



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 691–699



Géophysique externe, climat et environnement (Climat)  
Sur les variations préindustrielles du CO<sub>2</sub>  
et du CH<sub>4</sub> atmosphériques

Olivier Marchal <sup>a,\*</sup>, Jérôme Chappellaz <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Geology and Geophysics, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, États-Unis

<sup>b</sup> Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement (CNRS–UJF), 54, rue Molière, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France

Accepté le 10 décembre 2004

Disponible sur Internet le 6 mai 2004

Rédigé à l'invitation du Comité de lecture

---

## Résumé

Nous résumons (1) des connaissances sur le cycle préindustriel global du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> et (2) des reconstructions récentes des teneurs en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dans l'atmosphère (CO<sub>2</sub><sup>atm</sup> et CH<sub>4</sub><sup>atm</sup>), basées sur des carottes de glace prélevées en Antarctique et au Groenland. Nous discutons de manière critique certaines difficultés d'interprétation de ces reconstructions et suggérons des études qui devraient permettre de mieux comprendre les facteurs contrôlant les variations de CO<sub>2</sub><sup>atm</sup> et CH<sub>4</sub><sup>atm</sup>. **Pour citer cet article :** O. Marchal, J. Chappellaz, C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

## Abstract

**On pre-industrial variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.** We summarize (1) knowledge about the global pre-industrial cycle of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, and (2) recent reconstructions of the concentration of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the atmosphere (CO<sub>2</sub><sup>atm</sup> and CH<sub>4</sub><sup>atm</sup>) based on ice cores drilled in Antarctica and Greenland. We discuss critically some difficulties in the interpretation of these reconstructions and suggest studies that should permit to better understand the factors controlling CO<sub>2</sub><sup>atm</sup> and CH<sub>4</sub><sup>atm</sup> variations. **To cite this article:** O. Marchal, J. Chappellaz, C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* dioxyde de carbone ; méthane ; cycle biogéochimique global ; modélisation ; paléoclimat

*Keywords:* carbon dioxide; methane; global biogeochemical cycle; modelling; palaeoclimate

---

## 1. Variations du CO<sub>2</sub> atmosphérique

### 1.1. Cycle global préindustriel du CO<sub>2</sub>

Ce cycle inclut l'atmosphère (730 PgC), les plantes (500 PgC) et sols (1500 PgC), l'océan (38 000 PgC), le C organique fossile et les roches carbonatées (Fig. 1).

---

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [omarchal@whoi.edu](mailto:omarchal@whoi.edu) (O. Marchal).

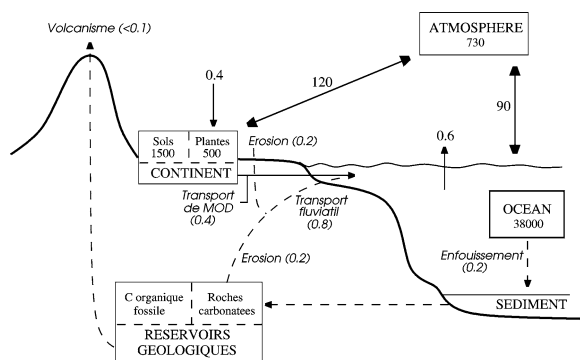


Fig. 1. Cycle préindustriel global du carbone : inventaires (PgC) et flux ( $\text{PgC an}^{-1}$ ). Les lignes en tiretés indiquent les flux de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  importants pour les variations de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  sur de très longues périodes de temps (d'après [21]).

Fig. 1. Global pre-industrial carbon cycle: inventories (PgC) and fluxes ( $\text{PgC an}^{-1}$ ). The dashed lines indicate the  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  fluxes that are important for the  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  variations on very long timescales (from [21]).

Les flux bruts de  $\text{CO}_2$  entre atmosphère et biotope terrestre s'élevaient à  $120 \text{ PgC an}^{-1}$ , tandis que ceux entre atmosphère et océan seraient de  $90 \text{ PgC an}^{-1}$ . Chaque année, l'atmosphère échangerait donc avec le biotope terrestre et l'océan environ 30 % de son inventaire de  $\text{CO}_2$ . Nous limitons notre attention à l'océan. Notons que les flux associés à d'autres réservoirs, tels que l'activité biosphérique et l'érosion chimique continentales, peuvent aussi avoir notablement contribué aux variations de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  considérées ici.

Le  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  pénètre dans l'océan par dissolution. Le  $\text{CO}_2$  aqueux donne par dissociation  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le C inorganique dissous total  $C_T = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$  constitue plus de 95 % du C dans l'océan. Les variables mesurables du système chimique (en surface) sont la température ( $T$ ), la salinité ( $S$ ),  $C_T$ , l'alcalinité totale  $A_T$ , le pH et la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ). Déterminer la spéciation du système requiert la connaissance de quatre variables :  $T$ ,  $S$  et un couple parmi  $C_T$ ,  $A_T$ , pH,  $p\text{CO}_2$ . Par exemple, la linéarisation de  $p\text{CO}_2$  autour de petites variations de  $T$ ,  $S$ ,  $C_T$ ,  $A_T$  donne :

$$dp\text{CO}_2 = \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial T} dT + \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial S} dS + \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial C_T} dC_T + \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial A_T} dA_T$$

À l'échelle de quelques années,  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  est à l'équilibre avec la  $p\text{CO}_2$  moyenne [23]. Les glaces polaires enregistrent des variations de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  sur des périodes beaucoup plus longues [38]. Les enregistrements de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  peuvent donc être assimilés à des enregistrements de  $p\text{CO}_2$  moyenne. Il est nécessaire, dans toute interprétation de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  impliquant l'océan, de considérer 4 variables de surface :  $T$ ,  $S$ ,  $C_T$  et  $A_T$  (le pH pouvant être substitué à  $C_T$  ou  $A_T$ ). Toute interprétation considérant moins de quatre variables est incomplète.

La distribution de  $C_T$  et  $A_T$  en océan ouvert montre des fortes valeurs en profondeur et de faibles valeurs en surface. Ces gradients traduisent la présence de mécanismes ou « pompes », pouvant partiellement contre-carrer l'effet du mélange [47]. La pompe de solubilité résulte de la dissolution de  $\text{CO}_2$  dans les eaux superficielles froides des hautes latitudes et de son injection en profondeur par la circulation. La pompe organique tend à diminuer  $C_T$  et à augmenter  $A_T$  en surface par photosynthèse de matière organique ; elle tend à augmenter  $C_T$  et diminuer  $A_T$  en profondeur par sa reminéralisation. La pompe des carbonates tend à diminuer  $C_T$  et  $A_T$  en surface par production de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et augmenter  $C_T$  et  $A_T$  en profondeur par dissolution de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ . La calcite et l'aragonite, précipitées dans l'océan, sont thermodynamiquement stables dans la partie supérieure de la colonne d'eau et instables dans sa partie inférieure. Le C organique est respiré dans toute la colonne d'eau, tandis que la dissolution de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  est présumée apparaître dans sa partie inférieure seulement. À l'inverse du C organique, une partie importante du  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  est préservée dans le sédiment. L'effet net des pompes biologiques sur  $p\text{CO}_2$  dépend notamment du rapport atomique C organique/ $\text{CaCO}_3(\text{s})$  du matériel exporté vers les eaux profondes. Notons que les cycles du C organique et des carbonates très simplement décrits ci-dessus n'incorporent pas plateaux et talus continentaux [52].

## 1.2. Des reconstructions récentes

Indermühle et al. [19] rapportent une reconstruction de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  basée sur une carotte de Taylor Dome ( $78^\circ \text{ S}$ ,  $159^\circ \text{ E}$ ; cercles rouges sur la Fig. 2). Les mesures montrent (i) une diminution d'environ 8 ppmv de 11 à 8 ka BP, et (ii) une augmentation d'environ

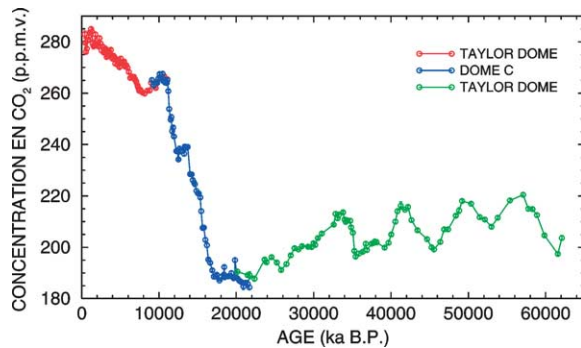


Fig. 2. Reconstitutions de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  pour l'Holocène (rouge, [19]), la dernière déglaciation (bleu, [31]) et la dernière glaciation (vert, [20]). Les incertitudes sur les mesures sont comparables à la taille des symboles.

Fig. 2.  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  reconstructions for the Holocene (red, [19]), the last deglaciation (blue, [31]), and the last glaciation (green, [20]). Measurement uncertainties are comparable to the symbols' size.

25 ppmv sur les 7 ka suivants. Fluckiger et al. [17] confirment essentiellement ces deux caractéristiques par des mesures dans une carotte de Dome C ( $75^\circ \text{ S}$ ,  $123^\circ \text{ E}$ ). Monnin et al. [31] publie une reconstruction de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  basée sur la carotte de Dome C (cercles bleus sur la Fig. 2). Les mesures montrent une augmentation d'une moyenne de 189 ppmv entre 18,1 et 17,0 ka BP à une moyenne de 265 ppmv entre 11,1–10,5 ka BP. Cette augmentation de  $76 \pm 1$  ppmv sur 6 ka n'est pas continue. Elle comprend quatre intervalles distincts, tous identifiables dans les mesures de  $\text{CH}_4$  pour la même carotte. Les mesures de  $\text{CO}_2$  dans la carotte de Vostok ( $78^\circ \text{ S}$ ,  $106^\circ \text{ E}$ ) montrent qu'une augmentation d'amplitude comparable a accompagné les trois précédentes déglaciations [33,35]. Indermühle et al. [20] rapportent une reconstruction de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  basée sur la carotte de Taylor Dome (cercles verts sur la Fig. 2). Les mesures montrent quatre oscillations, avec une amplitude pic-à-pic d'environ 20 ppmv entre 20 et 60 ka BP. Ces résultats ont été comparés avec des mesures de  $\text{CO}_2$  dans une carotte de la station Byrd ( $80^\circ \text{ S}$ ,  $120^\circ \text{ W}$ ) [43].

### 1.3. Difficultés d'interprétation

Nous discutons de difficultés d'interprétation associées à la modélisation du cycle du carbone dans l'océan. Pour une connaissance de différentes interprétations, le lecteur consultera les références origi-

nales et des révisions [1,3,40]. Marchal et al. [27,28] et Schulz et al. [37] abordent les variations de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  durant des changements climatiques rapides. Avant de discuter des difficultés de modélisation, notons le problème fondamental posé par l'interprétation des variations glaciaire/interglaciaire de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  associé à l'existence de plusieurs mécanismes capables d'expliquer individuellement une grande partie de ces variations [25]. La même difficulté apparaît probablement pour l'Holocène (0–11,5 ka BP) et la dernière glaciation. Saluons enfin les efforts récents pour mesurer à haute résolution le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  occlus dans les glaces polaires [16,26], qui devraient mieux contraindre les interprétations de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$ .

Modéliser le cycle du carbone dans l'océan passé comporte des difficultés majeures. Les champs superficiels de  $T$ ,  $S$ ,  $C_T$ , et  $A_T$  sont affectés par la circulation océanique générale (COG). Un premier type de difficulté est la modélisation de la COG passée et de ses variations. Notons les très faibles contraintes sur les conditions aux limites de surface (tensions de vent, flux de chaleur et d'eau douce). Une grande partie des éléments de la COG, divergences et convergences d'Ekman, intensité des courants de bord ouest, etc., est déterminée par le vent et son rotationnel. Il n'existe pas d'indicateur de paléo-vitesse de vent, qui puisse nous renseigner sur sa distribution à grande échelle. Malgré les efforts pour reconstruire les  $T$  et  $S$  superficielles, les incertitudes sur ces reconstructions sont trop larges pour permettre des simulations « robustes » de la COG [51]. Notons aussi la difficulté qu'il y a à représenter le mélange turbulent dans les modèles de COG. Le mélange diapycnal (au travers de surfaces d'égale densité) pourrait être le moteur de la circulation sous la base de la thermocline principale (à une profondeur d'environ 1 km) et donc dans la majorité du volume océanique [32]. Les modèles actuels paramétrisent le mélange de façon frustrante, se basant sur des viscosités et diffusivités turbulentes. Le problème du mélange diapycnal est accentué dans les simulations paléoclimatiques, vu les variations probables, durant le récent passé géologique, de l'énergie disponible pour le réaliser [54]. Ces variations pourraient affecter l'efficacité des pompes décrites ci-dessus [1].

Un second type de difficulté concerne le transport de  $\text{CO}_2$  à l'interface air–mer et dans l'océan. Bien que la vitesse de transfert de  $\text{CO}_2$  à l'interface air–mer dépende d'une multitude de paramètres physiques, elle

est usuellement exprimée comme une fonction de la vitesse du vent seulement. Cette fonction reste incertaine [49,50], et les vents pour les climats anciens sont inconnus. La modélisation des pompes biologiques se heurte à beaucoup de difficultés [14]. L'importance relative de différents facteurs dans la production de carbone organique exportée vers les profondeurs (teneur et nature d'éléments bio-limitants, lumière, mélange vertical,  $T$ , structure de l'écosystème pélagique, etc.) est mal comprise. Les facteurs contrôlant la production de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  sont très mal connus. Certains modèles supposent que cette production est proportionnelle à la production de carbone organique. Les estimations du rapport atomique  $\text{C}_{\text{organique}}/\text{CaCO}_3(\text{s})$  du matériel exporté vers les eaux profondes varient largement [36]. Reminéralisation de C organique et dissolution de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  dans la colonne d'eau sont très mal contraints. Certains modèles supposent que la reminéralisation épouse un profil vertical déterminé. Les profils rapportés dans la littérature diffèrent fortement dans la partie supérieure de la colonne d'eau [52]. La répartition du flux de dissolution de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  entre colonne d'eau et sédiments est mal connue. Certaines observations suggèrent une dissolution considérable dans les premiers 500 à 1000 m de la colonne d'eau [30]. Le rôle de la matière organique dissoute dans le cycle du carbone océanique est encore mal établi [18].

## 2. Variations du $\text{CH}_4$ atmosphérique

### 2.1. Cycle global pré-industriel du $\text{CH}_4$

À la différence du  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CH}_4$  ne met en jeu que deux réservoirs essentiels : l'atmosphère, contenant aujourd'hui 1745 ppbv, soit 4850 Tg de  $\text{CH}_4$  [21], et la biosphère continentale où ce dernier est continuellement produit, pour l'essentiel, par des bactéries méthanogènes.

Dans l'atmosphère, 85–90 % du  $\text{CH}_4$  émis réagit avec le radical hydroxyle OH. Présent à des teneurs extrêmement faibles de l'ordre de  $7 \times 10^5$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (soit  $\sim 0,02$  pptv), ce radical est continuellement produit par photolyse de l'ozone, générant de l'oxygène excité  $\text{O}(^1D)$ . Ce dernier réagit avec la vapeur d'eau pour conduire à deux radicaux OH. La constante cinétique de la réaction  $\text{CH}_4 + \text{OH}$  étant de

$7,7 \times 10^{-15}$  molécules  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  à  $15^\circ\text{C}$ , le temps de vie de  $\text{CH}_4$  relatif à cette réaction (temps nécessaire pour réduire son rapport de mélange d'un facteur  $e$ ) est de 9,6 ans [21]. Cinq à 10 % du  $\text{CH}_4$  émis vers l'atmosphère atteint la stratosphère (altitude supérieure à 15 km environ) pour y être oxydé soit par OH,  $\text{O}(^1D)$ , ou encore le Cl radicalaire. Environ 5 % du  $\text{CH}_4$  atmosphérique retourne à la biosphère continentale par diffusion gazeuse dans les sols suivie d'une oxydation par des bactéries méthanotrophes. Ces puits conduisent à un temps de résidence atmosphérique moyen de  $\text{CH}_4$  de 8,4 ans [21].

Quels sont les compartiments de la biosphère continentale générant du  $\text{CH}_4$  hors contribution humaine (Fig. 3) ? Communément appelé « gaz des marais », le  $\text{CH}_4$  provient pour l'essentiel de la décomposition de la matière organique dans les zones humides, là où le sédiment ne contient pas d' $\text{O}_2$ . En réalité, une grande partie (jusqu'à 95 %) du  $\text{CH}_4$  produit dans le sédiment anaérobie est oxydée lors de son transport diffusif vers le sédiment aérobie [5]. Estimer la quantité de  $\text{CH}_4$  rejoignant l'atmosphère est un exercice périlleux (pour une synthèse récente, voir [11]). La difficulté tient à deux faits. D'une part, les zones humides constituent des écosystèmes diffus, éventuellement saisonniers, occupant les dépressions topographiques où l'eau peut stagner. Leur inventaire impose donc une approche à l'échelle du kilomètre voire moins et s'avère donc particulièrement délicat dans les zones continentales mal documentées (régions tropicales, par exemple). D'autre part, les facteurs environnementaux contrôlant les flux de  $\text{CH}_4$  d'une zone humide sont nombreux et mal contraints : température dans le sol, degré de saturation en eau, apport en nutriment, pH, échange avec l'atmosphère par diffusion ou bullage, épaisseur de la zone oxydante en surface du sédiment, etc. (pour une synthèse, voir [48]). Les estimations actuelles des flux globaux de  $\text{CH}_4$  depuis les zones humides demeurent donc entachées d'une large incertitude, variant de 115 à 237 Tg  $\text{an}^{-1}$  [21].

Les autres sources naturelles de  $\text{CH}_4$  mettent en jeu une décomposition de matière organique en milieu anaérobie (fermentation dans la panse des ruminants, digestion des termites, réduction de l'acétate dans les couches anoxiques des océans), une décomposition thermique (feux de biomasse avec combustion incomplète), ou un dégazage de  $\text{CH}_4$  fossile (gaz naturel, charbon, volcans, hydrates en fond océa-

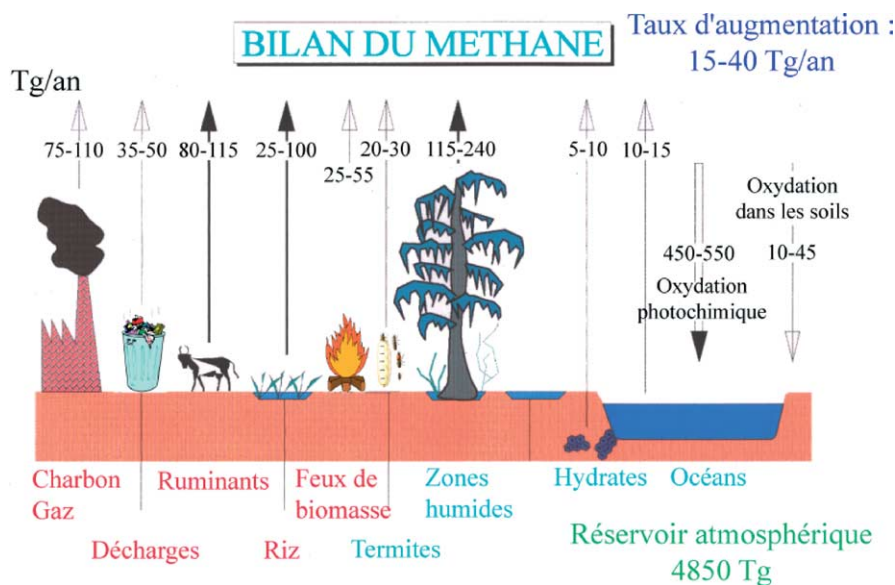


Fig. 3. Sources et puits actuels de  $\text{CH}_4$  dans l'atmosphère, et leur importance relative (adapté de [21]).

Fig. 3. Present-day sources and sinks of atmospheric  $\text{CH}_4$ , and their relative importance (adapted from [21]).

nique ou dans le pergélisol). Ces sources représentent de 5 à 20  $\text{Tg a}^{-1}$ , selon les estimations les plus récentes [21].

Extrapoler les observations actuelles, déjà affectées de larges incertitudes, pour construire un bilan préindustriel du  $\text{CH}_4$  demande quelques précautions. (1) Le temps de vie de  $\text{CH}_4$  relatif aux radicaux OH dépend du rapport de mélange de ces derniers. Aucune mesure ne permettant d'estimer ce rapport dans le passé, on s'appuie sur des modèles photochimiques. Ceux-ci ([12,29,45] et références incluses) fournissent une gamme de variations depuis la période préindustrielle allant d'une perte de 4 à 60 %, à un gain de 6 à 15 %. Cette dispersion résulte des conditions initiales en terme de teneurs en oxydes d'azote et en hydrocarbures non méthaniques, elles-mêmes dépendant d'hypothèses non vérifiées sur leurs sources. (2) Certaines zones humides ont été asséchées au cours des derniers siècles [7]. (3) L'impact de l'activité humaine sur le bilan du  $\text{CH}_4$  était probablement non négligeable il y a 200 ans, d'une part du fait des activités agricoles (élevage de ruminants, riziculture), d'autre part du fait de l'utilisation généralisée du bois comme source de combustion [44]. Les quelques bilans ainsi réalisés et tenant compte peu ou prou des éléments énoncés ci-dessus font état d'une source globale préindustrielle

située entre 180 et 250  $\text{Tg a}^{-1}$ , dans laquelle les zones humides contribuent à hauteur de 75 % [7,12,15,29,44].

## 2.2. Des reconstructions récentes

Durant les derniers 11,5 ka, les teneurs en  $\text{CH}_4$  montrent deux maxima voisins de 700 ppbv : durant les derniers 1000 ans et entre 10–11,5 ka BP. Ils encadrent un minimum de  $\sim 570$  ppbv centré sur 5,2 ka BP [2,7,17]. Superposée à cette tendance générale, une forte décroissance ( $\sim 100$  ppbv) est observée il y a 8200 ans, concomitante à un refroidissement brutal observé dans plusieurs enregistrements climatiques [2,41].

La comparaison des enregistrements groenlandais et antarctiques fait apparaître une différence interpolaire, résultant de la distribution inégale des sources en latitude et du temps de résidence relativement court du méthane dans l'atmosphère. Une différence moyenne de  $44 \pm 7$  ppbv est observée durant l'Holocène, avec des variations de l'ordre de 10 ppbv [8,9]. Son interprétation avec un modèle simple de l'atmosphère suggère une prédominance des sources tropicales ; les sources au nord de  $30^\circ \text{N}$  auraient largement contribué durant la période 11,5–9,5 ka BP [10].



Au cours de la dernière déglaciation, les teneurs en méthane doublent entre 18 et 11,5 ka BP, passant de  $\sim 350$  ppbv à  $\sim 700$  ppbv. La transition s'effectue en quatre étapes majeures : une augmentation lente de  $\sim 100$  ppbv jusqu'à 14 ka BP, suivie d'une augmentation brutale de  $\sim 200$  ppbv en un siècle, puis une chute tout aussi brutale et ample durant l'épisode froid du Dryas récent, et enfin l'augmentation rapide conduisant au début de l'Holocène, avec  $+220$  ppbv en un siècle également [4,6,10,31]. Grâce à certains traceurs piégés dans la glace, on montre que les deux épisodes d'accroissement brutal prennent place simultanément aux réchauffements climatiques correspondants au Groenland, ou avec un très léger retard (30 ans) [39].

Cette correspondance entre  $\text{CH}_4$  et climat groenlandais à l'échelle de quelques décennies se retrouve tout au long de la dernière glaciation. Ainsi, chaque événement climatique rapide de type Dansgaard/Oeschger trouve son équivalent en  $\text{CH}_4$ , avec des amplitudes de variations allant de 50 à 200 ppbv [4,7 (fig. 4), 13]. L'exception observée durant la période entre 60–80 ka BP (Fig. 4) a été récemment infirmée par des mesures très détaillées sur le forage North GRIP (J. Chappellaz, données non publiées). Les quelques mesures de gradient réalisées parallèlement sur certains événements rapides suggèrent une contribution dominante des sources au nord de  $30^\circ$  N [13].

Enfin, à l'échelle des quatre derniers cycles climatiques, le méthane atmosphérique apparaît largement empreint du métronome astronomique, avec de grandes variations glaciaire–interglaciaire dans une gamme 320–800 ppbv, ponctuées d'événements moins intenses durant les glaciations [35].

### 2.3. Difficultés d'interprétation

Les grandes tendances temporelles passées du  $\text{CH}_4$  reposent qualitativement sur trois mécanismes principaux. (1) Le premier d'entre eux est l'intensité du cycle hydrologique, conduisant à des étendues variables de zones humides, soit en zone boréale (localisation actuelle des grandes tourbières), soit en zone tropicale. Les variations de température du sol altèrent au 2<sup>ème</sup> ordre l'intensité des flux d'émission et l'étendue des grands inlandsis modulant les surfaces continentales disponibles au nord de  $50^\circ$  N. (2) Les variations des teneurs en radicaux hydroxyles OH affectant

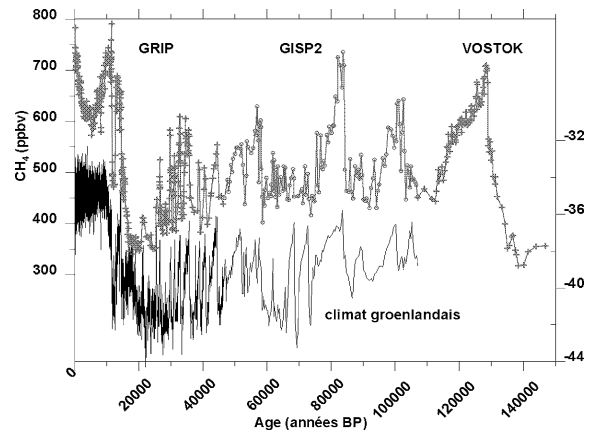


Fig. 4. Évolution des teneurs atmosphériques en  $\text{CH}_4$  durant le dernier cycle climatique. L'enregistrement à la meilleure résolution temporelle pour chaque période est reporté (GRIP : [13] ; GISP2 : [4] ; Vostok : [10]). La datation utilisée est celle du forage GISP2 jusqu'à 110 000 ans et celle de Vostok [35] au-delà.

Fig. 4. Evolution of the concentration of atmospheric  $\text{CH}_4$  during the last climatic cycle. The record with the highest temporal resolution for each period is shown (GRIP: [13]; GISP2: [4]; Vostok: [10]). The time scale is the one of the GISP2 ice core up to 110,000 years and the one of Vostok [35] beyond.

le temps de vie du méthane constituent le deuxième de ces mécanismes, le dernier étant (3) la décomposition d'hydrates de  $\text{CH}_4$  sur les marges et talus continentaux et dans le pergélisol.

On conçoit aisément la difficulté qu'il y a à estimer l'évolution des zones humides aux grandes échelles de temps. Si quelques études régionales existent (par exemple, [34]) à partir de paléo-données, les estimations globales ne reposent que sur des outils de modélisation. Seules deux études portant sur le dernier maximum glaciaire et sur la période préindustrielle existent, l'une reposant sur des cartes de végétation pondérées par la topographie du sol [7], l'autre sur un modèle de végétation couplé à un modèle climatique [22]. La première aboutit à une réduction de leur étendue de 50 % au dernier maximum glaciaire, alors que la seconde propose une augmentation de 15 %. En termes de flux de  $\text{CH}_4$  depuis ces zones humides, elles concluent respectivement à une diminution de 35 et 24 %.

Les modèles photochimiques appliqués aux conditions glaciaires fournissent unanimement des teneurs en OH de 10 à 30 % supérieures à celles prévalant en conditions interglaciaires ([12,29,45] et références in-

cluses). Surtout, ils nécessitent de modifier l'intensité des sources de méthane pour qu'en retour les teneurs en OH soient affectées et amplifient ce forçage initial. On a tenté d'utiliser les teneurs en formaldéhyde (HCHO) dans la glace antarctique pour valider ces modèles : elles conduisaient au contraire à une diminution des teneurs en OH durant le glaciaire d'un facteur 2 à 4 [42]. La complexité de la fonction de transfert entre le signal de HCHO dans la glace et celui prévalant dans l'atmosphère polaire rend hélas peu probant ce type d'étude.

Compte tenu, d'une part, de la taille potentiellement gigantesque de ce réservoir naturel de méthane (plusieurs milliers de Gt) et, d'autre part, de la sensibilité du réservoir aux variations de température et de pression (niveau des mers), le scénario d'une contribution de dégazage d'hydrates de  $\text{CH}_4$  rencontre un succès croissant. Il s'est trouvé renforcé par l'observation sporadique d'anomalies isotopiques dans les tests calcaires d'organismes benthiques (pour une synthèse, voir [24]). Toutefois deux observations issues des carottes de glace s'y opposent :

- (1) le taux d'augmentation des teneurs en méthane au cours des quatre derniers cycles climatiques ne dépasse jamais  $2 \text{ ppbv a}^{-1}$  et les teneurs elles-mêmes apparaissent remarquablement stables une fois l'augmentation effectuée ;
- (2) l'étude détaillée de la relation de phase entre climat groenlandais et teneurs en  $\text{CH}_4$  n'indique nulle part une avance du méthane sur le climat, compatible avec un scénario de forçage par le gaz à effet de serre, suivi d'un effet boule de neige sur le système climatique [4].

### 3. Des recommandations

#### 3.1. Pour le $\text{CO}_2^{\text{atm}}$

- (1) Toute interprétation de variation de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  impliquant l'océan doit considérer quatre variables afin d'être cohérente.
- (2) Les conditions aux limites de surface de la COG passée doivent être bien mieux contraintes.
- (3) Il est nécessaire de garder à l'esprit le caractère arbitraire de la paramétrisation du mélange dans les modèles de COG. L'importance de la formulation

ou tout au moins de l'intensité du mélange dans les modèles du cycle du C doit être examinée.

- (4) La description des pompes biologiques dans les modèles globaux est très naïve. Des efforts ont été réalisés pour décrire de façon détaillée l'activité biologique en surface. Cependant, ces descriptions requièrent un grand nombre de paramétrisations et paramètres qui sont très mal contraints. Dès lors, il n'est pas évident qu'à une description plus détaillée de cette activité corresponde une simulation plus réaliste du cycle du carbone. Il est impératif, dans l'état actuel des connaissances, de maintenir une « hiérarchie » dans les modèles. Améliorer la connaissance des pompes biologiques nécessite des observations appuyées dans des milieux océaniques représentatifs.
- (5) Aucune donnée n'est parfaite et aucun modèle n'est parfait. Même les modèles de COG supposés les plus réalistes comportent des erreurs. Les procédures inverses permettent de traiter de façon explicite les erreurs inhérentes dans les observations et modèles [53]. Nous recommandons leur usage dans les études d'interprétation des variations de  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  (voir, par exemple, [25,46]).

#### 3.2. Pour le $\text{CH}_4^{\text{atm}}$

- (1) Le développement de paramétrisations réalistes permettant de simuler la distribution des zones humides à partir des modèles climatiques constitue l'étape indispensable pour progresser dans l'interprétation des variations passées de  $\text{CH}_4^{\text{atm}}$ .
- (2) Le rôle de la chimie atmosphérique dans le bilan passé du  $\text{CH}_4$  demeure très mal contraint ; le facteur limitant concerne les hypothèses émises sur les bilans d'autres traces gazeuses réactives, en particulier les oxydes d'azote et les hydrocarbures non méthaniques. Le développement de paramétrisations adéquates pour ces composés sera nécessaire. Elle passe aussi par une meilleure compréhension des bilans actuels.
- (3) L'hypothèse des dégazages d'hydrates de  $\text{CH}_4$  nécessite d'être quantitativement abordée. Il faut développer des modèles thermodynamiques du sédiment superficiel sur les marges continentales et dans le pergélisol, mais aussi des modèles biophysiques tenant compte de la dynamique de recharge des réservoirs (soit par activité biologique, soit par

diffusion depuis des réservoirs profonds) et du devenir du CH<sub>4</sub> dans la colonne d'eau, une fois relargué.

- (4) Les contraintes d'observation sur le bilan du CH<sub>4</sub> peuvent être accrues : évolution de la composition isotopique du CH<sub>4</sub> (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C : traceur possible des bandes latitudinales impliquées, D/H : contribution des hydrates de celle des autres sources), produits d'oxydation comme le monoxyde de C ou les acides organiques.

## Remerciements

O.M. remercie le Penzance Endowed Fund of Assistant Scientists. J.C. remercie les programmes nationaux PNEDC et ECLIPSE (Insu–CNRS), ainsi que la Fondation de France et la Communauté européenne pour le soutien apporté aux études des archives glaciaires.

## Références

- [1] D. Archer, A. Winguth, D. Lea, N. Mahowald, What caused the glacial/interglacial atmospheric pCO<sub>2</sub> cycles, *Rev. Geophys.* 38 (2000) 159–189.
- [2] T. Blunier, J. Chappellaz, J. Schwander, B. Stauffer, D. Raynaud, Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene epoch, *Nature* 374 (1995) 46–49.
- [3] W.S. Broecker, E. Clark, Holocene atmospheric CO<sub>2</sub> increase as viewed from the seafloor, *Global Biogeochem. Cycles* 17 (2003) 10.1029/2002GB001985.
- [4] E.J. Brook, S. Harder, J. Severinghaus, E. Stein, C. Sucher, On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period, *Global Biogeochem. Cycles* 14 (2000) 559–572.
- [5] M. Cao, S. Marshall, K. Gregson, Global carbon exchange and methane emissions from natural wetlands: Application of a process-based model, *J. Geophys. Res. D* 101 (9) (1996) 14399–14414.
- [6] J. Chappellaz, J.-M. Barnola, D. Raynaud, Y.S. Korotkevich, C. Lorius, Ice-core record of atmospheric methane over the past 160 000 years, *Nature* 345 (1990) 127–131.
- [7] J. Chappellaz, T. Blunier, J.-M. Barnola, D. Raynaud, J. Schwander, B. Stauffer, Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP, *Nature* 366 (1993) 443–445.
- [8] J. Chappellaz, T. Blunier, S. Kints, A. Dällenbach, J.-M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud, B. Stauffer, Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *J. Geophys. Res.* 102 (1997) 15987–15997.
- [9] J. Chappellaz, E. Brook, T. Blunier, B. Malaizé, CH<sub>4</sub> and δ<sup>18</sup>O of O<sub>2</sub> records from Antarctic and Greenland ice: a clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the GRIP and GISP2 ice-cores, *J. Geophys. Res.* 102 (1997) 26547–26557.
- [10] J.A. Chappellaz, I.Y. Fung, A.M. Thompson, The atmospheric CH<sub>4</sub> increase since the Last Glacial Maximum (1). Source estimates, *Tellus B* 45 (1993) 228–241.
- [11] T.R. Christensen, A. Ekberg, L. Ström, M. Mastepanov, N. Panikov, M. Öquist, B.H. Svensson, H. Nykänen, P.J. Martikainen, H. Oskarsson, Factors controlling large scale variations in methane emissions from wetlands, *Geophys. Res. Lett.* 30 (7) (2003) 1414, doi:10.1029/2002GL016848.
- [12] P.J. Crutzen, C. Brühl, A model study of atmospheric temperatures and the concentrations of ozone, hydroxyl, and some other photochemically active gases during the glacial, the pre-industrial Holocene and the present, *Geophys. Res. Lett.* 20 (11) (1993) 1047–1050.
- [13] A. Dällenbach, T. Blunier, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz, D. Raynaud, Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene, *Geophys. Res. Lett.* 27 (2000) 1005–1008.
- [14] S.C. Doney, Major challenges confronting marine biogeochemical modeling, *Global Biogeochem. Cycles* 13 (1999) 705–714.
- [15] D.M. Etheridge, L.P. Steele, R.J. Francey, R.L. Langenfelds, Atmospheric methane between 1000 AD, present: evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *J. Geophys. Res. D* 103 (13) (1998) 15979–15993.
- [16] M. Eyer, M. Leuenberger, P. Nyfeler, T.S. Stocker, Highly resolved δ<sup>13</sup>C measurements on air of Antarctic ice cores, in: EGS/EUG/AGU Joint Assembly, Nice, France, 2003 (résumé).
- [17] J. Flückiger, E. Monnin, B. Stauffer, J. Schwander, T.F. Stocker, J. Chappellaz, D. Raynaud, J.-M. Barnola, High-resolution Holocene N<sub>2</sub>O ice core record and its relationship with CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, *Global Biogeochem. Cycles* 16 (2002) 10.29/2001GB001417.
- [18] D.A. Hansell, C.A. Carlson (Eds.), *Biogeochemistry of marine DOM*, Academic Press, Amsterdam, 2003, 774 p.
- [19] A. Indermühle, E. Monnin, B. Stauffer, T.F. Stocker, M. Wahlen, Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.* 27 (2000) 735–738.
- [20] A. Indermühle, T.F. Stocker, F. Joos, H. Fischer, H.J. Smith, M. Wahlen, B. Deck, D. Mastroianni, J. Tschumi, T. Blunier, R. Meyer, B. Stauffer, Holocene carbon-cycle dynamics based on CO<sub>2</sub> trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica, *Nature* 398 (1999) 121–126.
- [21] IPCC, 'Climate Change 2001 – The Scientific Basis', Contribution of Working Group I to the 3rd assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 2001, 881 p.
- [22] J.O. Kaplan, Wetlands at the Last Glacial Maximum: distribution and methane emissions, *Geophys. Res. Lett.* 29 (6) (2002) 10.1029/2001GL013366.
- [23] R.F. Keeling, R.P. Najjar, M.L. Bender, P.P. Tans, What atmospheric oxygen measurements can tell us about the global carbon cycle, *Global Biogeochem. Cycles* 7 (1993) 37–67.



- [24] J.P. Kennett, K.G. Cannariato, I.L. Hendy, R.J. Behl, Methane hydrates in Quaternary climate change: the clathrate gun hypothesis, *Amer. Geophys. Union Spec. Publ.* 54 (2003) 216.
- [25] P. Legrand, K. Alverson, Variations in atmospheric CO<sub>2</sub> during glacial cycles from an inverse ocean modeling perspective, *Paleoceanography* 16 (2001) 604–616.
- [26] M. Leuenberger, M. Eyer, P. Nyfeler, B. Stauffer, T.S. Stocker, Performance of a new method for high resolution  $\delta^{13}\text{C}$  measurements on ancient air extracted from less than 10cc of ice, in: EGS/EUG/AGU Joint Assembly, Nice, France, 2003 (résumé).
- [27] O. Marchal, T.F. Stocker, F. Joos, Impact of oceanic reorganizations on the ocean carbon cycle and atmospheric carbon dioxide concentration, *Paleoceanography* 13 (1998) 225–244.
- [28] O. Marchal, T.F. Stocker, F. Joos, A. Indermühle, T. Blunier, J. Tschumi, Modeling the concentration of atmospheric CO<sub>2</sub> during the Younger Dryas climate event, *Clim. Dyn.* 15 (1999) 341–354.
- [29] P. Martinerie, G.P. Brasseur, C. Granier, The chemical composition of ancient atmospheres: A model study constrained by ice core data, *J. Geophys. Res. D* 100 (7) (1995) 14291–14304.
- [30] J.D. Milliman, P.J. Troy, W.M. Balch, A.K. Adams, Y.-H. Li, F.T. Mackenzie, Biologically mediated dissolution of calcium carbonate above the chemical lysocline?, *Deep-Sea Res. I* (46) (1999) 1653–1669.
- [31] E. Monnin, A. Indermühle, A. Dallenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T.F. Stocker, D. Raynaud, J.-M. Barnola, Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations over the last glacial termination, *Science* 291 (2001) 112–114.
- [32] W. Munk, C. Wunsch, Abyssal recipes II: Energetics of tidal and wind mixing, *Deep-Sea Res. I* (45) (1998) 1977–2010.
- [33] L. Pepin, D. Raynaud, J.-M. Barnola, M.-F. Loutre, Hemispheric roles of climate forcings during glacial–interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments, *J. Geophys. Res. D* 106 (23) (2001) 31885–31892.
- [34] J.R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature* 399 (1999) 429–436.
- [35] N. Petit-Maire, M. Fontugne, C. Rouland, Atmospheric methane ratio and environmental changes in the Sahara and Sahel during the last 130 kyr, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 86 (1–2) (1991) 197–204.
- [36] J.L. Sarmiento, J. Dunne, A. Gnanadesikan, R.M. Key, K. Matsumoto, R. Slater, A new estimate of the CaCO<sub>3</sub> to organic carbon export ratio, *Global Biogeochem. Cycles* 16 (2002), doi:10.1029/2002GB001919.
- [37] M. Schulz, D. Seidov, M. Sarnthein, K. Stattegger, Modeling ocean-atmosphere carbon budgets during the Last Glacial Maximum–Heinrich 1 meltwater event–Bolling transition, *Int. J. Earth Sci.* 90 (2001) 412–425.
- [38] J. Schwander, B. Stauffer, Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles, *Nature* 311 (1984) 45–47.
- [39] J.P. Severinghaus, E.J. Brook, Abrupt climate change at the end of the Last Glacial Period inferred from trapped air in polar ice, *Science* 286 (1999) 930–934.
- [40] D.M. Sigman, E.A. Boyle, Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide, *Nature* 407 (2000) 859–869.
- [41] R. Spahni, J. Schwander, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz, D. Raynaud, The attenuation of fast atmospheric CH<sub>4</sub> variations in polar ice cores, *Geophys. Res. Lett.* 30 (11) (2003) 1571, doi:10.1029/2003GL017093.
- [42] T. Staffelbach, A. Neftel, B. Stauffer, D. Jacob, A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores, *Nature* 349 (1991) 603–605.
- [43] B. Stauffer, T. Blunier, A. Dallenbach, A. Indermühle, J. Schwander, T.F. Stocker, J. Tschumi, J. Chappellaz, D. Raynaud, C.U. Hammer, H.B. Clausen, Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and millennial-scale climate change during the last glacial period, *Nature* 392 (1998) 59–62.
- [44] S. Subak, Methane from the House of Tudor and the Ming Dynasty: anthropogenic emissions in the 16th century, *Chemosphere* 29 (5) (1994) 843–854.
- [45] A.M. Thompson, The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future changes, *Science* 256 (1992) 1157–1165.
- [46] C.M. Truginger, I.G. Enting, P.J. Rayner, R.J. Francey, Kalman filter analysis of ice core data. 2. Double deconvolution of CO<sub>2</sub> and  $\delta^{13}\text{C}$  measurements, *J. Geophys. Res.* 107 (2002), doi:10.1029/2001JD001112.
- [47] V. Tyler, M.I. Hoffert, Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO<sub>2</sub> changes, in: E.T. Sundquist, W.S. Broecker (Eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO<sub>2</sub> – Natural Variations: Archean to Present*, Geophys. Monogr. 32 (1985) 99–110.
- [48] B.P. Walter, M. Heimann, A process-based, climate-sensitive model to derive methane emissions from natural wetlands: application to five wetland sites, sensitivity to model parameters, and climate, *Global Biogeochem. Cycles* 14 (2000) 745–765.
- [49] R. Wanninkhof, W.R. McGillis, A cubic relationship between air–sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed, *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999) 1889–1892.
- [50] A.J. Watson, P.D. Nightingale, D.J. Cooper, Modeling atmosphere–ocean CO<sub>2</sub> transfer, *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B–Biol. Sci.* 348 (1995) 125–132.
- [51] A.M.E. Winguth, E. Archer, E. Maier-Reimer, U. Mikolajewicz, J.-C. Duplessy, Sensitivity of paleonutrient tracer distributions and deep-sea circulation to glacial boundary conditions, *Paleoceanography* 14 (1999) 304–323.
- [52] R. Wollast, Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean, in: K.H. Brink, A.R. Robinson (Eds.), *The Sea*, vol. 10, Wiley, New York, 1998, pp. 213–252.
- [53] C. Wunsch, Determining paleoceanographic circulations, with emphasis on the Last Glacial Maximum, *Quat. Sci. Rev.* 22 (2003) 371–385.
- [54] C. Wunsch, *The Ocean Circulation Inverse Problem*, Cambridge University Press, New York, 1996, 442 p.