibrational transitions in a sample (s) and a reference material (r). In this particular case, both are natural abundances, gaseous water absorbing near 2.73 μm. These lines are separated by 0.12 cm^{-1} and at the gas pressure of 13 mbar, exhibit a half-width-at-half-maximum (hwhm) of 0.008 cm^{-1}. The area under the individual lines or, as indicated here, the peak intensities can be used to calculate the isotope concentrations. Extract from Kerstel (2004) 40

5.1 Mass loss from Antarctica (2003 to 2019): (Top) mass change for Antarctica. (Bottom) mass change at the grounding line. Highest mass loss rates are in West Antarctica and Wilkes Land, East Antarctica. Map and grounding line mass change have been smoothed with a 35-km median filter for improved visualization. Figure from Smith et al. (2020) 93

5.2 a) Map of Antarctica: Adélie Land is the area in the red outline; the mean annual sea-ice concentration (over the 1979-2019 period) is shaded from white to light blue (see colorbar); mean March and October sea-ice extent (dark red and dark blue respectively) are computed as area with a minimum fraction of 0.15 fraction of sea-ice per grid point. b) Zoom on the points of interest of this study. 96

5.3 Top: density profile as a function of depth (cm). Bottom: Isotopic composition (δ^{18}O) of ASUMA-2016-7 ice-core as a function of depth. Red (blue) dots correspond to 104 (99) local maxima (minima) identified and associated with summer (winter) season. Grey bars indicate the "bomb peaks" identified by radioactivity measurements (Alpha/Beta ratio countings). First one indicates 1965 and the second one 1955. Measurements of isotopic composition have been performed on a 4 *cm* resolution. 97

5.4 From top to bottom: δ^{18}O record of the first 2000 *cm* ASUMA ice core, temperature and precipitation at ASUMA stop-0 location. Age of ASUMA ice core has been roughly estimated from the mean accumulation rate. Temperature and precipitation are monthly means data obtained from ERA-5 reanalyses at the corresponding grid point. 99

5.5 Left panel: Red dots are ERA-5 temperature from the 'temperature core' (see text) vs ASUMA firn-core isotopic composition. Black line is the estimated linear $temperature - \delta^{18}$O relationship. Data used for the regression on the left panel are from the pale pink area in the right panel. Right panel: In black, isotopic composition from ASUMA firn core. In blue, temperature from the 'temperature core' calculated as the precipitation weighted average temperature from ERA-5, at the ASUMA firn-core resolution. 100

5.6 In black, isotopic composition of ASUMA ice core as a function of depth. In red, composite ice core built from the estimated $temperature - \delta^{18}$O relationship and ERA-5 reanalyses temperature data (see text). The composite δ^{18}O has been shifted by -8 ‰ to improve readibility. Pale pink areas corresponds to particular structure (n°1 and 2, from left to right) described in the text. 101

5.7 In black, isotopic composition of ASUMA ice-core as a function of depth. In red, composite ice-core made from estimated $temperature - \delta^{18}$O relation and ERA-5 reanalyses data after diffusion (see text). -8 ‰ has been added to composite values in order to improve readibility. Pale pink areas corresponds to particular structure (n°1 and 2, from left to right) described in the text. 103

5.8 Estimated amplitude of δ^{18}O inter-annual cycles from ASUMA firn-core (black), composite firn-core (dashed blue) and composite firn-core after diffusion (red). Pale pink areas corresponds to particular structure (n°1 and 2, from left to right) described in the text. 104

5.9 First panel: In black, isotopic composition of ASUMA ice-core as a function of estimated chronology. In red, composite ice-core made from estimated *temperature* $-$ δ^{18}O relation and ERA-5 reanalyses data after diffusion (see text). -8 ‰ has been added to composite values in order to improve readibility. Second and third panels: Wind speed and direction calculated with a 1-month window moving average. Pale pink areas correspond to particular structures (n°1 and 2, from left to right) described in the text. 105

5.10 Temperature record at Dumont D'Urville station from the Meteo France weather station. Monthly means are plotted in black and daily means in grey (we display in orange the data corresponding to our observation period, i.e. from January 1,2019). 108

5.11 Precipitation data at Dumont D'Urville station grid point, taken from ERA-5 reanalyses. Monthly means are plotted in grey (we display in orange the data over our observation period, i.e. from January 1, 2019). 109

5.12 Sea Ice concentration at the closest grid point to Dumont D'Urville, on the Austral ocean, from ERA-5 reanalyses. Data are plotted at a monthly resolution. Red points are values from January 2016, 2019 and 2020. 109

5.13 Humidity record at Dumont D'Urville station estimated from temperature, relative humidity and dew point pressure (using Magnus-Tetens approximation). Temperature, relative humidity and surface pressure records come from the Meteo France weather station. Monthly means are plotted in black and daily means in grey (we display in orange the data over our observation period, i.e. from January 1, 2019). 110

5.14 Wind rose of monthly mean values from Meteo France at DDU weather station (since 1956). 112

5.15 Yearly and monthly distributions of daily extreme precipitation events over the 1979-2020 period (data from ERA-5 reanalyses). 112

5.16 Scheme of the mean regional atmospheric circulation above the Antarctic ice sheet (extrated from King and Turner (1997)). . . 114

5.17 Left: Quentin Perret making the mast hole. Right: Amaelle Landais and I standing next to the mast where the inlet is fixed. The blue building is the "labo glacio". 129

5.18 The full set-up inside the "labo glacio". Left square: Picarro L2130-i. Right square: The low-humidity level generator (LHLG) (**?**). 130

5.19 Humidity dependence response of the Picarro analyser estimated for a) δ^{18}O and b) δD. Data points are plotted with 1 standard deviation uncertainty estimation (whiskers). Lines show associated polynomial fits. Measurements were performed at DDU with the LHLG (crosses), except for some data points (circles and the corresponding dotted line) which were obtained in laboratory (LSCE) with a SDM. 131

5.20 Relationship between measured isotopic values and true isotopic value for a) δ^{18}O and b) δD. Measurements have been performed using NEEM and FP5 home made standards, at a humidity level of 1000 ppmv. 132

5.21 Mixing ratio measured by an independent sensor from Meteo France station versus mixing ratio measured by the Picarro (hourly averaged) 133

5.22 Full standard water vapor measurements performed with the Picarro L2130-i over the period from December 2018 to February 2020 (δ^{18}O in left panel and δD in the right panel). Water vapor has been generated by the home made calibration instrument at a 1100 $\pm$ 100 ppmv humidity level. Data are corrected from the humidity dependency. The red lines show the estimated drift from the full data set. Data from November to December 2019 are missing due to intense humidity calibration campaign. In addition, 3 main maintenance periods should be noted: December 2018/January 2019 (the installation of the experiment), early September 2019 and January 2020. 134

5.23 From top to bottom: humidity, δ^{18}O, δD and $d - excess$ of atmospheric water vapor at 10 m.a.s.l. The black lines correpond to the data series corrected for humidity dependence and the red lines to the data series corrected for humidity dependence and drift correction (see text). d-excess signal shows clear artefact due to drift correction (pale pink areas). 135

5.24 From top to bottom: temperature, humidity, δ^{18}O, δD and $d - excess$ of atmospheric water vapor at 10 m. The full data series (black) was corrected following the calibration procedure described in the main text. 136

5.25 Observed relationship between surface water vapor δ^{18}O and surface air temperature (a) and between surface water vapor δ^{18}O and humidity (b). The colors of data points vary according to the seasons: blue circles for winter (DJF), yellow crosses for autumn (SON) and spring (MAM), red crosses for summer (JJA) seasons. The dark lines are the linear fits of the whole data sets. 137

5.26 δ^{18}O of snow samples collected at DDU (Red crosses) and close to CPh (blue crosses) in 2018. 140

5.27 In the top panel, temperature at DDU from Meteo France and precipitation from ERA-5. In the middle and bottom panels, δ^{18}O and $d-excess$ of snow samples collected at DDU. Red bars indicate temperature and precipitation peaks corresponding to high values of δ^{18}O in winter. 140

5.28 Scatter plot of surface (crosses) and precipitation (circles) snow δ^{18}O measurements compared to surface air temperature (a) and between δ^{18}O of vapor computed assuming isotopic equilibrium with collected snow samples and actual measured δ^{18}O in vapor (b). The colors of data points vary according to the seasons: blue circles and crosses for extended winter (MJJAS) and red crosses and circles for extended summer (NDJFM). 142

5.29 Left panel:Sensitivity tests to correction on the "clear sky" isotopic data of January 2017 at Dumont D'Urville. Red lines represent data originaly published in Bréant et al. (2019), while blue lines represent the same data set but corrected with the new calibration instrument measurements (see figure 5.20). Right panel: Average diurnall cycles of humidity, temperature, wind speed and δ^{18}O during katabatic regime periods (equivalent of 'clear sky' conditions in Bréant et al. (2019)). The data were hourly averaged to produce the respective mean diel cycles. The envelopes in light colors correspond to the standard deviation of the data obtained over the different days within each period. The time zone at DDU is UTC+10 145

5.30 Identification of Atmospheric Rivers (AR) thanks to the algorithm developped by Wille et al. (2019). First panel: Integrated Water Vapor (IWV) in green and vertical Integrated Vapor Transport(vIVT) in red. Second panel: humidity and precipitation amount. Third and fourth panels: δ^{18}O and $d-excess$ of atmospheric water vapor (black line) and of precipitation samples (red crosses). Light blue bars (with a 48 hours width) indicate the fifteen biggest precipitation events (see text). The significant precipitation events are labeled from #1 to #15 (from left to right) and correpond to the ones reported in Table 5.30. . . 148

5.31 Flexpart footprints in 2D projections (stereographic) for 2 ARs selected in summer (13/01/19 at 00h00) and winter (22/07/19 at 12h00). At each time step (3 hours resolution), the colors on each grid point of these projections represent the number of particles over the ten-day back-trajectories (there is 500 particules per launch). This number is normalized by the total number of particles and then multiplied by 1000. A dark green color indicates a zone with a high concentration of particles, hence a region from which a large part of the air mass originates. Top (bottom) panels are footprints corresponding to a 1000 m (30 m) altitude launch of particules. In the top panels, we observe the classic footprints associated with ARs : particles are concentrated in narrow long bands stretching from subtropical latitudes to Antarctica. In the bottom panels, the signature is unclear, probably resulting from a bad representativeness of the vertical turbulent mixing in back-trajectory models at low altitude (Ngan et al., 2019). In 2019, summer ARs sources originate from higher latitudes (>50°S) while winter ARs originate from mid-latitude (> 50°S). 151

5.32 Composite ice-cores isotopic profiles at different resolution The blue lines are profiles obtained using the full precipitation history of the 2019 year. The red lines are profiles obtained without the AR event of July 22th 153

7.1 From the top to the bottom: The first panel displays the one hour resolution values of humidity from DDU Picarro (light grey), DDU AWS (dark grey), DC Picarro (light grey), EAIIST Picarro corrected (dark blue) and uncorrected (light blue)) and MAR model(dark red). The second panel displays δ^{18}O measured values with the Picarro analyzers at DDU (light grey: top), EAIIST (green) and DC (light grey bottom). The third panel displays the temperature (red) and the humidity (blue) from the MAR model. Dotted lines are data from the AWS stations installed during the traverse at Megadunes and Paleo. The differents shaded areas represent the long stops of the traverse. 165

Liste des tableaux

2.1 Mass and relative abundance of stable isotopes of hydrogen and oxygen 17

2.2 Standard-state enthalpy data for hydrogen isotopes in water at 25°C determined by calorimetry (Lide, 1991) 19

2.3 Comparison of equilibrium fractionation coefficients obtained experimentally, see equation 2.17 22

2.4 Diffusion coefficient ratios for isotope pairs: $H_2{}^{18}O/H_2O$ et HDO/H_2O 23

5.1 Top: Average isotopic composition ($\delta^{18}O$) of ASUMA firn-core, composite firn-core (compo.) and composite firn-core after diffusion (Compo. + diff.) for different periods. Highlight n°1 and n°2 corresponds to highlighted area (in pale pink) on figure 5.6, 5.7, 5.8 and 5.9. Bottom: averaged meteorological parameters (Temperature, Wind speed and Wind direction) associated to the time periods. Precipitation is calculated as the annual averaged precipitation rate for those periods. 105

5.2 Total, DJF and JJA averages and standard deviations of temperature, humidity, precipitation, sea-ice cover, wind speed and wind direction at DDU over the available data series (1956 to 2020 for temperature and humidity, 1979 to 2020 for precipitation and sea-ice cover). 111

5.3 Number of meteorological regimes depending on the period. Summer and winter periods correspond to extended seasons (NDJFM and MJJAS, respectively). 113

5.4 Seasonal mean temperature, humidity, $\delta^{18}O$ and $d - excess$ of atmospheric air. Uncertainty is equal to one standard deviation. 137

5.5 Pearson correlation coefficients and estimated slopes for the relationships between water vapor isotopic composition, humidity and air temperature. Relationships are calculated for the whole available data set, winter (JJA) and summer (DJF). 138
5.6 Seasonal snow isotopic mean values of the full data series. "Total" includes all snow samples, i.e. both precipitation snow sample ("Precip.") and surface snow samples ("Surf."). Uncertainty is equal to one standard deviation. 141
5.7 Pearson correlation coefficients, p-values and estimated slopes for different relationships between snow δ^{18}O, atmospheric vapor δ^{18}O and air temperature measurements. 143
5.8 Average amplitudes of diel cycles of humidity, temperature, wind speed and δ^{18}O during katabatic regime periods, for each data set. The data were hourly averaged to produce the respective mean diel cycles. 146
5.9 The First line display the number of the events as labeled in Figure 5.30. Then, the following lines display the average values of humidity, δ^{18}O,$d - excess$ and slope of $\delta^{18}\mathrm{O} - \delta\mathrm{D}$ respectively, over a 48-hour window centered on the precipitation event. The seventh line display the origin (determined with 10 days backtrajectories using FLEXPART, see text) of air masses during AR events. Columns area shaded in red when events are classified as AR others are in grey. 150

Bibliographie

F. Aemisegger, J. K. Spiegel, S. Pfahl, H. Sodemann, W. Eugster, and H. Wernli. Isotope meteorology of cold front passages : A case study combining observations and modeling : WATER ISOTOPES DURING COLD FRONTS. *Geophysical Research Letters*, 42(13) :5652–5660, July 2015. ISSN 00948276. doi : 10.1002/2015GL063988. URL `http://doi.wiley.com/10.1002/2015GL063988`.

Cécile Agosta, Vincent Favier, Christophe Genthon, Hubert Gallée, Gerhard Krinner, Jan T. M. Lenaerts, and Michiel R. van den Broeke. A 40-year accumulation dataset for Adelie Land, Antarctica and its application for model validation. *Climate Dynamics*, 38(1-2) :75–86, January 2012. ISSN 0930-7575, 1432-0894. doi : 10.1007/s00382-011-1103-4. URL `http://link.springer.com/10.1007/s00382-011-1103-4`.

Cécile Agosta, Charles Amory, Christoph Kittel, Anais Orsi, Vincent Favier, Hubert Gallée, Michiel R. van den Broeke, Jan T. M. Lenaerts, Jan Melchior van Wessem, Willem Jan van de Berg, and Xavier Fettweis. Estimation of the Antarctic surface mass balance using the regional climate model MAR (1979–2015) and identification of dominant processes. *The Cryosphere*, 13 (1) :281–296, January 2019. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-13-281-2019. URL `https://tc.copernicus.org/articles/13/281/2019/`.

Genrikh Alekseev, Svetlana Kuzmina, Leonid Bobylev, Alexandra Urazgildeeva, and Natalia Gnatiuk. Impact of atmospheric heat and moisture transport on the Arctic warming. *International Journal of Climatology*, 39(8) : 3582–3592, June 2019. ISSN 0899-8418, 1097-0088. doi : 10.1002/joc.6040. URL `https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/joc.6040`.

C. Amory, A. Trouvilliez, H. Gallée, V. Favier, F. Naaim-Bouvet, C. Genthon, C. Agosta, L. Piard, and H. Bellot. Comparison between observed and simulated aeolian snow mass fluxes in Adélie Land, East Antarc-

tica. *The Cryosphere*, 9(4) :1373–1383, July 2015. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-9-1373-2015. URL https://tc.copernicus.org/articles/9/1373/2015/.

S. Bagheri Dastgerdi, M. Behrens, J.-L. Bonne, M. Hörhold, G. Lohmann, E. Schlosser, and M. Werner. Continuous monitoring of surface water vapour isotopic compositions at Neumayer Station III, East Antarctica. *The Cryosphere Discuss.*, 2020 :1–34, October 2020. ISSN 1994-0440. doi : 10.5194/tc-2020-302. URL https://tc.copernicus.org/preprints/tc-2020-302/. Publisher : Copernicus Publications.

Adriana Bailey, Darin Toohey, and David Noone. Characterizing moisture exchange between the Hawaiian convective boundary layer and free troposphere using stable isotopes in water. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(15) :8208–8221, 2013. ISSN 2169-897X. Publisher : Wiley Online Library.

Hélène Barral. Couches limites atmosphériques en Antarctique : observation et simulation numérique. page 211, 2014.

Hélène Barral, C Genthon, A Trouvilliez, C Brun, and C Amory. Blowing snow at D17, Adélie Land, Antarctica : atmospheric moisture issues. *TCD*, 8(3) : 2759–2798, 2014.

Douglas I Benn, Tom Cowton, Joe Todd, and Adrian Luckman. Glacier calving in Greenland. *Current Climate Change Reports*, 3(4) :282–290, 2017. Publisher : Springer.

R. Bintanja and O. Andry. Towards a rain-dominated Arctic. *Nature Climate Change*, 7(4) :263–267, April 2017. ISSN 1758-678X, 1758-6798. doi : 10.1038/nclimate3240. URL http://www.nature.com/articles/nclimate3240.

R. Bintanja and F. M. Selten. Future increases in Arctic precipitation linked to local evaporation and sea-ice retreat. *Nature*, 509(7501) :479–482, May 2014. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi : 10.1038/nature13259. URL http://www.nature.com/articles/nature13259.

J.-L. Bonne, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, M. Delmotte, C. Risi, H. Sodemann, and H. C. Steen-Larsen. The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(9) :4419–4439, May 2014. ISSN 1680-7324. doi :

10.5194/acp-14-4419-2014. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/4419/2014/.

J.-L. Bonne, Hans Christian Steen-Larsen, Camille Risi, Martin Werner, Harald Sodemann, Jean-Lionel Lacour, Xavier Fettweis, Grégory Cesana, Marc Delmotte, Olivier Cattani, Paul Vallelonga, Helle Astrid Kjaer, Cathy Clerbaux, Árny Erla Sveinbjörnsdóttir, and Valérie Masson-Delmotte. The summer 2012 Greenland heat wave : In situ and remote sensing observations of water vapor isotopic composition during an atmospheric river event. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120(7) :2970–2989, April 2015. ISSN 2169897X. doi : 10.1002/2014JD022602. URL http://doi.wiley.com/10.1002/2014JD022602.

J.-L. Bonne, Melanie Behrens, Hanno Meyer, Sepp Kipfstuhl, Benjamin Rabe, Lutz Schönicke, Hans Christian Steen-Larsen, and Martin Werner. Resolving the controls of water vapour isotopes in the Atlantic sector. *Nature Communications*, 10(1) :1632, December 2019. ISSN 2041-1723. doi : 10.1038/s41467-019-09242-6. URL http://www.nature.com/articles/s41467-019-09242-6.

David H. Bromwich, Julien P. Nicolas, and Andrew J. Monaghan. An Assessment of Precipitation Changes over Antarctica and the Southern Ocean since 1989 in Contemporary Global Reanalyses. *Journal of Climate*, 24(16) :4189–4209, August 2011. doi : 10.1175/2011JCLI4074.1. URL https://journals.ametsoc.org/view/journals/clim/24/16/2011jcli4074.1.xml. Place : Boston MA, USA Publisher : American Meteorological Society.

Camille Bréant, Patricia Martinerie, Anaïs Orsi, Laurent Arnaud, and Amaëlle Landais. Modelling firn thickness evolution during the last deglaciation : constraints on sensitivity to temperature and impurities. 2017.

Camille Bréant, Christophe Leroy-Dos Santos, Cécile Agosta, Mathieu Casado, Elise Fourré, Sentia Goursaud, Valérie Masson-Delmotte, Vincent Favier, Olivier Cattani, Frédéric Prié, Benjamin Golly, Anaïs Orsi, Patricia Martinerie, and Amaëlle Landais. Coastal water vapor isotopic composition driven by katabatic wind variability in summer at Dumont d'Urville, coastal East Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 514 :37–47, May 2019. ISSN 0012821X. doi : 10.1016/j.epsl.2019.03.004. URL https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X19301463.

Christopher D. Cappa. Isotopic fractionation of water during evaporation. *Journal of Geophysical Research*, 108(D16) :4525, 2003. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2003JD003597. URL http://doi.wiley.com/10.1029/2003JD003597.

Mathieu Casado, Amaelle Landais, Valérie Masson-Delmotte, Christophe Genthon, Erik Kerstel, Samir Kassi, Laurent Arnaud, Ghislain Picard, Frederic Prie, Olivier Cattani, Hans-Christian Steen-Larsen, Etienne Vignon, and Peter Cermak. Continuous measurements of isotopic composition of water vapour on the EastAntarctic Plateau. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(13) :8521–8538, July 2016. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-16-8521-2016. URL https://www.atmos-chem-phys.net/16/8521/2016/.

Mathieu Casado, A Orsi, and A Landais. On the limits of climate reconstruction from water stable isotopes in polar ice cores. *PAGES Magazine*, 25(3) : 146–147, 2017.

Mathieu Casado, Amaelle Landais, Ghislain Picard, Thomas Münch, Thomas Laepple, Barbara Stenni, Giuliano Dreossi, Alexey Ekaykin, Laurent Arnaud, Christophe Genthon, Alexandra Touzeau, Valerie Masson-Delmotte, and Jean Jouzel. Archival processes of the water stable isotope signal in East Antarctic ice cores. *The Cryosphere*, 12(5) :1745–1766, May 2018. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-12-1745-2018. URL https://www.the-cryosphere.net/12/1745/2018/.

Mathieu Casado, Thomas Münch, and Thomas Laepple. Climatic information archived in ice cores : impact of intermittency and diffusion on the recorded isotopic signal in Antarctica. *Climate of the Past*, 16(4) :1581–1598, August 2020. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-16-1581-2020. URL https://cp.copernicus.org/articles/16/1581/2020/.

Casado, Mathieu. *Water stable isotopic composition on the East Antarctic Plateau : measurements at low temperature of the vapour composition, utilisation as an atmospheric tracer and implication for paleoclimate studies*. PhD thesis, UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY, 2016.

P Ciais, JWC White, J Jouzel, and JR Petit. The origin of present-day Antarctic precipitation from surface snow deuterium excess data. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100(D9) :18917–18927, 1995. Publisher : Wiley Online Library.

Philippe Ciais and Jean Jouzel. Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Isotopic model, including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research*, 99(D8) :16793, 1994. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/94JD00412. URL http://doi.wiley.com/10.1029/94JD00412.

Josefino C. Comiso. Variability and Trends in Antarctic Surface Temperatures from In Situ and Satellite Infrared Measurements. *Journal of Climate*, 13(10) :1674–1696, May 2000. doi : 10.1175/1520-0442(2000)013<1674:VATIAS>2.0.CO;2. URL https://journals.ametsoc.org/view/journals/clim/13/10/1520-0442_2000_013_1674_vatias_2.0.co_2.xml. Place : Boston MA, USA Publisher : American Meteorological Society.

H. Craig, L. I. Gordon, and Y. Horibe. Isotopic exchange effects in the evaporation of water : 1. Low-temperature experimental results. *Journal of Geophysical Research*, 68(17) :5079–5087, September 1963. ISSN 01480227. doi : 10.1029/JZ068i017p05079. URL http://doi.wiley.com/10.1029/JZ068i017p05079.

Harmon Craig. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465) : 1702–1703, 1961. ISSN 0036-8075. Publisher : American Association for the Advancement of Science.

Harmon Craig and Louis Irwin Gordon. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. 1965. Publisher : Consiglio nazionale delle richerche, Laboratorio de geologia nucleare Pisa.

Robert E Criss. *Principles of stable isotope distribution*. Oxford University Press on Demand, 1999. ISBN 0-19-511775-1.

ER2008 Crosson. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B*, 92(3) :403–408, 2008. Publisher : Springer.

Sandro Dahlke and Marion Maturilli. Contribution of Atmospheric Advection to the Amplified Winter Warming in the Arctic North Atlantic Region. *Advances in Meteorology*, 2017 :1–8, 2017. ISSN 1687-9309, 1687-9317. doi : 10.1155/2017/4928620. URL https://www.hindawi.com/journals/amete/2017/4928620/.

W. Dansgaard. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4) :436–468, November 1964. ISSN 00402826, 21533490. doi : 10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x. URL http://tellusa.net/index.php/tellusa/article/view/8993.

Wolfgang Demtröder. *Laser spectroscopy : basic concepts and instrumentation*. Springer Science & Business Media, 2013.

Francis Denux. *Diffusion du signal isotopique dans le névé et dans la glace : Implication pour l'échantillonnage*. PhD Thesis, Grenoble 1, 1996.

Mathieu A Depoorter, JL Bamber, JA Griggs, Jan TM Lenaerts, Stefan RM Ligtenberg, Michiel R van den Broeke, and G Moholdt. Calving fluxes and basal melt rates of Antarctic ice shelves. *Nature*, 502(7469) :89–92, 2013. Publisher : Nature Publishing Group.

RH Dicke. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines. *Physical Review*, 89(2) :472, 1953. Publisher : APS.

D. V. Divine, E. Isaksson, V. Pohjola, H. Meijer, R. S. W. van de Wal, T. Martma, J. Moore, B. Sjögren, and F. Godtliebsen. Deuterium excess record from a small Arctic ice cap. *Journal of Geophysical Research*, 113(D19) : D19104, October 2008. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2008JD010076. URL http://doi.wiley.com/10.1029/2008JD010076.

Ambroise Dufour, Olga Zolina, and Sergey K. Gulev. Atmospheric Moisture Transport to the Arctic : Assessment of Reanalyses and Analysis of Transport Components. *Journal of Climate*, 29(14) :5061–5081, July 2016. ISSN 0894-8755, 1520-0442. doi : 10.1175/JCLI-D-15-0559.1. URL http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/JCLI-D-15-0559.1.

Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, and J.C. Minx. Changements climatiques 2014, L'atténuation du changement climatique. Technical report, IPCC, 2014. URL https://www.ipcc.ch/. Publication Title : Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni.

M. D. Ellehoj, H. C. Steen-Larsen, S. J. Johnsen, and M. B. Madsen. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes : Experimental investigations and implications for stable water isotope studies : Ice-vapor equilibrium fractionation factor. *Rapid Communications in*

Mass Spectrometry, 27(19) :2149–2158, October 2013. ISSN 09514198. doi : 10.1002/rcm.6668. URL http://doi.wiley.com/10.1002/rcm.6668.

Marine Favier. *Vers un instrument commercial pour la mesure des rapports isotopiques par Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*. PhD Thesis, Université Grenoble-Alpes, 2017.

V. Favier, C. Agosta, S. Parouty, G. Durand, G. Delaygue, H. Gallée, A.-S. Drouet, A. Trouvilliez, and G. Krinner. An updated and quality controlled surface mass balance dataset for Antarctica. *The Cryosphere*, 7(2) :583–597, April 2013. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-7-583-2013. URL https://tc.copernicus.org/articles/7/583/2013/.

C. Frankenberg, K. Yoshimura, T. Warneke, I. Aben, A. Butz, N. Deutscher, D. Griffith, F. Hase, J. Notholt, M. Schneider, H. Schrijver, and T. Rockmann. Dynamic Processes Governing Lower-Tropospheric HDO/H2O Ratios as Observed from Space and Ground. *Science*, 325(5946) :1374–1377, September 2009. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1173791. URL https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1173791.

Joseph Galewsky and John V Hurley. An advection-condensation model for subtropical water vapor isotopic ratios. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115(D16), 2010. ISSN 0148-0227. Publisher : Wiley Online Library.

Hubert Gallée and Paul Pettré. Dynamical constraints on katabatic wind cessation in Adélie Land, Antarctica. *Journal of the atmospheric sciences*, 55(10) :1755–1770, 1998. ISSN 1520-0469.

Christophe Genthon and Gerhard Krinner. Antarctic surface mass balance and systematic biases in general circulation models. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106(D18) :20653–20664, September 2001. ISSN 01480227. doi : 10.1029/2001JD900136. URL http://doi.wiley.com/10.1029/2001JD900136.

Gilfillan, Edward Smith. The Isotopic Composition of Sea Water. page 3, 1934. doi : https://doi.org/10.1021/ja01317a037.

Herdis M. Gjelten, Øyvind Nordli, Ketil Isaksen, Eirik J. Førland, Pavel N. Sviashchennikov, Przemyslaw Wyszynski, Uliana V. Prokhorova, Rajmund

Przybylak, Boris V. Ivanov, and Alexandra V. Urazgildeeva. Air temperature variations and gradients along the coast and fjords of western Spitsbergen. *Polar Research*, 35(1) :29878, January 2016. ISSN 1751-8369. doi : 10.3402/polar.v35.29878. URL https://polarresearch.net/index.php/polar/article/view/3265.

Vasileios Gkinis, Sebastian B. Simonsen, Susanne L. Buchardt, James W. White, and Bo M. Vinther. Water isotope diffusion rates from the NorthGRIP ice core for the last 16,000 years - glaciological and paleoclimatic implications. *arXiv :1404.4201 [physics]*, 2014. doi : 10.1016/j.epsl.2014.08.022. URL http://arxiv.org/abs/1404.4201. arXiv : 1404.4201.

Hugues Goosse, Jennifer E. Kay, Kyle C. Armour, Alejandro Bodas-Salcedo, Helene Chepfer, David Docquier, Alexandra Jonko, Paul J. Kushner, Olivier Lecomte, François Massonnet, Hyo-Seok Park, Felix Pithan, Gunilla Svensson, and Martin Vancoppenolle. Quantifying climate feedbacks in polar regions. *Nature Communications*, 9(1) :1919, December 2018. ISSN 2041-1723. doi : 10.1038/s41467-018-04173-0. URL http://www.nature.com/articles/s41467-018-04173-0.

Irina V. Gorodetskaya, Maria Tsukernik, Kim Claes, Martin F. Ralph, William D. Neff, and Nicole P. M. Van Lipzig. The role of atmospheric rivers in anomalous snow accumulation in East Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 41(17) :6199–6206, September 2014. ISSN 00948276. doi : 10.1002/2014GL060881. URL http://doi.wiley.com/10.1002/2014GL060881.

Sentia Goursaud, Valérie Masson-Delmotte, Vincent Favier, Susanne Preunkert, Michel Fily, Hubert Gallée, Bruno Jourdain, Michel Legrand, Olivier Magand, Bénédicte Minster, and Martin Werner. A 60-year ice-core record of regional climate from Adélie Land, coastal Antarctica. *The Cryosphere*, 11 (1) :343–362, February 2017. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-11-343-2017. URL https://tc.copernicus.org/articles/11/343/2017/.

Sentia Goursaud, Valérie Masson-Delmotte, Vincent Favier, Anaïs Orsi, and Martin Werner. Water stable isotope spatio-temporal variability in Antarctica in 1960–2013 : observations and simulations from the ECHAM5-wiso atmospheric general circulation model. *Climate of the Past*, 14(6) : 923–946, June 2018. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-14-923-2018. URL https://www.clim-past.net/14/923/2018/.

Sentia Goursaud, Valérie Masson-Delmotte, Vincent Favier, Suzanne Preunkert, Michel Legrand, Bénédicte Minster, and Martin Werner. Challenges associated with the climatic interpretation of water stable isotope records from a highly resolved firn core from Adélie Land, coastal Antarctica. *The Cryosphere*, 13(4) :1297–1324, April 2019. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-13-1297-2019. URL `https://tc.copernicus.org/articles/13/1297/2019/`.

Jacopo Grazioli, Jean-Baptiste Madeleine, Hubert Gallée, Richard M. Forbes, Christophe Genthon, Gerhard Krinner, and Alexis Berne. Katabatic winds diminish precipitation contribution to the Antarctic ice mass balance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(41) :10858–10863, October 2017. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.1707633114. URL `http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1707633114`.

Jonathan M Gregory, Philippe Huybrechts, and Sarah CB Raper. Threatened loss of the Greenland ice-sheet. *Nature*, 428(6983) :616–616, 2004. Publisher : Nature Publishing Group.

Mingju Hao, Yong Luo, Yanluan Lin, Zongci Zhao, Lei Wang, and Jianbin Huang. Contribution of atmospheric moisture transport to winter Arctic warming. *International Journal of Climatology*, 39(5) :2697–2710, April 2019. ISSN 0899-8418, 1097-0088. doi : 10.1002/joc.5982. URL `https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/joc.5982`.

Michael M Herron and Chester C Langway. Firn densification : an empirical model. *Journal of Glaciology*, 25(93) :373–385, 1980. Publisher : Cambridge University Press.

A Hori, K Tayuki, H Narita, T Hondoh, S Fujita, T Kameda, H Shoji, N Azuma, K Kamiyama, Y Fujii, and others. A detailed density profile of the Dome Fuji (Antarctica) shallow ice core by X-ray transmission method. *Annals of Glaciology*, 29 :211–214, 1999. Publisher : Cambridge University Press.

Juske Horita and David J. Wesolowski. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16) :3425–3437, August 1994. ISSN 00167037. doi : 10.1016/0016-7037(94)90096-5. URL `https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703794900965`.

Elisabeth Isaksson, Jack Kohler, Veijo Pohjola, John Moore, Makoto Igarashi, Lars Karlöf, Tõnu Martma, Harro Meijer, Hideaki Motoyama, Rein Vaikmäe, and Roderik S. W. van de Wal. Two ice-core 18O records from Svalbard illustrating climate and sea-ice variability over the last 400 years. *The Holocene*, 15(4) :501–509, May 2005. ISSN 0959-6836, 1477-0911. doi : 10.1191/0959683605hl820rp. URL `http://journals.sagepub.com/doi/10.1191/0959683605hl820rp`.

S. J. Johnsen, W. Dansgaard, and J. W. C. White. The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus B*, 41B(4) :452–468, September 1989. ISSN 02806509, 16000889. doi : 10.1111/j.1600-0889.1989.tb00321.x. URL `http://www.tellusb.net/index.php/tellusb/article/view/15100`.

Sigfús J Johnsen, Henrik B Clausen, Kurt M Cuffey, Georg Hoffmann, Jakob Schwander, and Timothy Creyts. Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice : the isotope effect in firn diffusion. pages 121–140. Hokkaido University Press, 2000.

Jean Jouzel and Liliane Merlivat. Deuterium and oxygen 18 in precipitation : Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 89(D7) :11749–11757, 1984. ISBN : 0148-0227 Publisher : Wiley Online Library.

Charles D Keeling. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochimica et cosmochimica acta*, 13(4) :322–334, 1958. ISSN 0016-7037. Publisher : Pergamon.

E Kerstel and Livio Gianfrani. Advances in laser-based isotope ratio measurements : selected applications. *Applied Physics B*, 92(3) :439–449, 2008. ISSN 0946-2171. Publisher : Springer.

Erik Kerstel. Chapter 34 - Isotope Ratio Infrared Spectrometry. In Pier A. de Groot, editor, *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, pages 759–787. Elsevier, Amsterdam, January 2004. ISBN 978-0-444-51114-0. doi : 10.1016/B978-044451114-0/50036-3. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444511140500363`.

JC King and J Turner. Antarctic Meteorology and Climatology. *amc*, page 425, 1997.

Christoph Kittel, Charles Amory, Cécile Agosta, Nicolas C Jourdain, Stefan Hofer, Alison Delhasse, Sébastien Doutreloup, Pierre-Vincent Huot, Charlotte Lang, Thierry Fichefet, and others. Diverging future surface mass balance between the Antarctic ice shelves and grounded ice sheet. *The Cryosphere Discussions*, pages 1–29, 2020. Publisher : Copernicus GmbH.

B. G. Kopec, A. M. Lauder, E. S. Posmentier, and X. Feng. The diel cycle of water vapor in west Greenland : west Greenland diel cycle of water vapor. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(15) :9386–9399, August 2014. ISSN 2169897X. doi : 10.1002/2014JD021859. URL `http://doi.wiley.com/10.1002/2014JD021859`.

Naoyuki Kurita, Naohiko Hirasawa, Seizi Koga, Junji Matsushita, Hans Christian Steen-Larsen, Valérie Masson-Delmotte, and Yasushi Fujiyoshi. Identification of air masses responsible for warm events on the East Antarctic coast. *SOLA*, 12 :307–313, 2016. Publisher : Meteorological Society of Japan.

Kara D Lamb, Benjamin W Clouser, Maximilien Bolot, Laszlo Sarkozy, Volker Ebert, Harald Saathoff, Ottmar Möhler, and Elisabeth J Moyer. Laboratory measurements of HDO/H2O isotopic fractionation during ice deposition in simulated cirrus clouds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(22) :5612–5617, 2017. Publisher : National Acad Sciences.

Janek Landsberg. Development of an OF-CEAS laser spectrometer for water vapor isotope measurements at low water concentrations. *University of Groningen*, 2014.

Christophe Leroy-Dos Santos. How the study of water stable isotopes measurements in vapour helps understanding the dynamic of water cycle in East Antarctica, 2019. URL `http://iugg2019montreal.com/abstract-book.html`.

Christophe Leroy-Dos Santos, Mathieu Casado, Frédéric Prié, Olivier Jossoud, Erik Kerstel, Samir Kassi, Elise Fourré, Amaëlle Landais, and others. A dedicated robust instrument for water vapor generation at low humidity for use with a laser water isotope analyzer in cold and dry polar regions. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, pages 1–17, 2021. doi : https://doi.org/10.5194/amt-2020-345. Publisher : Copernicus GmbH.

C Leroy-Dos Santos, V Masson-Delmotte, M Casado, E Fourré, HC Steen-Larsen, M Maturilli, A Orsi, A Berchet, O Cattani, and B Minster. A 4.5

year-long record of Svalbard water vapor isotopic composition documents winter air mass origin. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, page e2020JD032681, 2020. ISSN 2169-897X. doi : https://doi.org/10.1029/2020JD032681. Publisher : Wiley Online Library.

David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 71. CRC press, 1991. ISBN 0-8493-0485-7.

Michel Majoube. Fractionnement en 18O entre la glace et la vapeur d'eau. *Journal de Chimie Physique*, 68 :625–636, 1971a. ISSN 0021-7689.

Michel Majoube. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie Physique*, 68 :1423–1436, 1971b. ISSN 0021-7689. Publisher : EDP Sciences.

Robert A. Massom and Sharon E. Stammerjohn. Antarctic sea ice change and variability – Physical and ecological implications. *Antarctic Biology in the 21st Century - Advances in and beyond IPY*, 4(2) :149–186, August 2010. ISSN 1873-9652. doi : 10.1016/j.polar.2010.05.001. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1873965210000411`.

V. Masson-Delmotte, S. Hou, A. Ekaykin, J. Jouzel, A. Aristarain, R. T. Bernardo, D. Bromwich, O. Cattani, M. Delmotte, S. Falourd, M. Frezzotti, H. Gallée, L. Genoni, E. Isaksson, A. Landais, M. M. Helsen, G. Hoffmann, J. Lopez, V. Morgan, H. Motoyama, D. Noone, H. Oerter, J. R. Petit, A. Royer, R. Uemura, G. A. Schmidt, E. Schlosser, J. C. Simões, E. J. Steig, B. Stenni, M. Stievenard, M. R. van den Broeke, R. S. W. van de Wal, W. J. van de Berg, F. Vimeux, and J. W. C. White. A Review of Antarctic Surface Snow Isotopic Composition : Observations, Atmospheric Circulation, and Isotopic Modeling. *Journal of Climate*, 21(13) :3359–3387, July 2008. ISSN 0894-8755, 1520-0442. doi : 10.1175/2007JCLI2139.1. URL `http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/2007JCLI2139.1`.

Michael Meredith, Martin Sommerkorn, S Cassota, Chris Derksen, A Ekaykin, A Hollowed, Gary Kofinas, A Mackintosh, J Melbourne-Thomas, and MMC Muelbert. IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate : Chapter 3 : Polar Regions. Technical report, 2019.

L. Merlivat and G. Nief. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C. *Tellus*, 19(1) :122–127, February 1967. ISSN 00402826, 21533490. doi : 10.

1111/j.2153-3490.1967.tb01465.x. URL http://tellusa.net/index.php/tellusa/article/view/9756.

Liliane Merlivat. Molecular diffusivities of H216O, HD16O, and H218O in gases. 69 :9, 1978.

Liliane Merlivat and Jean Jouzel. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 84(C8) :5029, 1979. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/JC084iC08p05029. URL http://doi.wiley.com/10.1029/JC084iC08p05029.

Arctic Monitoring. Snow, Water, Ice and Permafrost in the Arctic (SWIPA) ; Summary for Policy-makers. 2017. Publisher : Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).

M. A. Morales Maqueda. Polynya Dynamics : a Review of Observations and Modeling. *Reviews of Geophysics*, 42(1) :RG1004, 2004. ISSN 8755-1209. doi : 10.1029/2002RG000116. URL http://doi.wiley.com/10.1029/2002RG000116.

Thomas Münch and Thomas Laepple. What climate signal is contained in decadal- to centennial-scale isotope variations from Antarctic ice cores ? *Climate of the Past*, 14(12) :2053–2070, December 2018. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-14-2053-2018. URL https://cp.copernicus.org/articles/14/2053/2018/.

Thomas Münch, Sepp Kipfstuhl, Johannes Freitag, Hanno Meyer, and Thomas Laepple. Regional climate signal vs. local noise : a two-dimensional viewof water isotopes in Antarctic firn at Kohnen Station, Dronning MaudLand. *Climate of the Past*, 12(7) :1565–1581, July 2016. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-12-1565-2016. URL https://cp.copernicus.org/articles/12/1565/2016/.

William Neff, Gilbert P. Compo, F. Martin Ralph, and Matthew D. Shupe. Continental heat anomalies and the extreme melting of the Greenland ice surface in 2012 and 1889 : Melting of Greenland in 1889 and 2012. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 119(11) :6520–6536, June 2014. ISSN 2169897X. doi : 10.1002/2014JD021470. URL http://doi.wiley.com/10.1002/2014JD021470.

Fong Ngan, Christopher P Loughner, and Ariel Stein. The evaluation of mixing methods in HYSPLIT using measurements from controlled tracer experiments. *Atmospheric Environment*, 219 :117043, 2019. ISSN 1352-2310. Publisher : Elsevier.

Julien P Nicolas, Andrew M Vogelmann, Ryan C Scott, Aaron B Wilson, Maria P Cadeddu, David H Bromwich, Johannes Verlinde, Dan Lubin, Lynn M Russell, Colin Jenkinson, and others. January 2016 extensive summer melt in West Antarctica favoured by strong El Niño. *Nature Communications*, 8 :15799, 2017. Publisher : Nature Publishing Group.

David Noone, Joseph Galewsky, Zachary D Sharp, John Worden, John Barnes, Doug Baer, Adriana Bailey, Derek P Brown, Lance Christensen, and Eric Crosson. Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the D/H isotope ratio of water vapor at the Mauna Loa Observatory. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 116(D22), 2011. ISSN 0148-0227. Publisher : Wiley Online Library.

Thomas Opel, Diedrich Fritzsche, Hanno Meyer, Rainer Schütt, Karin Weiler, Urs Ruth, Frank Wilhelms, and Hubertus Fischer. 115 year ice-core data from Akademii Nauk ice cap, Severnaya Zemlya : high-resolution record of Eurasian Arctic climate change. *Journal of Glaciology*, 55(189) :21–31, 2009. ISSN 0022-1430, 1727-5652. doi : 10.3189/002214309788609029. URL `https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0022143000200038/type/journal_article`.

James E. Overland and Muyin Wang. Arctic-midlatitude weather linkages in North America. *Polar Science*, 16 :1–9, June 2018. ISSN 18739652. doi : 10.1016/j.polar.2018.02.001. URL `https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1873965217301160`.

Lukas Papritz and Harald Sodemann. Characterizing the Local and Intense Water Cycle during a Cold Air Outbreak in the Nordic Seas. *Monthly Weather Review*, 146(11) :3567–3588, November 2018. ISSN 0027-0644, 1520-0493. doi : 10.1175/MWR-D-18-0172.1. URL `http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/MWR-D-18-0172.1`.

C L Parkinson and D J Cavalieri. Antarctic sea ice variability and trends, 1979–2010. *The Cryosphere*, page 10, 2012.

P Pettre. ACCUMULATION DISTRIBUTION IN TERRE ADELIE, ANTARCTICA : EFFECT OF METEOROLOGICAL PARAMETERS. page 15, 1986.

Paul Pettré, Christophe Payan, and Thomas R. Parish. Interaction of katabatic flow with local thermal effects in a coastal region of Adelie Land, east Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 98(D6) :10429, 1993. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/92JD02969. URL `http://doi.wiley.com/10.1029/92JD02969`.

Carlos Pinilla, Marc Blanchard, Etienne Balan, Suresh K Natarajan, Rodolphe Vuilleumier, and Francesco Mauri. Equilibrium magnesium isotope fractionation between aqueous Mg2+ and carbonate minerals : insights from path integral molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 163 :126–139, 2015. ISSN 0016-7037. Publisher : Elsevier.

H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai,, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, and N.M. Weyer. IPCC, 2019 : IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2019. URL `https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/3/2019/12/SROCC_FullReport_FINAL.pdf`.

Lord Rayleigh. LIX. On the distillation of binary mixtures. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4 (23) :521–537, 1902. ISSN 1941-5982. Publisher : Taylor & Francis.

Eric Rignot, S Jacobs, Jeremie Mouginot, and B Scheuchl. Ice-shelf melting around Antarctica. *Science*, 341(6143) :266–270, 2013. Publisher : American Association for the Advancement of Science.

Camille Risi, Sandrine Bony, Françoise Vimeux, and Jean Jouzel. Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model : Model evaluation for present-day and past climates and applications to climatic interpretations of tropical isotopic records. *Journal of Geophysical Research*, 115(D12) : D12118, June 2010. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2009JD013255. URL `http://doi.wiley.com/10.1029/2009JD013255`.

Camille Risi, David Noone, John Worden, Christian Frankenberg, Gabriele Stiller, Michael Kiefer, Bernd Funke, Kaley Walker, Peter Bernath, Matthias Schneider, Debra Wunch, Vanessa Sherlock, Nicholas Deutscher, David

Griffith, Paul O. Wennberg, Kimberly Strong, Dan Smale, Emmanuel Mahieu, Sabine Barthlott, Frank Hase, Omaira García, Justus Notholt, Thorsten Warneke, Geoffrey Toon, David Sayres, Sandrine Bony, Jeonghoon Lee, Derek Brown, Ryu Uemura, and Christophe Sturm. Process-evaluation of tropospheric humidity simulated by general circulation models using water vapor isotopologues : 1. Comparison between models and observations : MODEL-DATA COMPARISON OF WATER ISOTOPIC COMPOSITION. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D5) :n/a–n/a, March 2012. ISSN 01480227. doi : 10.1029/2011JD016621. URL `http://doi.wiley.com/10.1029/2011JD016621`.

François Ritter, Hans Christian Steen-Larsen, Martin Werner, Valérie Masson-Delmotte, Anais Orsi, Melanie Behrens, Gerit Birnbaum, Johannes Freitag, Camille Risi, and Sepp Kipfstuhl. Isotopic exchange on the diurnal scale between near-surface snow and lower atmospheric water vapor at Kohnen station, East Antarctica. *The Cryosphere*, 10(4) :1647–1663, July 2016. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-10-1647-2016. URL `https://www.the-cryosphere.net/10/1647/2016/`.

Edwin A Schauble, Prosenjit Ghosh, and John M Eiler. Preferential formation of 13C–18O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10) :2510–2529, 2006. ISSN 0016-7037. Publisher : Elsevier.

Sentia Goursaud. *Variabilité climatique récente de l'Antarctique : apports des enregistrements issus de carottes de névé*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, LSCE-IGE, 2018.

Aymeric P. M. Servettaz, Anais J. Orsi, Mark A. J. Curran, Andrew D. Moy, Amaelle Landais, Cécile Agosta, V. Holly L. Winton, Alexandra Touzeau, Joseph R. McConnell, Martin Werner, and Mélanie Baroni. Snowfall and Water Stable Isotope Variability in East Antarctica Controlled by Warm Synoptic Events. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 125(17), September 2020. ISSN 2169-897X, 2169-8996. doi : 10.1029/2020JD032863. URL `https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2020JD032863`.

Toshiaki Shinoda, Luis Zamudio, Yanjuan Guo, E Joseph Metzger, and Chris W Fairall. Ocean variability and air-sea fluxes produced by atmospheric rivers. *Scientific reports*, 9(1) :1–12, 2019. Publisher : Nature Publishing Group.

Kate E Sinclair, Nancy AN Bertler, Melissa M Bowen, and Kevin R Arrigo. Twentieth century sea-ice trends in the Ross Sea from a high-resolution, coastal ice-core record. *Geophysical Research Letters*, 41(10) :3510–3516, 2014. Publisher : Wiley Online Library.

Ben Smith, Helen A. Fricker, Alex S. Gardner, Brooke Medley, Johan Nilsson, Fernando S. Paolo, Nicholas Holschuh, Susheel Adusumilli, Kelly Brunt, Bea Csatho, Kaitlin Harbeck, Thorsten Markus, Thomas Neumann, Matthew R. Siegfried, and H. Jay Zwally. Pervasive ice sheet mass loss reflects competing ocean and atmosphere processes. *Science*, 368(6496) :1239–1242, June 2020. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.aaz5845. URL `https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aaz5845`.

H. Sodemann, C. Schwierz, and H. Wernli. Interannual variability of Greenland winter precipitation sources : Lagrangian moisture diagnostic and North Atlantic Oscillation influence. *Journal of Geophysical Research*, 113(D3) : D03107, February 2008. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2007JD008503. URL `http://doi.wiley.com/10.1029/2007JD008503`.

Harald Sodemann and Andreas Stohl. Asymmetries in the moisture origin of Antarctic precipitation. *Geophysical Research Letters*, 36(22) :L22803, November 2009. ISSN 0094-8276. doi : 10.1029/2009GL040242. URL `http://doi.wiley.com/10.1029/2009GL040242`.

H. C. Steen-Larsen, S. J. Johnsen, V. Masson-Delmotte, B. Stenni, C. Risi, H. Sodemann, D. Balslev-Clausen, T. Blunier, D. Dahl-Jensen, M. D. Ellehøj, S. Falourd, A. Grindsted, V. Gkinis, J. Jouzel, T. Popp, S. Sheldon, S. B. Simonsen, J. Sjolte, J. P. Steffensen, P. Sperlich, A. E. Sveinbjörnsdóttir, B. M. Vinther, and J. W. C. White. Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9) :4815–4828, May 2013. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-13-4815-2013. URL `https://www.atmos-chem-phys.net/13/4815/2013/`.

H. C. Steen-Larsen, V. Masson-Delmotte, M. Hirabayashi, R. Winkler, K. Satow, F. Prié, N. Bayou, E. Brun, K. M. Cuffey, D. Dahl-Jensen, M. Dumont, M. Guillevic, S. Kipfstuhl, A. Landais, T. Popp, C. Risi, K. Steffen, B. Stenni, and A. E. Sveinbjörnsdottír. What controls the isotopic composition of Greenland surface snow ? *Climate of the Past*, 10(1) :377–

392, February 2014a. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-10-377-2014. URL https://www.clim-past.net/10/377/2014/.

H. C. Steen-Larsen, A. E. Sveinbjörnsdottir, A. J. Peters, V. Masson-Delmotte, M. P. Guishard, G. Hsiao, J. Jouzel, D. Noone, J. K. Warren, and J. W. C. White. Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(15) :7741–7756, August 2014b. ISSN 1680-7324. doi : 10.5194/acp-14-7741-2014. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/7741/2014/.

H. C. Steen-Larsen, C. Risi, M. Werner, K. Yoshimura, and V. Masson-Delmotte. Evaluating the skills of isotope-enabled general circulation models against in situ atmospheric water vapor isotope observations : Evaluating Isotope-Enabled GCMs. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 122 (1) :246–263, January 2017. ISSN 2169897X. doi : 10.1002/2016JD025443. URL http://doi.wiley.com/10.1002/2016JD025443.

A. F. Stein, R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, and F. Ngan. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12) :2059–2077, December 2015. ISSN 0003-0007, 1520-0477. doi : 10.1175/BAMS-D-14-00110.1. URL http://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/BAMS-D-14-00110.1.

Barbara Stenni, Claudio Scarchilli, Valerie Masson-Delmotte, Elisabeth Schlosser, Virginia Ciardini, Giuliano Dreossi, Paolo Grigioni, Mattia Bonazza, Anselmo Cagnati, Daniele Karlicek, Camille Risi, Roberto Udisti, and Mauro Valt. Three-year monitoring of stable isotopes of precipitation at ConcordiaStation, East Antarctica. *The Cryosphere*, 10(5) :2415–2428, October 2016. ISSN 1994-0424. doi : 10.5194/tc-10-2415-2016. URL https://tc.copernicus.org/articles/10/2415/2016/.

Barbara Stenni, Mark A. J. Curran, Nerilie J. Abram, Anais Orsi, Sentia Goursaud, Valerie Masson-Delmotte, Raphael Neukom, Hugues Goosse, Dmitry Divine, Tas van Ommen, Eric J. Steig, Daniel A. Dixon, Elizabeth R. Thomas, Nancy A. N. Bertler, Elisabeth Isaksson, Alexey Ekaykin, Martin Werner, and Massimo Frezzotti. Antarctic climate variability on regional and continental scales over the last 2000 years. *Climate of the Past*, 13(11) :1609–

1634, November 2017. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-13-1609-2017. URL https://cp.copernicus.org/articles/13/1609/2017/.

Stocker T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, and V. Bex. Changements climatiques 2013 : Les éléments scientifiques. Technical report, IPCC, 2013. URL https://www.ipcc.ch/. Publication Title : Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni.

A Stohl, C Forster, A Frank, P Seibert, and G Wotawa. The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.*, page 14, 2005.

Dieter Tetzner, Elizabeth Thomas, and Claire Allen. A Validation of ERA5 Reanalysis Data in the Southern Antarctic Peninsula—Ellsworth Land Region, and Its Implications for Ice Core Studies. *Geosciences*, 9(7) :289, June 2019. ISSN 2076-3263. doi : 10.3390/geosciences9070289. URL https://www.mdpi.com/2076-3263/9/7/289.

The IMBIE team. Mass balance of the Antarctic Ice Sheet from 1992 to 2017. *Nature*, 558(7709) :219–222, June 2018. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi : 10.1038/s41586-018-0179-y. URL http://www.nature.com/articles/s41586-018-0179-y.

Ralph Timmermann, Anne M Le Brocq, Tara J Deen, Eugene W Domack, Pierre Dutrieux, Ben Galton-Fenzi, Hartmut H Hellmer, Angelika Humbert, Daniela Jansen, Adrian Jenkins, Astrid Lambrecht, Keith Makinson, Fred Niederjasper, Frank-Oliver Nitsche, Ole Anders Nost, Lars Henrik Smedsrud, and Walter Smith. Antarctic ice sheet topography, cavity geometry, and global bathymetry (RTopo 1.0.5-beta), June 2010. URL https://doi.org/10.1594/PANGAEA.741917. Publication Title : Supplement to : Timmermann, R et al. (2010) : A consistent dataset of Antarctic ice sheet topography, cavity geometry, and global bathymetry. Earth System Science Data, 2(2), 261-273, https ://doi.org/10.5194/essd-2-261-2010.

Alexandra Touzeau, Amaëlle Landais, Samuel Morin, Laurent Arnaud, and Ghislain Picard. Numerical experiments on vapor diffusion in polar snow and firn and its impact on isotopes using the multi-layer energy balance model Crocus in SURFEX v8.0. *Geoscientific Model Development*, 11(6) : 2393–2418, June 2018. ISSN 1991-9603. doi : 10.5194/gmd-11-2393-2018. URL https://gmd.copernicus.org/articles/11/2393/2018/.

Guillaume Tremoy, Françoise Vimeux, Olivier Cattani, Salla Mayaki, Ide Souley, and Guillaume Favreau. Measurements of water vapor isotope ratios with wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy technology : new insights and important caveats for deuterium excess measurements in tropical areas in comparison with isotope-ratio mass spectrometry : Measuring tropical water vapor isotope ratios using WS-CRDS. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(23) :3469–3480, December 2011. ISSN 09514198. doi : 10.1002/rcm.5252. URL `http://doi.wiley.com/10.1002/rcm.5252`.

John Turner, Hua Lu, Ian White, John C King, Tony Phillips, J Scott Hosking, Thomas J Bracegirdle, Gareth J Marshall, Robert Mulvaney, and Pranab Deb. Absence of 21st century warming on Antarctic Peninsula consistent with natural variability. *Nature*, 535(7612) :411–415, 2016. Publisher : Nature Publishing Group.

Harold C Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 562–581, 1947. Publisher : Royal Society of Chemistry.

M. Vázquez, R. Nieto, A. Drumond, and L. Gimeno. Moisture transport into the Arctic : Source-receptor relationships and the roles of atmospheric circulation and evaporation. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(22) :13,493–13,509, November 2016. ISSN 2169897X. doi : 10.1002/2016JD025400. URL `http://doi.wiley.com/10.1002/2016JD025400`.

Lu Wang, Michele Ceriotti, and Thomas E Markland. Quantum kinetic energy and isotope fractionation in aqueous ionic solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. Publisher : Royal Society of Chemistry.

Martin Werner, Petra M. Langebroek, Tim Carlsen, Marcus Herold, and Gerrit Lohmann. Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model : Toward high-resolution isotope modeling on a global scale. *Journal of Geophysical Research*, 116(D15) :D15109, August 2011. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2011JD015681. URL `http://doi.wiley.com/10.1029/2011JD015681`.

Jonathan D. Wille, Vincent Favier, Ambroise Dufour, Irina V. Gorodetskaya, John Turner, Cécile Agosta, and Francis Codron. West Antarctic surface melt triggered by atmospheric rivers. *Nature Geoscience*, 12(11) :911–916, November 2019. ISSN 1752-0894, 1752-0908. doi :

10.1038/s41561-019-0460-1. URL http://www.nature.com/articles/s41561-019-0460-1.

Matteo Willeit, Andrey Ganopolski, Reinhard Calov, and Victor Brovkin. Mid-Pleistocene transition in glacial cycles explained by declining CO2 and regolith removal. *Science Advances*, 5(4) :eaav7337, 2019. Publisher : American Association for the Advancement of Science.

R. Winkler, A. Landais, H. Sodemann, L. Dümbgen, F. Prié, V. Masson-Delmotte, B. Stenni, and J. Jouzel. Deglaciation records of &lt ;sup&gt ;17&lt ;/sup&gt ;O-excess in East Antarctica : reliable reconstruction of oceanic normalized relative humidity from coastal sites. *Climate of the Past*, 8(1) :1–16, January 2012. ISSN 1814-9332. doi : 10.5194/cp-8-1-2012. URL https://cp.copernicus.org/articles/8/1/2012/.

Cian Woods, Rodrigo Caballero, and Gunilla Svensson. Large-scale circulation associated with moisture intrusions into the Arctic during winter. *Geophysical Research Letters*, 40(17) :4717–4721, September 2013. ISSN 00948276. doi : 10.1002/grl.50912. URL http://doi.wiley.com/10.1002/grl.50912.

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences de l'Environnement d'Île-de-France (SEIF)

Titre : Variabilité du cycle hydrologique atmosphérique en régions polaires à partir de mesures des isotopes stables de l'eau dans la vapeur, les précipitations et les carottes de névé

Mots clés : cycle hydrologique, isotopes stables de l'eau, spectrométrie infra-rouge, Arctique, Antarctique

Résumé : Dans un contexte de réchauffement climatique, appréhender l'évolution de la hausse du niveau des mers est un enjeu majeur. Pour cela un des éléments clefs est de comprendre l'évolution du cycle hydrologique atmosphérique dans les régions polaires qui influence directement le bilan de masse de surface des calottes Arctique et Antarctique (les deux plus gros réservoirs d'eau douce de la planète). Des enregistrements existent grâce aux données satellites depuis 50 ans et quelques rares données météo depuis 70 ans en Antarctique mais ces enregistrements sont trop courts pour étudier les modes de variabilité pluri-annuels ainsi que la différence entre signal anthropique et signal naturel. Pour avoir accès à des enregistrements plus longs, une des meilleures solutions est d'utiliser les traceurs climatiques dans les carottes de névé. La composition isotopique de l'eau dans ces carottes est largement utilisée pour reconstruire les variations de température passée. Cela dit, le lien entre température et composition isotopique n'est pas très bien contraint car de nombreux autres paramètres influencent la composition isotopique de la neige au moment de sa formation (i.e. température, altitude, humidité, origine de la masse d'air) ou après le dépôt de neige en surface (i.e. échange atmosphère-neige, diffusion du signal, sublimation de la neige de surface).

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre le cycle hydrologique atmosphérique et son influence sur la composition isotopique de la vapeur et de la précipitation dans les régions polaires avec en tête l'idée d'améliorer l'interprétation des carottes de névé dans ces régions. Ce travail se décompose en 3 parties.

Dans un premier temps, nous avons développé une solution technique qui répondait au défi de la mesure de la composition isotopique de la vapeur toute l'année en région polaire. En effet, l'hiver étant très sec dans ces régions (jusqu'à 10 ppmv à Dome C, l'hiver), l'utilisation d'un analyseur laser Picarro était limité car il est très sensible aux variations d'humidité en dessous de 2000 ppmv. L'hiver est une saison clé dans les régions polaires car elle est synonyme d'une importante variabilité climatique du fait de nombreux évènements synoptiques. Durant cette thèse, la fabrication de 2 prototypes de générateur de très basse humidité (LHLG) a permis de calibrer les analyseurs Picarro sur une gamme de 200 à 2500 ppmv.

Ensuite, j'ai analysé la plus longue série de mesures de la composition de la vapeur et de la précipitation jamais effectuée en région polaire: 4,5 années en continu, à 78°N au Svalbard. J'ai montré que le site de mesure était très peu influencé par des processus locaux agissant sur la composition isotopique de la vapeur d'eau. Grâce à cela, j'ai pu attribuer les variations observées, l'hiver, à des évènements synoptique et ainsi attribuer une signature isotopique différente aux masses d'air en fonction de leur origine (Nord Atlantique ou Arctique).

Enfin, j'ai installé le nouvel instrument d'étalonnage fabriqué au début de mon doctorat à Dumont D'Urville (DDU), sur la côte en Terre Adélie. Grâce à cela, la première campagne de mesure continue de la composition isotopique de la vapeur à DDU initiée en janvier 2019 est toujours en cours. Je présente ici les 22 premiers mois de ce nouvel enregistrement. Cette série unique permet de documenter la signature isotopique du cycle hydrologique atmosphérique en Terre Adélie toute l'année. J'ai étudié l'influence des vents catabatiques, de la glace de mer et des rivières atmosphériques sur le signal enregistré dans la vapeur. Ces résultats préliminaires ouvrent des perspectives pour l'interprétation des carottes de névé récemment forées dans le cadre du programme ASUMA.

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences de l'Environnement d'Île-de-France (SEIF)

Title : Variability of the atmospheric hydrological cycle in polar regions through water stable isotopes measurements in vapor, precipitation and firn cores

Keywords : hydrological cycle, water stable isotopes, infrared spectrometry, Arctic, Antarctic

Abstract : In a global warming context, understanding the evolution of sea level rise is a major challenge. It is key to estimate the evolution of the atmospheric hydrological cycle in the polar regions, which directly influences the surface mass balance of the Arctic and Antarctic ice caps (the two largest freshwater reservoirs on the planet). Records are available from satellite data for the last 50 years and a few rare weather data since the 50's in Antarctica, but these records are too short to study the patterns of interannual variability and the difference between anthropogenic and natural signals. One of the best ways to access longer records is to use climate proxies in snow cores. The water isotopic composition in these cores is widely used to reconstruct past temperature variations. However, the link between temperature and isotopic composition is not very well constrained because many other parameters influence the isotopic composition of snow at the time of its formation (i.e. temperature, altitude, humidity, origin of the air mass) or after snow deposition on the surface (i.e. atmosphere-snow exchange, signal scattering, sublimation of surface snow).

The objective of this thesis is to better understand the atmospheric hydrological cycle and its influence on the isotopic composition of vapour and precipitation in polar regions with the idea of improving the interpretation of snow core records in these regions. This work is divided into 3 parts.

Firstly, we developed a technical solution to meet the challenge of measuring the vapor isotopic composition all year round in polar regions. Indeed, winter being very dry in these regions (down to 10 ppmv at Dome C in winter), the use of a Picarro laser analyzer is limited because it is very sensitive to humidity variations below 2000 ppmv. Winter is a key season in the polar regions as it is associated with significant climate variability due to numerous synoptic events. During this thesis, the fabrication of 2 prototypes of low humidity level generator (LHLG) allowed the calibration of the Picarro analyzers over a range of 200 to 2500 ppmv.

Then, I analyzed the longest series of vapor and precipitation isotopic composition measurements ever performed in a polar region: 4.5 years continuously at 78°N in Svalbard. I showed that the water isotopic composition at this measurement site was unsignificantly influenced by local processes. Thanks to this, I was able to attribute the observed winter variability to synoptic events and thus assign a different isotopic signature to the air masses according to their origin (North Atlantic or Arctic).

Finally, I installed the new calibration instrument (LHLG) built at the beginning of my PhD at Dumont D'Urville (DDU), on the coast in Terre Adélie. Thanks to this, the first continuous measurement campaign of the vapor isotopic composition at DDU initiated in January 2019 is still ongoing. I present here the first 22 months of this new record. This unique series makes possible to document the isotopic signature of the atmospheric hydrological cycle in Terre Adélie all year round. I have studied the influence of katabatic winds, sea ice and atmospheric rivers on the signal recorded in the vapor. These preliminary results open perspectives for the interpretation of recently drilled cores from the ASUMA program.