



HAL
open science

Empreinte isotopique et histoire du volcanisme stratosphérique des 2600 dernières années, enregistrées à Dôme C, Antarctique

Elsa Gautier

► **To cite this version:**

Elsa Gautier. Empreinte isotopique et histoire du volcanisme stratosphérique des 2600 dernières années, enregistrées à Dôme C, Antarctique. Océan, Atmosphère. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT: . tel-01304700

HAL Id: tel-01304700

<https://hal.science/tel-01304700>

Submitted on 20 Apr 2016

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Elsa GAUTIER

Thèse dirigée par **Joël SAVARINO**

Thèse préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE)**
dans l'**École Doctorale Terre, Univers, Environnement**

Empreinte isotopique et histoire du volcanisme stratosphérique des 2600 dernières années, enregistrées à Dôme C, Antarctique

Thèse soutenue publiquement le **6 Novembre 2015**
devant le jury composé de :

M. Eric WOLFF

Professeur à l'Université de Cambridge (Rapporteur)

M. Slimane BEKKI

Directeur de recherche à l'Université Pierre et Marie Curie (Rapporteur)

M. Jérôme CHAPPELAZ

Directeur de recherche à l'Université de Grenoble (Examineur)

M. Mélanie BARONI

Chargé de recherche au CEREGE Aix en Provence (Examineur)

M. Shohei, HATTORI

Chargé de recherche au Tokyo Institute of Technology (Examineur)

M. Joël SAVARINO

Directeur de recherche à l'Université de Grenoble, rôle (Dir. de Thèse)

M. James FARQUHAR

Professeur à l'Université du Maryland (Co-Encadrant de thèse)



Résumé

La glace polaire est sans nul doute la meilleure archive dont nous disposons en terme de paléo volcanisme. Les reconstructions du volcanisme passé se basant sur l'analyse des carottes de glace sont nombreuses. Elles alimentent notamment les modèles de forçage climatique, dans le but d'estimer l'effet refroidissant du volcanisme, dû aux interactions entre aérosols d'acide sulfuriques d'origine volcanique, et le rayonnement solaire incident. Dans ce type de reconstruction, l'un des paramètres-clés pour déterminer l'impact potentiel d'une éruption, est l'identification de son signal sur les deux calottes polaires (signal bipolaire). Cette large répartition spatiale traduit en effet un temps de résidence significatif dans la stratosphère, et donc, un impact climatique important. Les carottes de glace offrent pourtant une alternative intéressante à cette méthode : l'analyse du soufre des sulfates volcaniques révèle la présence d'anomalies isotopiques ($\Delta^{33}\text{S} \neq 0$) dans les aérosols d'origine stratosphérique, permettant la discrimination entre éruptions de faible impact (troposphériques) et éruptions de fort impact (stratosphériques). L'étude de la signature isotopique atypique des aérosols stratosphériques permet en parallèle de contraindre les mécanismes photochimiques à l'origine de cette anomalie, qui ne sont que partiellement identifiés à ce jour. En 2010-2011, 5 carottes de névé de 100m de long ont été collectées à Dôme C, Antarctique, dans le but de reconstruire une histoire du volcanisme stratosphérique des 2500 dernières années, par la méthode isotopique. Le forage de 5 carottes identiques, à 1 m les unes des autres, nous a permis d'étudier différents aspects de la reconstruction.

Premièrement, nous avons pu évaluer la variabilité du dépôt de sulfate à l'échelle locale, et donc, la représentativité statistique d'une seule carotte vis à vis d'une reconstruction volcanique. L'analyse des concentrations de sulfate révèle qu'une importante variabilité locale, associée principalement au déplacement de la neige par le vent, pouvait entraîner un enregistrement non exhaustif des événements volcaniques (en moyenne 30% d'événements manquants, par carotte) et une variabilité conséquente du flux archivé (jusqu'à 60%).

En second lieu, le niveau de détail de nos analyses (résolution temporelle de chaque éruption) nous a permis de décrire plus précisément la signature des processus indépendants de la masse à l'œuvre dans la stratosphère. Les résultats obtenus ne permettent pas de clore le débat concernant le mécanisme photochimique à l'origine de l'anomalie, mais ils contraignent la signature stratosphérique de façon robuste, notamment en définissant les tendances isotopiques ($\Delta^{36}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$). Les implications de ces contraintes sur la chimie atmosphérique actuelle sont discutées à travers l'utilisation d'un modèle simple ; nous évaluons les paramètres requis, en particulier les proportions des différentes voies d'oxydation stratosphériques (dépendantes et indépendantes de la masse), pour reproduire nos résultats.

Enfin, l'analyse systématique de la composition isotopique ($\Delta^{33}\text{S}$) des événements volcaniques nous a permis d'établir un historique du volcanisme stratosphérique enregistré à Dôme C au cours des 2600 dernières années. Nos résultats confirment majoritairement l'origine tropicale (stratosphérique) des événements identifiés comme tels dans la littérature, et suggèrent le caractère stratosphérique (unipolaire) de quelques éruptions de haute latitude. Les résultats ne remettent pas en question la synchronisation des enregistrements bipolaires récemment établis, et valident l'utilisation de la méthode isotopique pour l'identification des éruptions stratosphériques dans un enregistrement glaciaire.

Abstract

Polar ice has proved to be a very valuable way to access Earth's volcanism history, and a large number of volcanic reconstructions are based on ice-core analysis. Reconstructions are fed into climate forcing models in order to estimate volcanic cooling effect, resulting from the interactions between volcanic sulfuric acid aerosols and incident solar radiations. In this type of reconstruction, determining the potential impact of an eruption is a key step. It usually relies on the identification of its signal in both polar caps (bipolar signal). This wide spatial distribution indeed reflects a significant residence time in the stratosphere, and thus a sizable impact on climate. However, ice cores offer an interesting alternative to this method: the analysis of volcanic sulfates reveals a mass independent fractionation of sulfur (S-MIF) in the aerosols formed in the stratosphere, allowing us to discriminate between low climatic impact (tropospheric) and high climatic impact eruptions (stratospheric). Studying the unusual isotopic signature of stratospheric aerosols simultaneously allows for constraining photochemical mechanisms responsible for this anomaly ($\Delta^{33}\text{S} \neq 0$), which are currently only partially identified. In 2010-2011, 5 100m-cores were drilled at Dome C, Antarctica in order to reconstruct a history of stratospheric volcanic over the past 2500 years, by the isotopic method. Drilling 5 replicate cores, 1 m apart, allowed us to study various aspects of the reconstruction.

Firstly, we were able to assess the sulfate deposition variability on a local scale, and therefore the statistical representativeness of a single core in a volcanic reconstruction. Sulfate concentration analysis of the 5 cores reveals that local scale variability, essentially attributed to snow drift and surface roughness at Dome C, can lead to a non-exhaustive record of volcanic events if a single core is used; on average 30% of the volcanic events are missing per core, and the uncertainty on the volcanic flux (up to 60%) is substantial.

Secondly, our detailed analysis (temporal resolution of each eruption) has allowed us to more accurately describe the stratospheric S-MIF signature. Implications on current atmospheric chemistry are evaluated through the set of trends obtained in our samples. We used a simple model implemented with fractionation factors available in the literature to account for the isotopic pattern observed on volcanic sulfate deposition. Through this tool, we evaluated the respective proportions of the different mechanisms assumed to take part in the oxidation process (mass dependent vs. mass independent processes, self-shielding vs. spectral isotopic effect) needed to reproduce natural data, in the current state of experimental knowledge.

Finally, the systematic analysis of the isotopic composition ($\Delta^{33}\text{S}$) in volcanic events has allowed us to establish a history of the stratospheric volcanism recorded in Dome C in the last 2600 years. Through the isotopic method, in most cases we confirmed the tropical origin of volcanic events as reported in the literature. Discrepancies hinted at high latitude stratospheric events, but the synchronization between North and South Pole records recently established is not questioned. The results also validate the use of the isotopic method to identify stratospheric eruptions in a glacial record.

Table des matières

CHAPITRE I: Introduction	1
I. 1 Du volcan à la glace, histoires d'archives.....	3
I. 1. 1 Le volcanisme plinien ; des éruptions qui ont marqué l'histoire	3
I. 1. 2 Nature des émissions atmosphériques lors d'une éruption ; composition géologique et identification du volcan	6
I. 1. 2. 1 Gaz soufrés émis.....	6
I. 1. 2. 2 Emissions de particules solides ; identification de la source volcanique d'un dépôt.....	6
I. 1. 3 Devenir des émissions volcaniques.....	7
I.1.3.1 Transformations géochimiques des émissions soufrées	8
I.1.3.2. Mécanismes de transport atmosphérique.....	9
I.1.3.3 Archivage glaciaire	11
I.2 Impact climatique du volcanisme.....	14
I.2.1 Volcanisme : contribution naturelle aux variations climatiques	14
I.2.2 Construction d'indices de forçage volcanique à partir d'enregistrements glaciaires	16
I.2.2.1 Détection des pics volcaniques	17
I.2.2.2 Datation des carottes de glace.....	17
I.2.2.3 Estimation de la puissance des évènements volcaniques	18
I.3 Anomalie isotopique du soufre : un marqueur stratosphérique	22
I.3.1 Isotopie : rappel général, appliqué à l'atome de soufre	22
I.3.1.1 Définitions générales	22
I.3.1.2 Quantification du fractionnement.....	24
I.3.1.3 Fractionnement dépendant de la masse	27
I.3.1.4 Fractionnement indépendant de la masse	30
I.3.2 Isotopes du soufre et mécanismes atmosphériques.....	33
I.3.2.1 Fractionnement isotopique dans l'atmosphère archéenne	33
I.3.2.2 Types de fractionnements associés aux mécanismes d'oxydation dans l'atmosphère actuelle	35
I.3.2.3 Origine stratosphérique du fractionnement indépendant de la masse	36
I.3.2.4 Impact d'une substitution isotopique sur le spectre d'absorption.....	39
I.4 Résumé du projet de thèse.....	43

<i>CHAPITRE II: Méthodes expérimentales</i>	55
II.1 Choix du site de forage.....	57
II.2 Tracé des profils de sulfate et détection des évènements volcaniques	58
II.3 Préparation des échantillons de sulfate LGGE - Grenoble	60
II.3.1 Échantillonnage en chambre froide.....	60
II.3.2 Purification et concentration des échantillons.....	61
II.4 Analyse isotopique du soufre University of Maryland - College Park - Etats-Unis	65
II.4.1 Réduction du sulfate et précipitation en Ag ₂ S.....	66
II.4.2 Fluoration du Ag ₂ S et purification du SF ₆	67
II.4.3 Analyse au spectromètre de masse	70
II.4.3.1 Principe de mesure	70
II.4.3.2 Particularités associées à la mesure d'échantillons peu concentrés.....	71
II.4.3.3 Incertitudes expérimentales ; reproductibilité de la méthode.....	72
II.4.4 Méthodes d'analyses alternatives à l'utilisation du GS-IRMS.....	73
 <i>CHAPITRE III: Représentativité d'un enregistrement glaciaire à Dôme C</i>	 77
Variability of the sulfate signal in ice-core records, based on five replicate cores	81
 <i>CHAPITRE IV: Signature isotopique du sulfate stratosphérique</i>	 103
Isotopic signal description in volcanic sulfate; the stratospheric imprint.....	107
 <i>CHAPITRE V: Reconstruction du volcanisme stratosphérique des 2600 dernières années</i>	 135
Stratospheric volcanism over the last 2600 years evidenced by the sulfate isotopic composition	139
Annexe A : Supplementary Online Materials (SOM-1).....	167
Annexe B : Supplementary Online Materials (SOM-2).....	178

CHAPITRE I : Introduction

Les grandes éruptions volcaniques ont nourri l'histoire et l'imaginaire humain au cours des siècles. Certaines d'entre elles ont déclenché d'abrupts tournants évolutifs et semblent corrélées à des épisodes d'extinction majeurs (Wignall, 2005) ou associées à la chute de civilisations. Cependant, les événements d'une telle ampleur sont exceptionnels à l'échelle de l'holocène. Le nombre d'éruptions qui, sans être cataclysmiques, ont eu un fort impact climatique, humain et sociétal, est en revanche plus significatif et justifie l'intérêt scientifique qu'on leur porte (Rampino and Self, 1982). Quelle que soit la finalité de l'étude du volcanisme, la reconstruction de son histoire peut associer archives humaines et données paléo-géologiques. L'impact climatique du volcanisme est lié à l'interaction entre émissions volcaniques et rayonnement solaire : les éruptions injectent dans l'atmosphère une importante quantité d'eau et de dioxyde de carbone (CO_2), mais également de gaz soufrés (SO_2 , H_2S), qui sont oxydés en aérosols d'acide sulfurique (H_2SO_4). Ces aérosols interagissent avec le rayonnement solaire incident, diminuent l'énergie transmise à la surface et provoquent ainsi une chute momentanée des températures (Robock, 2000b). Leur temps de séjour dans l'atmosphère est fonction de la latitude de l'éruption, des conditions météorologiques du moment, et surtout, de la force de l'éruption. En effet, tandis qu'une éruption puissante peut atteindre la stratosphère, où les aérosols volcaniques séjourneront plusieurs années et modifieront, pendant cette période, le bilan radiatif terrestre, les éruptions de moindre puissance, dites troposphériques, n'auront qu'un impact local et de courte durée.

Les éruptions volcaniques laissent derrière elles des traces de leur passage, qui nous permettent d'en reconstruire l'histoire. Les variations de températures brutales et les refroidissements estivaux qu'elles provoquent sont enregistrés dans les cernes des arbres (Baillie and McAneney, 2014; D'Arrigo et al., 2013). Les composés émis sont quant à eux transportés par le biais des courants atmosphériques, avant d'être redéposés et conservés si le milieu le permet. La glace polaire est sans nul doute la meilleure archive dont on dispose en terme de paléo volcanisme. L'analyse des carottes de glace révèle que d'importants pics de concentration de sulfate (SO_4^{2-}) sont associés à ces dépôts volcaniques (Delmas et al., 1985; Hammer et al., 1981). Le sulfate est le principal marqueur des éruptions volcaniques,

et l'analyse chimique de ces carottes de glace permet de retracer les éruptions volcaniques passées. Cependant, si l'on s'intéresse à l'impact climatique du volcanisme, il est nécessaire de distinguer les éruptions stratosphériques, à fort impact climatique, des éruptions troposphériques. Pour accéder à cette information, la simple observation d'un profil de concentration est insuffisante. L'analyse isotopique du soufre volcanique permet en revanche de pallier cette lacune, et constitue actuellement le seul moyen d'identifier formellement les éruptions d'origine stratosphérique.

Il a été établi que les sulfates formés dans la stratosphère présentent une anomalie isotopique, portée par le soufre, absente dans le cas de dépôts troposphériques (Baroni et al., 2007; Bindeman and Farquhar, 2007; Mather et al., 2006; Savarino et al., 2003a). De ce constat dérive l'idée fondatrice de cette thèse : reconstituer une histoire du volcanisme terrestre, en y associant une discrimination des événements stratosphériques. Ce travail s'inscrit dans le cadre plus large du projet VolSol, démarré en 2009, qui se proposait de contraindre l'estimation des forçages naturels : ceux dus au soleil et au volcanisme. L'inventaire stratosphérique proposé ici constitue le but premier de mon travail de thèse. L'exhaustivité d'un tel inventaire peut sembler discutable, puisqu'au même titre que les enregistrements glaciaires sur lesquels il se base, il est soumis à des facteurs de grande échelle (conditions météorologiques au moment de l'éruption, latitude, taux d'accumulation au lieu de forage) et à des phénomènes de petite échelle (effets post dépôts : déplacement de neige par le vent et perte, ou mélange, d'années d'accumulation). C'est donc plus exactement un inventaire des éruptions stratosphériques enregistrées dans des carottes de glace de Dôme C, Antarctique, au cours des 2500 dernières années, que cette thèse propose. Les travaux réalisés permettent de contraindre le nombre d'éruptions significatives sur le plan climatique au cours de cette période, et de valider, ou non, les hypothèses basées sur la bipolarité d'un enregistrement, utilisées par les modèles de forçage. Les analyses réalisées dans cet objectif ont par ailleurs permis d'approfondir notre connaissance des mécanismes de chimie stratosphérique à l'origine de l'anomalie isotopique du soufre. Les processus isotopiques mis en évidence, ainsi que l'information volcanique et climatique qu'ils nous délivrent, seront donc les deux aspects développés dans cette dissertation.

Au préalable, les bases nécessaires à la compréhension du travail de thèse seront l'objet du présent chapitre, où seront expliqués:

- Les grandes étapes de l'archivage volcanique dans les carottes de glace Antarctique,
- L'impact climatique du volcanisme,
- L'utilisation de l'outil isotopique comme marqueur des éruptions stratosphériques.

I. 1 Du volcan à la glace, histoires d'archives

I. 1. 1 Le volcanisme plinien ; des éruptions qui ont marqué l'histoire

Les grandes éruptions volcaniques sont, dans l'histoire terrestre, synonymes de drames, cataclysmes, effondrements de civilisation, voir même, extinctions massives. La disparition des dinosaures non aviens à la fin du crétacé est par exemple attribuée aux éruptions massives de la province du Deccan, en Inde (Schoene et al., 2015). Leur puissance dévastatrice a alimenté mythes, contes et légendes au cours des siècles. Aujourd'hui, les récits et écrits sont à considérer avec prudence, mais ils sont nos principaux indices des effets potentiels d'une éruption majeure (De Boer and Sanders, 2002). On peut quantifier la puissance d'une éruption à l'aide de l'indice VEI (Volcanic Eruption Index), qui prend des valeurs de 1 à 8, et tient compte du volume d'éjecta, de la hauteur d'injection et de la durée de l'éruption. Les éruptions dont le VEI est supérieur à 5 sont qualifiées de "Pliniennes". On peut citer un certain nombre d'éruptions connues dans cette catégorie : Vésuve, Taupo, Krakatoa, Tambora,... La plus récente, celle du Pinatubo en 1991, a permis d'approfondir considérablement notre connaissance de ce type d'éruptions. Cependant, elle figure parmi les plus petites des éruptions pliniennes, et sa puissance semble être 2 à 3 fois moins importante que celle du Tambora (1815). L'éruption du **Toba**, environ 74 000 ans en arrière, est sans doute l'éruption la plus cataclysmique portée à notre connaissance, avec un VEI estimé à 8. Les isotopes de l'oxygène de l'eau indiquent qu'elle est survenue au cours d'un passage d'une période chaude à froide (Zielinski, 1996) dans un moment où la population souffrait déjà de ce refroidissement global. L'éruption, au nord de l'île de Sumatra en Indonésie, aurait accentué ce stress en provoquant plusieurs années d'hivers volcaniques, et aurait possiblement eu un impact sur l'évolution humaine, en entraînant une drastique diminution du peuplement terrestre (de 70 000 à 10 000 hommes). Si éruption et effondrement de la population sont effectivement liés, ceci indique que d'autres éruptions ont pu avoir, auparavant, des effets similaires et décisifs sur l'installation de la vie sur terre, en provoquant, par exemple, des épisodes d'extinction majeurs. D'autres études ont même proposé cette éruption comme déclencheur de l'ère glaciaire (Rampino and Self, 1992) mais les différentes simulations menées écartent ce lien de cause à effet (Robock et al., 2009). Parmi les éruptions d'origine connue plus récentes, et potentiellement enregistrées dans les carottes de glace étudiées au cours de cette thèse, on recense les éruptions (datées à l'année de l'éruption) du Vésuve (Italie, 79), du Taupo (Nouvelle-Zélande, 231), du Samalas

(Indonésie, 1258), du Kuwae (Vanuatu, 1458), du Huaynaputina (Pérou, 1601), du Laki (Islande, 1783), du Tambora (Indonésie, 1815), du Krakatoa (Indonésie, 1883), et du Pinatubo (Philippines, 1991), documentées de façon plus détaillée dans le livre de De Boer et Sanders (2002) .

L'éruption du **Vésuve** en 79 fut responsable de la destruction de 8 villes, dont Pompéi, enfouie sous 2 mètres de cendres dans les heures suivant l'éruption, et Herculaneum, détruite par les coulées pyroclastiques. Paradoxalement, les ruines de ces deux villes furent anormalement bien conservées par cette couverture de matériaux volcaniques et constituent actuellement des sites archéologiques de grande valeur. Le haut de la colonne a atteint la stratosphère et son VEI est de 6. Ce volcan n'est cependant pas remarquable dans les enregistrements volcaniques de Dôme C ; on peut supposer qu'à cette latitude moyenne de l'hémisphère nord, malgré le caractère stratosphérique de l'éruption, les émissions n'ont pas été distribuées dans l'hémisphère sud.

L'éruption du **Taupo**, parfois considérée comme la plus violente des 2000 dernières années, avec une hauteur d'injection de 50 km d'altitude (Wilson, 1993) et un VEI estimé à 7, n'est pas caractérisée par un dépôt de sulfate spectaculaire dans les carottes Antarctiques. Elle n'a que très récemment été attribuée à un pic de sulfate (Sigl et al., 2013). Sa datation, ré-estimée de 180 à 231 par radio chronologie (Hogg et al., 2012), est confirmée dans les travaux de Sigl et al. (2013). La faible représentation dans les enregistrements glaciaires d'une éruption de cette ampleur pose question, surtout compte tenu de sa proximité avec le continent Antarctique. L'hypothèse d'un flux de sulfate modéré, émis pendant une longue durée, pourrait expliquer ce pic étonnamment petit au regard de la puissance estimée, à moins que les phénomènes post dépôts n'aient partiellement effacé sa présence.

L'éruption du **Samalas** (VEI 7), a été le sujet de nombreux travaux ces dernières décennies (Oppenheimer, 2003; Palais and Zielinski, 1992). Précédemment connue sous l'appellation UE 1259, l'attribution du pic au Samalas (Lavigne et al., 2013) semble confirmée par de récents travaux (JR. Petit, communication personnelle). Dans les carottes de glace, le dépôt de sulfate est remarquable ; c'est le plus important des 2500 dernières années (période étudiée dans le cadre de cette thèse). L'éruption, datant de 1257 (1 ou 2 ans avant le pic de sulfate, environ) est par ailleurs la première éruption d'une série de 4, toutes comprises entre 1257 et 1290. Cette période d'intense activité volcanique apparaît comme une origine ou facteur déclencheur possible du petit âge de glace (Miller et al., 2012), période climatique froide qui commence au début du XIV^{ème} siècle et prend fin au XIX^{ème} siècle.

L'éruption du **Kuwa**e (VEI 6) est considérée comme la deuxième plus importante éruption des 2000 dernières années. Sa datation antérieure (1452) a été révisée par Sigl et al. (2013) et estimée à 1458. L'éruption du **Huaynaputina** (1601) est évaluée à un VEI de 6, et semble avoir été suivie par les plus froids étés des 500 dernières années. Les dépôts de l'éruption du **Laki (1783, VEI 4)** sont très significatifs dans les carottes de glace de l'hémisphère nord, et invisibles dans l'hémisphère sud. L'injection aurait atteint la basse stratosphère, mais tout comme le Vésuve, la haute latitude de l'éruption peut expliquer le signal unipolaire de l'éruption.

Les éruptions les plus récentes sont les mieux alimentées en récits humains. On sait par exemple que l'éruption du **Tambora (1815, VEI 7)** fut suivie par une année dite « l'année sans été » en Amérique du nord. Les effets sur les récoltes furent particulièrement désastreux dans le nord est, en raison du gel et des tempêtes de neige, et ils auraient accéléré la migration humaine vers l'ouest des Etats Unis (De Boer and Sanders, 2002; Oppenheimer, 2003). Les conséquences sur une Europe émergeant tout juste des guerres Napoléoniennes sont notables également, et les famines dues au refroidissement et aux modifications des précipitations, tantôt accentuées, tantôt raréfiées, furent meurtrières. En Indonésie, entre effets à courts et longs termes, le bilan humain sur les îles environnantes s'élève à environ 70 000 morts. L'émission de gaz aurait atteint 43 km d'altitude (Vidal et al., 2015). Par le fait de son origine tropicale, le nuage d'aérosols stratosphériques a couvert l'ensemble du globe, d'où cet impact généralisé sur le climat.

Situé sur une île indonésienne inhabitée, entre les îles de Java et Sumatra, le **Krakatoa** causa la mort de près de 40 000 personnes en 1883, dont 90% furent victimes des effets indirects de l'éruption (tsunamis) (**VEI 6**). Cette éruption marque un réel tournant dans la compréhension des sciences de la terre, tant sur les mécanismes volcaniques que sur les courants atmosphériques (en prouvant notamment l'existence de forts vents dans les hautes couches de la stratosphère). Les suivis sismologiques, biologiques (retour de la vie sur des terres dévastées), océanographiques (dynamique des tsunamis) et atmosphériques (déplacement des masses d'air et impact d'une éruption sur les densités optiques) se sont beaucoup développés suite à cet événement.

La récente éruption du **Pinatubo** (1991) (VEI 5) a permis de lier les différents paramètres que sont le volume de gaz émis, la densité optique des aérosols formés, les dépôts de sulfate glaciaires, le forçage radiatif et la variation des températures. Elle a permis également de suivre l'évolution spatio-temporelle du panache volcanique grâce aux observations satellitaires. A partir de ces informations ont été établies des relations empiriques entre les

différents paramètres de l'éruption, sur lesquelles les climatologues s'appuient aujourd'hui pour la construction d'index de forçage.

I. 1. 2 Nature des émissions atmosphériques lors d'une éruption ; composition géologique et identification du volcan

I. 1. 2. 1 Gaz soufrés émis

Une éruption volcanique s'accompagne d'une émission massive de gaz dans l'atmosphère, majoritairement de la vapeur d'eau (au minimum 50% du volume injecté), mais également d'importantes quantités de dioxyde de carbone (CO_2 , jusqu'à 50% du volume total), de dioxyde de soufre (SO_2 , 1 à 25% du volume total) et de sulfure d'hydrogène (H_2S , 1 à 10% du volume total), qui sera oxydé en SO_2 en l'espace de quelques jours (Seinfeld and Pandis, 1998). Bien que gaz majoritaire après la vapeur d'eau, la quantité de CO_2 n'entraîne pas de perturbation notable de la composition atmosphérique, car elle reste négligeable par rapport à la quantité de CO_2 déjà présente dans l'atmosphère (Granier et al., 2004). En revanche, l'apport en gaz soufrés constitue une modification non négligeable de la composition atmosphérique. Le SO_2 , en présence d'eau, évolue rapidement en aérosols d'acide sulfurique qui modifient le bilan radiatif terrestre : par absorption, diffusion et réflexion de la lumière solaire incidente, ils diminuent l'énergie transmise à la surface terrestre, et entraînent donc une baisse des températures au sol.

I. 1. 2. 2 Emissions de particules solides ; identification de la source volcanique d'un dépôt

Une quantité importante de particules solides est également générée par une éruption. Les cendres et les verres volcaniques ont une plus faible durée de vie que les gaz ; ils sédimentent et sont lessivés rapidement. On peut cependant retrouver des verres volcaniques issus de volcans tropicaux dans les carottes de glace antarctique, dans de très faibles quantités (Palais and Zielinski, 1992). Ceci peut permettre d'attribuer un pic volcanique enregistré dans les glaces à sa source, à l'aide d'analogies géochimiques (Lavigne et al., 2013).

I. 1. 3 Devenir des émissions volcaniques

Le soufre volcanique n'est pas l'unique source de soufre atmosphérique ; à la suite d'une éruption, il s'ajoute à un réservoir de bruit de fond. On peut distinguer les sources suivantes:

- Les sources terrigènes naturelles : émissions volcaniques de SO₂ et H₂S
- Les sources biologiques terrestres
- Les sources océaniques :
 - *Le sulfate biogénique* issu de l'oxydation du DMS (sulfure de diméthyle), produit par la réduction phytoplanctonique du sulfate marin
 - *Le sulfate marin*, sous forme d'aérosols de sel de mer (Na₂SO₄)
- Les sources anthropiques : émissions de SO₂ associées aux combustions fossiles. Les émissions de soufre anthropiques ont nettement diminué en Europe et en Amérique du nord au cours des dernières décennies, en revanche les émissions en Asie ne diminueront certainement pas avant 2020 (IPCC, 2007) et la source anthropique reste la source majeure de sulfate non marin (Chin and Jacob, 1996; Seinfeld and Pandis, 1998).

Quelles que soient la source et la forme d'émission du soufre, celui-ci finit par se stabiliser sous forme de sulfate, via les processus d'oxydation atmosphériques.

I.1.3.1 Transformations géochimiques des émissions soufrées

Dans la troposphère

Le soufre atmosphérique se présente essentiellement sous forme d'aérosols (Na_2SO_4 , H_2SO_4), ou de gaz à différents degrés d'oxydation (SO_2 , CS_2 , OCS , H_2S , DMS). Dans l'atmosphère oxydante actuelle, les molécules réduites telles que H_2S sont rapidement oxydées en SO_2 . Lui-même est à son tour oxydé par l'un des 3 principaux oxydants troposphériques : OH en phase gaz, O_3 et H_2O_2 en phase hétérogène (réaction avec SO_2 dissout dans une gouttelette d'eau). Ainsi, l'ensemble des espèces soufrées sont in fine oxydées en molécules d'acide sulfurique, H_2SO_4 , où le soufre atteint son degré maximum d'oxydation (+6), et donc, son maximum de stabilité. C'est généralement sous cette forme que le soufre sera redéposé au sol, par voie de dépôt sec (sédimentation) ou humide (associé aux précipitations) (Seinfeld and Pandis, 1998).

Dans la stratosphère

Dans la stratosphère, le soufre d'origine non volcanique est en majeure partie attribué au sulfure de carbonyle, ou OCS (Crutzen, 1976). Ce gaz très stable (associé aux feux de biomasse et aux émissions marines) est le seul gaz soufré à ne pas être rapidement oxydé en H_2SO_4 dans la troposphère. Son temps de vie important (plusieurs années) lui permet de passer partiellement dans la stratosphère, où il se décompose en monoxyde de carbone (CO) et en soufre élémentaire par photolyse dans l'UV. Le soufre radicalaire produit est alors oxydé en H_2SO_4 , source principale de la couche de Junge (couche d'aérosols stratosphériques située entre 15 et 25 km d'altitude) en l'absence de perturbation volcanique (Junge et al., 1961). Le sulfure de carbonyle n'est cependant pas l'unique source de sulfate stratosphérique ; une étude récente des aérosols stratosphériques (SPARC, 2006) fait état d'un apport significatif de SO_2 troposphérique, dans la basse stratosphère.

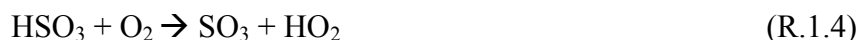
Dans la stratosphère, la réaction dominante d'oxydation du SO_2 est l'oxydation par le radical OH , formé (majoritairement dans la stratosphère), par photolyse de l'ozone :



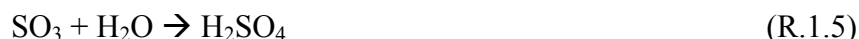
L'oxydation de SO_2 par les radicaux OH conduit à la formation d'un radical HSO_3 , de courte durée de vie :



Le radical formé est alors oxydé par O₂ :



En présence d'eau se forme enfin l'acide sulfurique :



Il faut environ 35 jours pour que le SO₂ soit oxydé en H₂SO₄ (Bluth et al., 1992; Mckeen et al., 1984). H₂SO₄ condense ensuite avec des particules d'eau (en moyenne 2 par molécule d'acide sulfurique) pour former les aérosols d'acide sulfurique. La transformation d'une molécule de SO₂ en aérosol d'acide sulfurique consomme donc, au total, 3 molécules d'eau. Comme évoqué par Bekki (1995), l'injection d'une grande quantité de sulfate peut donc conduire à un assèchement stratosphérique. En l'absence d'eau, la production de radicaux OH est également impossible. Il est donc envisageable que dans le cas d'éruptions massives (type Tambora, au minimum), le temps d'oxydation du SO₂ en H₂SO₄ s'allonge en raison de la raréfaction de l'espèce oxydante.

I.1.3.2. Mécanismes de transport atmosphérique

Les mouvements de masses d'air atmosphériques sont très variables suivant la zone et la période ou saison étudiée. De façon générale, une couche instable favorise le mélange (cas de la troposphère) tandis qu'une couche stable entraîne la stratification du milieu (cas de la stratosphère). Les informations qui suivent sont issues du livre « Physique et chimie de l'atmosphère » (Delmas et al., 2005).

Echanges horizontaux inter hémisphériques

L'ITCZ (Zone de convergence inter tropicale) est la principale barrière entre les deux hémisphères, au sein de la troposphère. Sa position subit des variations saisonnières : elle se situe au nord de l'équateur en juillet, au sud de l'équateur en janvier. Cette zone, qui ceinture le globe dans le sens latitudinal, limite les échanges inter hémisphériques horizontaux. Ainsi, tandis qu'il faut 1 mois ou 2 pour qu'une molécule émise proche de

l'équateur atteint le pôle, il lui faut 1 an en moyenne pour passer dans l'hémisphère opposé (Fig. I.1).

Echanges verticaux entre troposphère et stratosphère

La tropopause, frontière entre stratosphère et troposphère, constitue une barrière difficile à franchir, et les échanges sont limités entre ces deux couches atmosphériques. Nous venons de voir que l'ITCZ limite les échanges horizontaux inter-hémisphériques. En revanche, elle est le siège de courants ascendants (cellules de Hadley) favorisant l'entrée de masses d'air troposphériques dans la stratosphère. En dehors de ce point d'entrée, les échanges vers la stratosphère sont très lents (de l'ordre de la dizaine d'année). Vers la troposphère, ils sont de l'ordre de 2 ans (Fig.1.1). Les échanges sont essentiellement attribués aux mécanismes suivants :

- La variation saisonnière de l'altitude de la tropopause ; un abaissement de la tropopause provoquera une incorporation d'air troposphérique dans la stratosphère, et inversement.
- Les mouvements associés aux cellules de Hadley
- Les échanges turbulents de grande et petite échelle

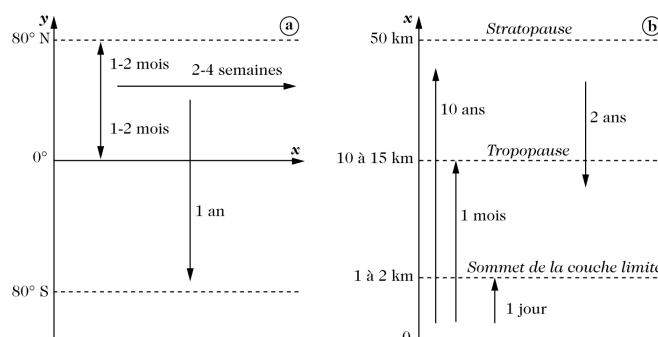


Figure 1.1 - Temps de transport horizontaux (a) et verticaux (b) moyens des composés dans l'atmosphère. Source : Delmas et al. (2005).

Dans la troposphère

L'instabilité de la troposphère est due à la diminution de la température avec l'altitude. Aux moyennes latitudes, les courants ouest-est dominant. Les westerlies atteignent leur maximum autour de 30° de latitude. Plus proche de l'équateur, les easterlies sont dominants. Ces vents zonaux permettent à une molécule, sur une latitude donnée, de

ceinturer le globe en quelques semaines. Le transport méridien est environ 10 fois plus lent, et il faut compter 1 à 2 mois de transport des moyennes latitudes vers les pôles ou l'équateur. Les transports horizontaux inter-hémisphériques sont également limités par la présence de l'ITCZ.

Dans la stratosphère

Si les échanges verticaux, au sein de la stratosphère, sont relativement faibles à cause de la stratification, les mouvements horizontaux sont rapides.

Dans le sens longitudinal on observe au dessus de 20 km d'altitude au niveau équatorial une forte oscillation des vents d'Est – d'Ouest (vents stratosphériques). Le sens du vent change environ tous les ans. Ce phénomène est appelé Oscillation Quasi Biennale (QBO).

Dans le sens latitudinal, la circulation de Brewer-Dobson déplace les masses d'air de l'équateur vers les pôles, dans l'hémisphère d'hiver. Ces masses d'air ne sont pas nécessairement transportées jusqu'au pôle par la voie stratosphérique, et sont partiellement restituées à la troposphère au niveau des latitudes médianes. Les masses d'air stratosphériques atteignant les pôles descendent dans la troposphère par l'intermédiaire du vortex polaire. Il est important de noter que la circulation de Brewer Dobson est active dans l'hémisphère d'hiver uniquement, et qu'elle est davantage marquée dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud.

Vers l'Antarctique

Compte tenu des temps de transport significatifs entre les deux hémisphères, les panaches volcaniques sont préférentiellement déposés dans leur hémisphère d'origine. On considère généralement que dans la zone tropicale, l'ITCZ favorise la répartition du panache dans les deux hémisphères. En revanche, un nuage volcanique émis à moyenne ou haute latitude, bien qu'atteignant la stratosphère, ne sera pas nécessairement déposé dans le pôle de l'hémisphère opposé. Ainsi, les éruptions volcaniques enregistrées en Antarctique sont majoritairement des éruptions stratosphériques, équatoriales ou de plus hautes latitudes dans l'hémisphère sud.

I.1.3.3 Archivage glaciaire

Dépôt

Il existe deux types de dépôt. Le dépôt sec est le résultat de la sédimentation des molécules (sous forme gazeuse ou solide) dans l'atmosphère ; elles tombent au sol sous l'effet de leur propre poids ou, plus couramment, par le biais d'une turbulence. Les particules stratosphériques peuvent ainsi descendre grâce au vortex polaire, et être déposées à la surface. Le dépôt humide résulte de l'incorporation du composé au sein d'un hydrométéore, par absorption, adsorption ou condensation. Le composé sera donc redéposé au sol à l'occasion d'une précipitation, neige, ou pluie.

A Dôme C, le taux d'accumulation est très faible et les apports de sulfate sont dominés par le dépôt sec (Legrand and Delmas, 1987). Si l'on s'intéresse aux flux volcaniques déposés par les grandes éruptions sur le continent Antarctique, observations et simulations (Fig. 1.2) indiquent que les flux volcaniques ($\text{kg}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}/\text{km}^2$) les plus importants se situent à proximité des côtes, et non au niveau du vortex polaire comme l'on pourrait s'y attendre dans le cas d'un dépôt sec majoritaire (Sigl et al., 2014). Ceci confirme qu'une part significative des dépôts volcaniques est associée aux dépressions troposphériques.

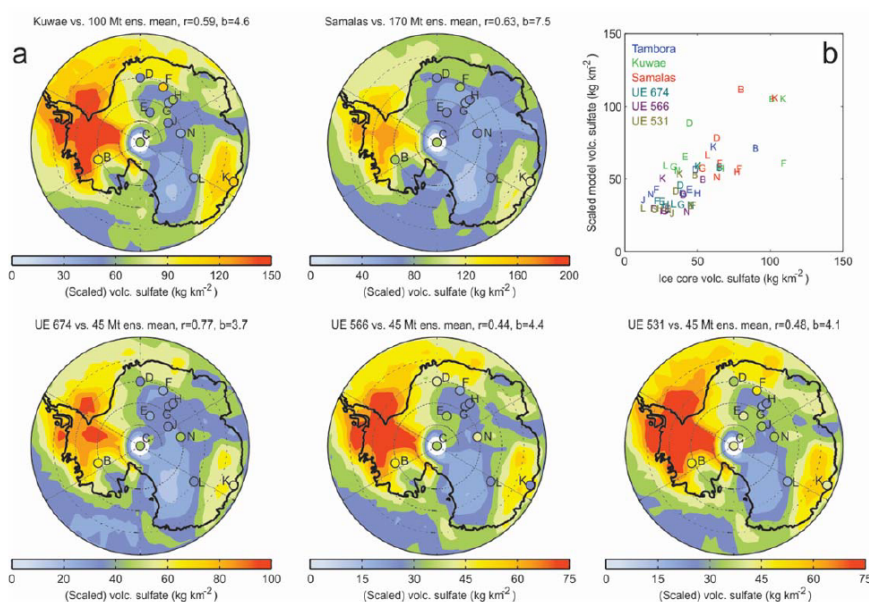


Figure 1.2. - Comparaison entre dépôts de sulfate observés (points labellisés d'une lettre) et flux de dépôts simulés par le modèle MAECHAM5-HAM pour 5 éruptions majeures des 2000 dernières années. Les dépôts les plus importants, au vu des simulations et des observations, se font sur les zones côtières, l'ouest étant particulièrement favorisé. Au centre du continent, et surtout sur le plateau Antarctique, les dépôts sont plus modérés. Source : Sigl et al. (2014).

Le temps de résidence du sulfate dans la stratosphère est de quelques années (durée typique de 1 à 2 ans). Le temps moyen de transport de la stratosphère vers la troposphère étant de 2 ans, on peut s'attendre à ce que les dépôts volcaniques durent, au minimum, 2 ans après l'éruption. Ils semblent en réalité s'étendre sur une période plus longue (Budner and Cole-dai, 2003), de l'ordre de la dizaine d'année pour une éruption significative, telle que celle du Pinatubo.

Effets post dépôt :

Une fois le composé déposé dans la neige, il est rarement archivé en l'état dans la glace. Chimiquement, les composés les moins stables sont susceptibles d'évoluer. L'ion nitrate (NO_3^-) sera par exemple photolysé en période estivale, ce qui modifiera notablement sa concentration, surtout dans des sites de faible accumulation tels que Dôme C (Erbland et al., 2013; Frey et al., 2009; Rothlisberger et al., 2002). D'autres composés seront sujet à l'évaporation, HNO_3 par exemple (Rothlisberger et al., 2002).

Le sulfate est chimiquement stable, et peu volatile, ce qui facilite l'interprétation de son signal. D'autres modifications sont cependant à considérer. La plus évidente est attribuée au déplacement de la neige par le vent, qui conduit à la formation des sastrugis (ondulations de surface) à Dôme C. Le déplacement et re-mélange des couches de neige qui en résulte concerne les 30 premiers cm de neige environ, autrement dit 3 ans d'accumulation à Dôme C (Libois et al., 2014). Cette variabilité à l'échelle du mètre est significative et aléatoire, elle concerne l'ensemble des composés archivés.

Contribution du bruit de fond

Le bruit de fond est entièrement lié au lieu d'échantillonnage. Les aérosols marins ont par exemple une importante contribution dans le sulfate total lorsqu'on étudie un signal côtier, mais leur contribution est mineure dans un site tel que Dôme C, situé à environ 1000 km des côtes. En effet, le sulfate associé au sel de mer est intégré à des aérosols de taille importante, qui sédimentent rapidement et touchent faiblement les sites continentaux. Ainsi, on considère que le bruit de fond de sulfate, à Dôme C, est principalement d'origine biogénique ; il est issu de l'oxydation du DMS (sulfure de diméthyle), de production phytoplanctonique, dans l'atmosphère (Preunkert et al., 2008; Saltzman, 1995).

La variabilité du bruit de fond dans la glace de Dôme C est donc en partie due à la variabilité des concentrations de DMS dans l'atmosphère. Elles sont liées, principalement, à l'importance de la production phytoplanctonique, elle-même étant liée à l'état de surface de la mer et à la lumière (Patris et al., 2000). En été, la production est maximum : la banquise, en fondant, libère des nutriments nécessaires à la croissance phytoplanctonique. Le sulfate biogénique, issu de l'oxydation du DMS, a une présence permanente à Dôme C, atteignant des minimums de concentration atmosphérique en juillet (0.02 nmol/m^3) et maximum en janvier (0.6 nmol/m^3) (Preunkert et al., 2008). Au delà de la variabilité des émissions, la variabilité du bruit de fond est également associée aux apports atmosphériques irréguliers.

A Dôme C, le bruit de fond se situe autour de 85 ppb (+/- 30 ppb) (voir chapitre IV). Dans le cadre de notre étude isotopique, le bruit de fond sera à prendre en considération car il affecte la composition isotopique du signal volcanique, par le mélange de deux sources de signatures différentes.

I.2 Impact climatique du volcanisme

I.2.1 Volcanisme : contribution naturelle aux variations climatiques

Le forçage radiatif, tel que défini par le GIEC dans son cinquième rapport (2013), représente le changement net dans l'équilibre énergétique terrestre suite à une perturbation, et s'exprime généralement en W/m^2 . Sa quantification permet d'évaluer l'importance des différents contributeurs aux changements climatiques, qui peuvent être d'origine anthropique ou naturelle. La valeur du forçage radiatif RF est liée à la réponse en température de la surface terrestre par la relation $\Delta T = \lambda \text{ RF}$, où λ est un paramètre de sensibilité climatique.

Les deux principaux forçages naturels aux changements climatiques sont le soleil et l'activité volcanique. Tandis que le forçage attribué au soleil varie sur des échelles de temps s'étendant du siècle au millénaire, le forçage lié au volcanisme a un caractère imprévisible et épisodique, qui rend son estimation délicate. L'impact climatique d'une éruption majeure n'en est pas moins significatif. Les principaux responsables de cet impact sont les aérosols d'acide sulfurique, issus de l'oxydation des gaz soufrés émis lors de l'éruption. C'est tout particulièrement dans la stratosphère que l'impact des aérosols sera grand, car leur durée de vie (entre 1 et 3 semaines dans la troposphère) s'allonge

considérablement (de 1 à 3 ans en moyenne, plus de 10 ans pour les éruptions importantes) (Budner and Cole-dai, 2003; Robock, 2000a). Les aérosols, solides ou liquides, ont des tailles s'échelonnant du nanomètre à la dizaine de micromètres. Qu'ils soient des aérosols primaires (émis en l'état dans la stratosphère) ou secondaires (produits de réactions chimiques), ils voient leur taille et leur composition évoluer dans le temps et interagissent avec le climat de différentes manières.

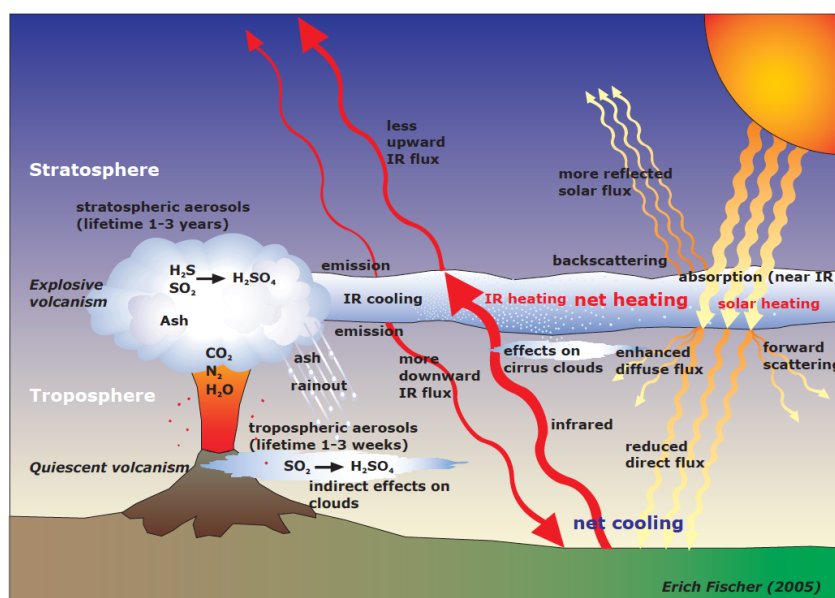


Figure 1.3 - Effets climatiques d'une éruption volcanique. Source : Fischer (2006), adaptée de Robock (2000)

Selon la nature de l'aérosol, ses propriétés optiques favorisent soit une réflexion, soit une absorption de la lumière incidente (et donc un réchauffement atmosphérique local), mais dans tous les cas, une diminution de la lumière transmise à la surface terrestre, provoquant un refroidissement de celle-ci (Fig. 1.3). A cet égard, les aérosols stratosphériques entraînent une hausse des températures stratosphériques, et une baisse des températures de la troposphère et de la surface terrestre (Robock, 2000b; Zielinski, 2000). La destruction de l'ozone associée à la présence d'halogènes (également émis lors d'éruptions volcaniques), a un effet contraire et augmente l'énergie transmise vers la surface, mais l'effet refroidissant de la couche d'aérosols reste dominant. Cette interaction aérosols-radiation est également appelée "effet direct des aérosols".

Trois autres mécanismes décrits par le GIEC (Forster et al., 2007) sont à prendre en considération pour évaluer le forçage lié au volcanisme :

- Des réchauffements atmosphériques locaux, au voisinage de la latitude de l'éruption, peuvent induire des gradients de température atmosphérique et ainsi, perturber les circulations de masses d'air. Dans le cas d'une éruption tropicale, le réchauffement stratosphérique est concentré au niveau de l'équateur, ce qui modifie le gradient de température pôle – équateur. On aura, dans ce cas, une accentuation du vortex polaire et un réchauffement hivernal dans l'hémisphère nord. En été, et aux basses latitudes, c'est cependant l'effet refroidissant des éruptions qui domine.
- Un lien entre événements ENSO et éruptions volcaniques a été avancé mais reste un sujet controversé. Certaines études suggèrent qu'un événement El Nino pourrait avoir une probabilité de survenir supérieure à la suite d'une éruption volcanique (Emile-Geay et al., 2007), par une réponse du Pacifique qui jouerait donc un rôle thermostat. Ce type d'effet secondaire serait à prendre en considération s'il était confirmé, ce qui n'est pas encore le cas.
- Une baisse de l'ozone stratosphérique (Solomon, 1999) : La présence d'aérosols favorise les réactions en phase hétérogène de composés halogénés, qui, une fois décomposés, détruisent l'ozone.

I.2.2 Construction d'indices de forçage volcanique à partir d'enregistrements glaciaires

Les reconstructions volcaniques se sont multipliées au cours de 15 dernières années, depuis la prise de conscience de leur potentiel impact climatique. La méthode adoptée pour établir ces reconstructions, de l'enregistrement glaciaire à l'estimation du forçage dû aux aérosols stratosphériques, varie peu d'une étude à l'autre (Crowley and Unterman, 2012, 2013; Gao et al., 2007, 2008; Sigl et al., 2013, 2015; Zielinski, 1995). En revanche, les reconstructions portent sur un plus ou moins grand nombre d'enregistrements glaciaires, de répartitions géographiques variables, qui sont utilisées pour établir un composite le plus exhaustif possible. Les hypothèses de calcul émises sont également variables selon l'étude.

I.2.2.1 Détection des pics volcaniques

Les éruptions volcaniques sont associées, dans les carottes de glace, à des augmentations notables de la concentration de sulfate (Hammer, 1977). Sur le profil de sulfate d'une carotte, certains pics remarquables se détachent nettement du bruit de fond et peuvent être associé sans ambiguïté à une éruption volcanique. En revanche, la détection des pics de taille plus faible est parfois délicate, compte tenu de la variabilité importante du bruit de fond. Les pics volcaniques sont généralement identifiés à l'aide d'un algorithme de détection (Castellano, 2005; Zielinski et al., 1994), détectés automatiquement à partir d'un certain palier au delà du bruit de fond. Classiquement, ce palier est fixé à 2σ (2 fois la déviation standard) au delà du bruit de fond (Castellano et al., 2004). Une fois les pics détectés, ils sont caractérisés par leur taille. La hauteur du pic, en concentration, n'est pas nécessairement représentative de la taille de l'éruption, à cause des pertes en cours de transport, des effets de dépôt et post dépôts mentionnés plus haut. La concentration est en outre totalement liée au taux d'accumulation au lieu de forage. C'est donc au flux de sulfate déposé (kg/km^2) qu'il convient de s'intéresser.

I.2.2.2 Datation des carottes de glace

Pour reconstruire une histoire du volcanisme, il faut dater l'ensemble de la carotte. Les pics volcaniques les plus remarquables servent de marqueurs temporels. La datation complète est obtenue par extrapolation entre chaque marqueur. Le nombre d'éruptions utilisables comme horizon repère est relativement restreint :

- Le double pic (UE 1809 / Tambora 1805) présente une empreinte caractéristique sur un enregistrement volcanique glaciaire (Cole-dai et al., 2013)
- Plus anciennement, le Kuwae, daté en 1459 (Sigl et al., 2013) est lui aussi identifiable par sa taille
- La série d'éruptions du XIIIème siècle, de 3 à 4 pics proches, est également un repère caractéristique sur un enregistrement. La première de ces éruptions est celle du Samalas, anciennement désignée par l'appellation UE 1259.

Il est à noter que les horizons repères ne sont pas nécessairement les mêmes aux pôles nord et sud (fig. 1.4).

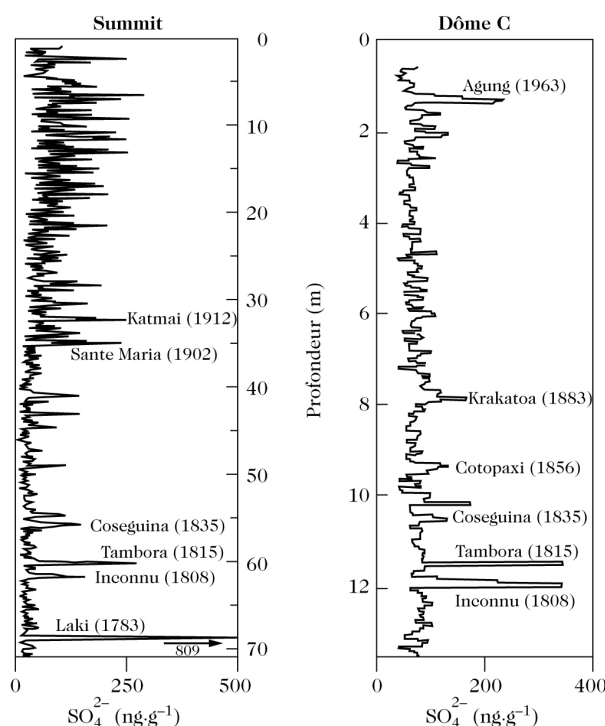


Figure 1.4 - Exemple de deux enregistrements bipolaires, l'un de Summit (Groenland) et l'autre de Dome C (Antarctique). Les marqueurs volcaniques diffèrent selon le pôle, et dans le cas d'une présence bipolaire, diffèrent par leur taille. Source : Delmas et al. (2005).

La datation peut également être faite par reconstruction du signal saisonnier et comptage des couches annuelles. En effet, certains composés présentent un pic de concentration en été, ou en hiver, et le nombre de pics correspond donc au nombre d'années dans un profil de concentration (Rasmussen et al., 2014). Ceci n'est possible que sur des sites où l'accumulation de neige est suffisante pour avoir la résolution temporelle requise. Enfin, la modélisation des profils d'écoulement de la glace peut être utilisée pour en estimer l'âge (Dansgaard and Johnsen, 1969), en particulier pour des profondeurs importantes où la finesse des couches annuelles et l'absence de marqueurs temporels connus rendent la datation difficile.

1.2.2.3 Estimation de la puissance des évènements volcaniques

Les signaux volcaniques enregistrés dans la glace proviennent d'éruptions qui diffèrent par leur puissance, leur latitude, l'altitude d'injection, la masse de gaz émis, et par conséquent, leur impact climatique. A l'exception des éruptions les plus récentes (Pinatubo, 1991), peu de pics de sulfate sont associés sans ambiguïté à une éruption dont les caractéristiques sont

parfaitement connues. Pourtant, si l'on s'intéresse à l'impact climatique d'une éruption, une estimation de sa puissance (masse d'aérosols formée et altitude d'injection) est nécessaire.

Caractère stratosphérique par inter-comparaison d'enregistrements bipolaires

Comme mentionné précédemment, seules les éruptions stratosphériques ont un impact significatif sur le climat (Rampino and Self, 1982; Robock, 2000b; Zielinski, 2000), il est donc important de pouvoir les identifier sur un enregistrement volcanique. En partant du principe que seul un panache stratosphérique peut couvrir l'ensemble du globe et se redéposer aux deux pôles, le caractère stratosphérique d'une éruption est avancé lorsqu'un signal volcanique est identifié sur deux carottes bipolaires, simultanément (Langway et al., 1995). La méthode suppose donc une datation précise des carottes, et peut se trouver biaisée si deux éruptions troposphériques ont lieu au même moment, dans chaque hémisphère. Par ailleurs, une éruption stratosphérique de haute latitude peut rester confinée dans son hémisphère d'origine. Cela semble par exemple être le cas pour le Laki (Islande), dont la signature est absente des enregistrements en Antarctique. Cela dit, son caractère stratosphérique est sujet à débat (Lanciki et al., 2012; Schmidt et al., 2012) car il n'est appuyé ni par son caractère bipolaire, ni par l'anomalie isotopique. Enfin, il arrive qu'une éruption stratosphérique de basse latitude présente un signal très atténué dans l'un des deux hémisphères. C'est par exemple le cas de l'Agung (1963), dont le dépôt est nettement dissymétrique et défavorisé dans l'hémisphère nord, malgré son caractère stratosphérique.

Plus sporadiquement, on peut attribuer à une éruption un caractère stratosphérique à partir des témoignages et récits humains. Le ciel rouge vif de la célèbre toile d'Edouard Munch, *Le cri*, est attribué aux nuages stratosphériques de l'éruption du Krakatoa, en 1883. Ces témoignages isolés ne concernent qu'un faible nombre d'éruptions, relativement récentes et restent sujets à interprétations.

Parmi les éruptions stratosphériques, la gamme de puissance possible reste large ; une éruption de taille modérée injectant du soufre dans la basse stratosphère n'aura clairement pas l'impact climatique d'une super éruption. La taille du pic est la principale indication dont on dispose, et c'est en croisant les différentes informations que sont la taille du pic et le caractère bi-polaire qu'ont été construits les indices de forçages volcaniques jusqu'à maintenant.

Du flux de sulfate déposé au forçage radiatif : méthodes de calcul

En première approximation, on peut relier le flux de sulfate déposé à la charge d'aérosols stratosphériques (Gao et al., 2007), à l'aide d'une fonction de transfert basée sur l'observation satellitaires des éruptions récentes, le Pinatubo principalement. La densité optique des aérosols (que l'on notera AOD pour Aerosols Optical Depth) et le forçage radiatif sont ensuite calculés sur la base de cette charge d'aérosols estimée. Cette approche comporte des biais : compte tenu de la variabilité spatiale du dépôt, pour une même éruption, l'estimation du flux de sulfate déposé est une source d'incertitude non négligeable. La possibilité de ne pas détecter un pic volcanique, même important, dans un enregistrement glaciaire, déjà observée par Delmas et al. (1985), a été à nouveau constatée au cours de cette thèse, et sera approfondie dans le chapitre 3. Pour réduire celle-ci, les études récentes s'appuient sur un flux de sulfate moyenné sur plusieurs carottes (Crowley and Unterman, 2012; Gao et al., 2008; Sigl et al., 2013), comme le préconisaient les travaux de Legrand et Delmas (1987). Dans leurs travaux, Gao *et al.*, (2008) utilisent 54 carottes, prises aux deux pôles, pour estimer le flux volcanique déposé en Arctique et en Antarctique. Sigl *et al.* (2014) adoptent une approche similaire (mais focalisée sur le pôle sud), en multipliant le nombre de carottes sur chaque site de faible accumulation, afin de tenir compte des variabilités locales du dépôt (Wolff et al., 2005).

Pour estimer la masse d'aérosols à partir du flux déposé, il faudrait en toute rigueur tenir compte des pertes de matière au cours du transport atmosphérique, et donc, de la latitude de l'éruption. Gao *et al.* (2007) ont déterminé que pour une injection équatoriale, la perte de matière au cours du transport vers les régions polaires est d'environ 20%. Là encore, l'approximation est grande et ne tient pas compte des schémas météorologiques au moment de l'éruption, et les différentes hypothèses de calcul mènent à des estimations de la masse d'aérosols allant du simple au double (Crowley and Unterman, 2013; Guo et al., 2004). La masse de sulfate est ensuite convertie en AOD puis en forçage radiatif à l'aide de paramétrisations simples, ou de modèles (Gao et al., 2008; Stothers, 1984; Wigley et al., 2005). Les valeurs de forçage obtenues sont enfin injectées dans des modèles climatiques globaux (GCM) pour évaluer la réponse climatique aux perturbations.

Les sources d'incertitudes inhérentes à cette démarche sont nombreuses, et concernent principalement :

- L'estimation d'un flux de sulfate déposé, à partir de valeurs de flux isolées et variables.
- L'estimation de la représentativité de ce flux vis à vis de la masse de SO₂ émis. Le dépôt est en effet largement dépendant des schémas météorologiques et des courants atmosphériques au lieu et moment de l'éruption.
- La robustesse des paramétrisations permettant de convertir masse de sulfate en AOD, reposant principalement sur le seul cas du Pinatubo.
- La fiabilité du modèle climatique et notamment du traitement des mécanismes de formation des aérosols.

On peut noter que la méthode glaciologique n'est pas l'unique façon d'accéder à la modification de la profondeur optique des aérosols provoquée par une éruption ; par la méthode pétrologique (Devine and Island, 1984), on peut procéder à l'estimation de la masse d'aérosols de sulfate par la voie inverse, c'est à dire en partant de la quantité de dioxyde de soufre émise, et non du dépôt de sulfate observé. La quantité de SO₂ émise est estimée à partir des concentrations en soufre des tephres et de la masse magmatique. Dans leur très récente étude, Metzner *et al.* (2014) en déduisent la charge totale d'aérosols, et, de même que dans la méthode glaciologique, calculent le forçage et l'impact climatique résultants, via l'utilisation d'un GCM.

Nous venons de voir que les multiples tentatives pour établir un indice volcanique se heurtent à de nombreuses incertitudes. Nous ne proposons pas ici de les résoudre toutes, mais d'aborder le sujet sous un angle différent, et d'estimer la puissance des éruptions volcaniques par le biais de la méthode isotopique, plutôt que par celui des flux de sulfate déposés. La mise en évidence d'une signature isotopique particulière dans les aérosols stratosphériques de sulfate volcanique (Savarino et al., 2003a) a permis d'utiliser l'anomalie isotopique du soufre (terme explicité dans la partie suivante, qui se traduit par un $\Delta^{33}\text{S}$ non nul) comme marqueur stratosphérique. Les travaux de Baroni *et al.* (2008) ont ainsi conduit à l'identification d'éruptions stratosphériques dans le dernier millénaire (au total 7 sur les 10 éruptions analysées). L'évolution temporelle du signal isotopique a par ailleurs été étudiée pour les éruptions de l'Agung et du Pinatubo (Baroni et al., 2007). Elle met en évidence une anomalie du soufre positive dans les premiers aérosols volcaniques déposés, qui devient négative en fin de dépôt (Fig. 1.5).

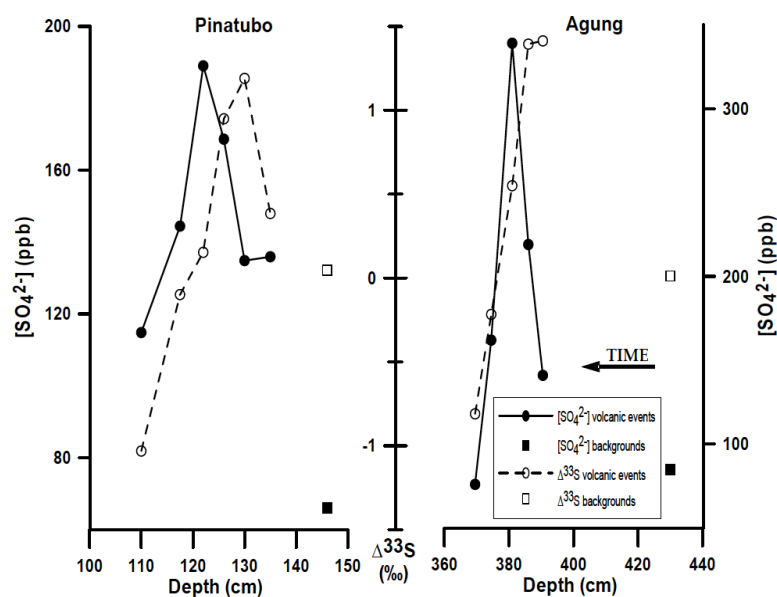


Figure 1.5 - Evolution du signal isotopique (trait pointillé) et de la concentration de sulfate (trait plein) au cours du dépôt volcanique, pour les éruptions de l'Agung et du Pinatubo. Les graphes mettent en évidence un changement de signe de l'anomalie isotopique au cours du dépôt (positif puis négatif), et une anomalie maximum précédant le maximum de concentration. Source : Baroni et al. (2007)

C'est dans cette lignée que s'inscrit ce projet de thèse, qui étend l'approche à l'ensemble des éruptions des 2500 dernières années, dans le but d'établir un indice stratosphérique complet sur la période d'étude. Le signal isotopique y est également étudié en détail, afin de mieux comprendre comment l'anomalie isotopique du soufre est générée dans la stratosphère. Dans la partie suivante seront reprises quelques bases de chimie isotopiques, appliquées au soufre, indispensables pour comprendre les fondements théoriques de l'étude, et son interprétation.

I.3 Anomalie isotopique du soufre : un marqueur stratosphérique

I.3.1 Isotopie : rappel général, appliqué à l'atome de soufre

I.3.1.1 Définitions générales

La notion d'isotopie est très récente. Elle date du 20^{ème} siècle et est attribuée à Joseph John Thomson, qui découvrit qu'à un même atome pouvait correspondre deux masses

différentes. **Deux isotopes d'un atome ont un nombre égal de protons** (et se situent dans la même case de la classification périodique), **mais différent par leur nombre de neutrons, et donc, par leur masse**. Le nombre de protons (16 pour l'atome de soufre) définit la nature de l'atome (ainsi que le nombre d'électrons nécessaires pour assurer la neutralité du système). Les neutrons ne contribuant pas à la charge de l'atome, leur nombre peut éventuellement varier sans modifier significativement la plupart des propriétés physico-chimiques de l'atome, c'est le cas des isotopes. Lorsque les isotopes ne sont pas sujets à des décompositions radioactives, on parle d'isotopes stables. Ils sont au nombre de 4 pour le soufre (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S), seuls ces derniers seront évoqués dans le travail qui suit. Dans la nature, les isotopes ne sont pas présents dans les mêmes proportions. Dans le cas le plus courant, on distingue l'isotope majoritaire (le plus léger et le plus abondant, ^{32}S dans notre cas), des isotopes lourds, que l'on qualifie d'isotopes rares. On définit l'**abondance** d'un isotope par la fraction en nombre de l'isotope x ($x = 32, 33, 34$ ou 36 dans le cas du soufre), sur la quantité totale d'atomes identiques, tous isotopes confondus.

$$A(^x\text{S}) = \frac{x_S}{^{32}\text{S} + ^{33}\text{S} + ^{34}\text{S} + ^{36}\text{S}} \quad (1.1)$$

L'isotope du soufre le plus abondant (^{32}S , majoritaire à 95%) possède 16 neutrons, ^{33}S (0.8%), ^{34}S (4.2%) et ^{36}S (0.02%) possèdent respectivement 17, 18 et 20 neutrons. On désigne par le terme d'**isotopologues** deux molécules qui ne diffèrent que par leur composition isotopique (ex : $^{32}\text{SO}_2$ et $^{34}\text{SO}_2$).

La notion d'abondance est cependant peu utilisée pour les calculs isotopiques, et on lui préfère celle de **rapport isotopique**. Ainsi, les variations d'abondances d'un composé chimique sont toujours exprimées de manière relative : il s'agit du rapport atomique de l'isotope rare sur l'isotope le plus abondant (^{32}S dans notre cas), qui sert d'isotope de référence. L'utilisation de rapports, et non de valeurs absolues, permet de s'affranchir d'une grande partie des erreurs systématiques de mesure (émergeants des très faibles variations observées dans la nature). Concernant le soufre, on peut par conséquent définir 3 rapports isotopiques :

$$\begin{aligned} ^{33}\text{R} &= ^{33}\text{S} / ^{32}\text{S} \\ ^{34}\text{R} &= ^{34}\text{S} / ^{32}\text{S} \\ ^{36}\text{R} &= ^{36}\text{S} / ^{32}\text{S} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Pour caractériser la composition chimique d'un échantillon, on compare ensuite ces rapports isotopiques à ceux d'un matériau de référence, à l'aide de **la notation delta**, appelé **enrichissement isotopique**, qui est une différence relative entre deux rapports isotopiques:

$$\delta^x S = \frac{(xS/^{32}S)_{ech}}{(xS/^{32}S)_{ref}} - 1 \quad (1.3)$$

Le $\delta^x S$ est une notation, exprimée en pour mille, utilisée pour quantifier les **variations de rapports isotopiques**.

Le matériau de référence est propre à l'élément étudié ; il s'agit d'une convention adoptée par tous les laboratoires isotopiques ; elle sert essentiellement à pouvoir comparer les résultats entre les laboratoires. Pour le soufre, le standard de référence est la troilite de Cañon Diablo (minéral de FeS), météorite issue d'un astéroïde tombé il y a environ 50000 ans en Arizona. Le soufre est converti en un gaz manipulable en spectrométrie de masse (par ex. SF₆ ou SO₂) et sert de référence sous le terme VCDT (Vienna Canon Diablo Troilite). Cette source de référence, en quantité limitée, est actuellement épuisée, et ne peut donc pas être possédée par les laboratoires de mesure. En général, les mesures de laboratoire sur spectromètre de masse sont effectuées par rapport à un gaz de référence interne, ce gaz étant lui même calibré sur le standard de référence internationale. Les deltas représentent de très faibles valeurs (déviations du rapport isotopique de l'ordre du millième par rapport à la référence), et sont donc généralement exprimés en ‰ pour des raisons de lisibilité. Ils le seront toujours dans le présent manuscrit.

I.3.1.2 Quantification du fractionnement

Notion de fractionnement

Les isotopes diffèrent par leur masse, et ne seront donc pas affectés de la même façon au cours des processus physiques ou chimiques auxquels ils sont soumis. Pour prendre un exemple simple, une molécule d'eau « lourde » (composée d'isotopes lourds, H₂¹⁸O par exemple) s'évapore moins facilement qu'une molécule plus légère telle que H₂¹⁶O. Un phénomène d'évaporation conduit donc à un enrichissement atmosphérique en isotopes légers, et un enrichissement océanique en isotopes lourds (ou appauvrissement en isotopes

légers). Les processus de **répartition des isotopes** au sein de différents réservoirs (ici l'eau et l'air) sont appelés **fractionnements isotopiques**. Il est décrit ici pour un phénomène physique, dans lequel la différence de masse entre isotopes affecte leur répartition de manière très intuitive. Cependant, il en va de même dans la plupart des réactions chimiques, qu'il s'agisse de processus cinétiques (réactions unidirectionnelles) ou de processus d'équilibres. La réactivité d'une molécule est directement liée à son état d'énergie, or celui-ci est étroitement lié à la masse comme nous allons le voir.

Facteur de fractionnement isotopique

Nous venons de voir que la notation delta est utilisée pour caractériser la composition isotopique d'un réservoir, par rapport à une composition de référence.

Pour maintenant caractériser l'effet d'une réaction sur l'enrichissement isotopique d'un réservoir (donc sur son delta), on définit le **facteur de fractionnement isotopique** associé à la réaction, **noté α** .

Dans le cas d'un processus d'équilibre, il caractérise l'équilibre isotopique lié à cette réaction, autrement dit la répartition d'un isotope entre les deux réservoirs (i.e les deux substances ou espèces) à l'équilibre. Il se définit en fonction des rapports isotopiques, ici dans l'exemple d'un isotope ^xS , présent dans les espèces A et B (Coplen, 2011):

$$\alpha_{A/Beq} (^x\text{S}/^{32}\text{S}) = \frac{R_A(^x\text{S}/^{32}\text{S})}{R_B(^x\text{S}/^{32}\text{S})} \quad (1.4)$$

Dans le cas d'un processus cinétique (transport, destruction de liaisons,...), le facteur de fractionnement s'exprime de la façon suivante, pour un substrat A:

$$\alpha_{A\text{ kin}} (^x\text{S}/^{32}\text{S}) = \frac{R_{A,\text{reacting}}}{R_A} = \frac{1}{R_A} \frac{d N_A (^x\text{S})}{d N_A (^{32}\text{S})} \quad (1.5)$$

$R_{A,\text{reacting}}$ est le ratio isotopique d'une perte infinitésimale de A, il est a priori invariant. Pour prendre un exemple simple, il sera de 1/2 si le soufre ^{32}S est consommé deux fois plus vite

que le soufre ^{33}S , au cours d'une réaction donnée. On différencie ensuite deux cas de figure concernant le ratio isotopique R_A du substrat:

1. Cas d'un réservoir infini : R_A ne varie pas, et le facteur de fractionnement est constant pendant la durée de la réaction. Dans le cas d'une réaction au premier ordre, la réaction ne dépend que de la constante de vitesse, (et non des concentrations des réactifs), et le facteur de fractionnement cinétique est égal au ratio des constantes de vitesses des isotopes lourd et léger:

$$\alpha_{A \text{ kin}} (^x\text{S}/^{32}\text{S}) = \alpha_{A \text{ kin}} = \frac{k (^x\text{S})}{k (^{32}\text{S})} \quad (1.6)$$

2. Cas d'un système fini : le substrat diminue puisque progressivement consommé. Dans le cas concret d'une éruption volcanique, le SO_2 émis est peu à peu oxydé en H_2SO_4 , jusqu'à oxydation complète du réservoir. Au cours de la réaction, la composition isotopique R_A du réservoir de SO_2 va donc évoluer, et avec elle, le facteur de fractionnement isotopique. Plus le réservoir initial est important, plus il se rapproche du cas du réservoir infini, et plus l'évolution du facteur de fractionnement sera faible.

Le fractionnement est plus couramment exprimé à l'aide de la **constante de fractionnement, notée ϵ** , reliée au facteur de fractionnement par la relation suivante:

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (1.7)$$

Si l'on part d'un réservoir de SO_2 d'enrichissement nul ($\delta^{33}\text{S} = \delta^{34}\text{S} = \delta^{36}\text{S} = 0$), le facteur de fractionnement associé à la réaction est égal à la composition isotopique du premier produit formé. De façon générale, il est égal à la différence entre enrichissement du premier produit formé $\delta_{p,1}$ et enrichissement du réservoir initial $\delta_{s,0}$ ($\delta_{p,1} = \delta_{s,0} + \epsilon$).

Il est important de noter que le fractionnement ϵ associé à un processus dépend des conditions ambiantes susceptibles d'influencer la constante de vitesse réactionnelle : température, insolation dans le cas de la photochimie, etc...

I.3.1.3 Fractionnement dépendant de la masse

Relations canoniques entre les fractionnements isotopiques

Lorsque le fractionnement est dit « dépendant de la masse », les variations de rapports isotopiques ($\delta^x\text{S}$) sont liées par une relation linéaire, quasiment proportionnelle aux différences de masses entre isotopes rares et isotopes de référence. Prenons l'exemple du soufre, en rappelant que l'isotope ^{32}S sert toujours de référence ; la différence de masse entre ^{33}S et ^{32}S est de 1 AMU (*Atomic Mass Unity*), tandis que la différence de masse entre ^{34}S et ^{32}S est de 2 AMU ; ce rapport 1/2 entre différences de masse se retrouve dans la relation liant les $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$ (les δ étant eux aussi définis par rapport à l'isotope de référence ^{32}S) :

$$\delta^{33}\text{S} \approx 0.515 \delta^{34}\text{S} \quad (1.8)$$

De même, la différence de masse entre ^{36}S et ^{32}S (4 AMU) est deux fois plus importante que la différence de masse entre ^{34}S et ^{32}S (2 AMU). On retrouve ce rapport 2 dans les relations entre $\delta^{36}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$:

$$\delta^{36}\text{S} \approx 1.9 \delta^{34}\text{S} \quad (1.9)$$

De manière générale, on peut écrire :

$$\delta^x\text{S} = \theta_x \delta^{34}\text{S} \quad (1.10)$$

Où θ_x prend des valeurs bien définies selon l'isotope considéré (0.515 et 1.90 pour θ_{33} et θ_{36} respectivement) **dans le cas présent d'un fractionnement dépendant de la masse** . Nous verrons que dans le cas de fractionnements indépendants de la masse, le facteur multiplicatif θ_x (que l'on peut également trouver sous la notation β dans certaines études) prend des valeurs différentes. **Quelle que soit la nature du fractionnement**, θ_x , appelé **exposant de fractionnement**, et lié au facteur de fractionnement α défini précédemment par la relation suivante :

$$\alpha_x = \alpha_{34}^{\theta_x} \quad (1.11)$$

$$\theta_x = \frac{\ln(1 + \varepsilon_x)}{\ln(1 + \varepsilon_{34})} \quad (1.12)$$

Soit, au voisinage de 0 (les fractionnements sont de très faibles grandeurs):

$$\theta_x = \varepsilon_x / \varepsilon_{34} \quad (1.13)$$

Les facteurs et exposants de fractionnement sont obtenus soit par l'analyse expérimentale, soit par la voie théorique, à travers les calculs d'Urey (1946), et à l'aide des travaux qui suivirent. Young et al. (2002) reprennent la démarche en distinguant processus d'équilibre et processus cinétiques. Leurs calculs associent le fractionnement isotopique α_x au rapport des fonctions de partitions énergétiques Q . La fonction Q représente les états énergétiques d'une molécule. En bonne approximation, on peut l'exprimer en fonction des énergies translationnelles, rotationnelles et vibrationnelles (Chacko et al., 1999) et lier ainsi le facteur de fractionnement isotopique à la fréquence vibrationnelle, et aux masses atomiques. Nous ne rentrerons pas ici dans les détails de ces calculs quantiques, et nous contenterons d'une approche qualitative pour comprendre le lien théorique entre masse et enrichissement isotopique.

Lien entre masse et fractionnement

Les réactions chimiques, qui seront abordées dans ce manuscrit, sont principalement des processus cinétiques. Il s'agit de réactions unidirectionnelles, qui impliquent la formation et/ou la cassure de liaisons chimiques. Considérons le cas simple de la molécule diatomique expliqué dans les travaux de Chacko et al. (1999) : la liaison chimique entre deux atomes de masses m_1 et m_2 peut être assimilée à un ressort de raideur k . La force qui s'exerce sur chaque masse, et l'énergie potentielle associée, s'écrivent:

$$F = -kx \quad (1.14)$$

$$E_p = kx^2/2 \quad (1.15)$$

La constante de raideur k est indépendante de la masse ; une substitution isotopique n'a donc pas d'influence sur k . En effet, ce sont les interactions électroniques entre atomes qui sont sollicitées lorsqu'on étire ou comprime une liaison chimique, elles sont indépendantes de la masse des deux atomes. Autrement dit, les courbes d'énergies potentielles associées à la liaison sont les mêmes pour isotopes lourds ou légers (approximation de Born Oppenheimer). En mécanique classique, on dirait alors que s'il n'y a pas de différence dans

l'énergie potentielle, il n'y a pas de différence d'énergie du tout entre deux molécules, donc pas de différence de réactivité (au repos, elles auraient donc toutes les deux une énergie égale au minimum d'énergie potentielle). Il en va autrement en mécanique quantique, qui stipule que la molécule prend des niveaux d'énergie vibrationnelle définis par la relation :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \times h\nu \quad (1.16)$$

Où n représente le niveau d'énergie (0,1,2,...) de la molécule, h est la constante de Planck, et ν est la fréquence vibrationnelle.

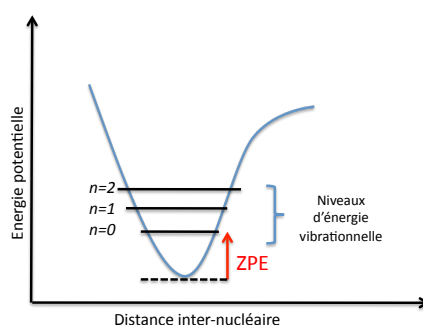


Figure 1.6 - Vue schématique de l'énergie potentielle d'un complexe diatomique

Il découle logiquement de cette relation qu'à l'état fondamental ($n=0$), l'énergie vibrationnelle est non nulle ($E=1/2 h\nu$). La différence entre le bas de la courbe d'énergie potentielle, et l'état fondamental réel est appelée « énergie de point zéro » (Fig. 1.6). Plus l'énergie de point zéro est faible, et donc plus la molécule est proche du minimum d'énergie potentielle, plus elle est stable. L'énergie de point zéro est liée à la fréquence vibrationnelle ν , elle même liée à la masse réduite d'une molécule. En reprenant l'analogie entre liaison chimique et ressort, on peut exprimer la fréquence vibrationnelle comme suit :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} \quad (1.17)$$

où μ est la masse réduite du ressort ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) et k la constante de raideur.

Ces relations sont suffisantes pour comprendre l'influence directe de la masse sur la fréquence vibrationnelle d'une liaison, sur son énergie de point zéro et donc, sur sa réactivité. En effet, à une fréquence vibrationnelle basse est associée une énergie basse, et donc une plus grande stabilité chimique.

Pour aller plus loin, établissons le rapport des fréquences vibrationnelles de deux isotopologues, (* désignant la molécule portant l'isotope lourd) :

$$\frac{\nu^*}{\nu} = \sqrt{\mu / \mu^*} \quad (1.18)$$

Pour vérifier cette égalité, on a nécessairement $\nu^* < \nu$. Autrement dit, **l'isotope lourd d'une molécule a une fréquence de vibration inférieure, et donc un niveau d'énergie plus bas (ZPE* < ZPE). Il est donc plus stable, et moins réactif, que l'isotope léger.**

Pour résumer, il existe des différences d'énergies entre deux isotopologues. Ces différences d'énergies sont associées à un phénomène de mécanique quantique, et dues à l'influence des masses atomiques sur l'énergie vibrationnelle des molécules. Ces différences d'énergie entre deux isotopologues sont à l'origine de différences de réactivité chimique.

I.3.1.4 Fractionnement indépendant de la masse

Dans la nature, l'immense majorité des fractionnements isotopiques est directement liée à la masse des molécules. Ainsi, si l'on place sur le graphe isotopique $\delta^{33}\text{S}$ en fonction de $\delta^{34}\text{S}$ (par exemple) les compositions isotopiques d'échantillons naturels, on s'aperçoit que la quasi totalité d'entre eux se répartissent sur une droite unique, qui définit la ligne de fractionnement dépendant de la masse. Pendant longtemps il a été jugé suffisant de ne mesurer qu'un seul des fractionnements isotopiques (celui du ^{34}S en l'occurrence, qui est le plus abondant des isotopes rares et donc, le plus simple à mesurer avec précision). Les fractionnements $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ pouvaient ensuite être déduits par le calcul, via la règle fondamentale liant masses et fractionnements.

$$\begin{aligned} \delta^{33}\text{S} &= \theta_{33} \delta^{34}\text{S} \\ \delta^{36}\text{S} &= \theta_{36} \delta^{34}\text{S} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Où **1.515** et **1.90** sont les valeurs adoptées conventionnellement pour $\theta_{33(\text{MDF})}$ et $\theta_{36(\text{MDF})}$ respectivement, dans le cas d'un fractionnement dépendant de la masse (MDF).

Pourtant, si la composition isotopique d'échantillons naturels semble confirmer la prépondérance des processus dépendants de la masse, elle ne garantit pas leur exclusivité. Il faut attendre 1965, et les travaux d'Hulston and Thode, pour que soient analysés les

différents isotopes d'un élément de façon systématique. Ils observent, en analysant les 4 isotopes stables du soufre sur une météorite, une composition isotopique qui ne suit pas un fractionnement dépendant de la masse i.e $\delta^{33}\text{S} \neq 0.515 \delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S} \neq 1.9 \delta^{34}\text{S}$. Cet enrichissement atypique appelé « **anomalie isotopique** », est issue de fractionnements dits « **indépendants de la masse** », par opposition aux processus définis précédemment. L'anomalie, dans son approximation linéaire, est quantifiée par la notation Δ , telle que :

$$\begin{aligned}\Delta^{33}\text{S} &= \delta^{33}\text{S} - \theta_{33(\text{MDF})} \delta^{34}\text{S} \\ \Delta^{36}\text{S} &= \delta^{36}\text{S} - \theta_{36(\text{MDF})} \delta^{34}\text{S}\end{aligned}\tag{1.20}$$

La signature isotopique du soufre, en désaccord avec les lois de la masse jusqu'alors établies, a été attribuée à un processus nucléaire (la spallation), au cours duquel le noyau se décompose partiellement (en perdant, par exemple, un ou plusieurs neutrons) sous l'impact d'une particule ou d'une onde électromagnétique de grande énergie. Les anomalies isotopiques de la météorite ont ainsi été associées à l'action des rayons cosmiques sur le matériau ferreux, à l'issue de milliards d'années d'exposition. Il n'était à ce moment pas question qu'une réaction chimique, qui ne met en jeu que les électrons de valence, puisse être responsable des enrichissements isotopiques observés. Une anomalie similaire est identifiée sur l'oxygène en 1973, par les travaux de Clayton et al. (Fig. 1.7), qui bouleverseront la géochimie isotopique compte tenu du rôle primordial de l'oxygène dans la formation des corps célestes et l'évolution de la vie.

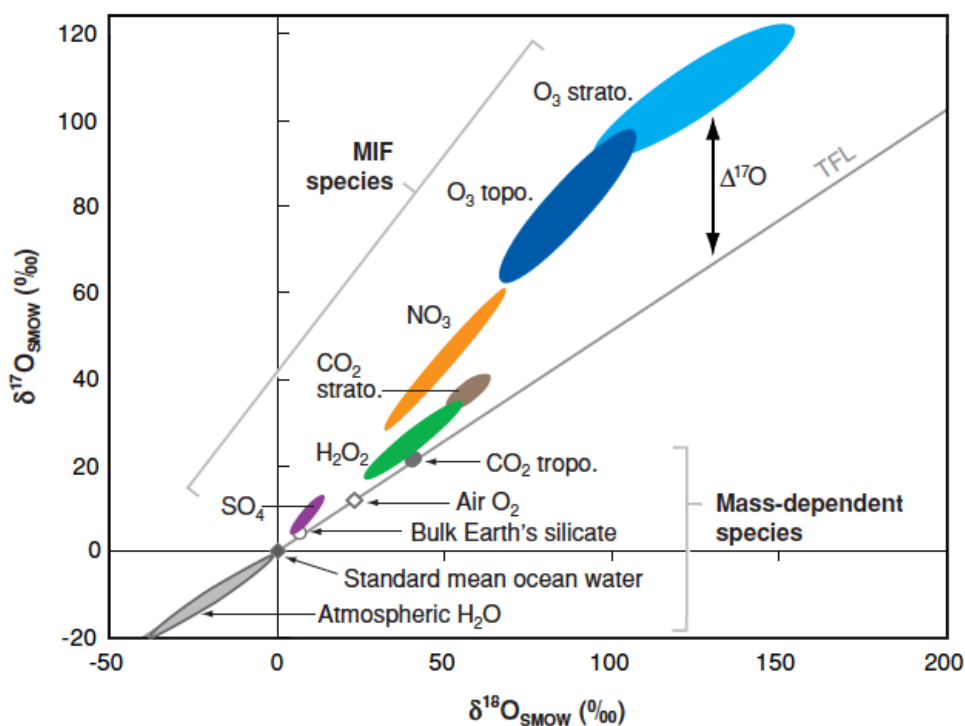


Figure 1.7 - Enrichissement de ^{17}O en fonction de ^{18}O , pour différents réservoirs atmosphériques. Certains d'entre eux, notamment l'ozone, s'écartent de la ligne de fractionnement dépendant de la masse (notée ici TFL: Terrestrial Fractionation Line). Source : Thiemens 2006.

L'hypothèse selon laquelle seuls des processus nucléaires sont à l'origine d'un tel fractionnement est maintenue jusqu'aux travaux de Thiemens and Heidenreich (1983), qui démontrent qu'un fractionnement indépendant de la masse peut survenir lors du processus chimique de formation de l'ozone. Là encore, cette découverte révolutionne non seulement la chimie isotopique, mais également notre conception de la genèse de notre environnement.

A l'image du cas dépendant de la masse, on peut exprimer les nouveaux exposants de fractionnements indépendants de la masse à l'aide des équations 1.11 et 1.12.

I.3.2 Isotopes du soufre et mécanismes atmosphériques

I.3.2.1 Fractionnement isotopique dans l'atmosphère archéenne

Les travaux de Farquhar et al. (2000) ont mis en évidence des fractionnements indépendants de la masse dans l'atmosphère archéenne. Cette période du précambrien débute environ 4 milliards d'années en arrière, lorsque la vie commence à apparaître sur terre, et s'arrête à -2.5 milliards d'années. L'analyse isotopique de sulfates et sulfites issus de roches archéennes (antérieures à 2.5 milliards d'années), présente d'importantes anomalies ($\Delta^{33}\text{S} > 10$ pour mil dans certains cas) et révèle des conditions atmosphériques et un cycle du soufre très différents d'aujourd'hui (Fig. 1.8).

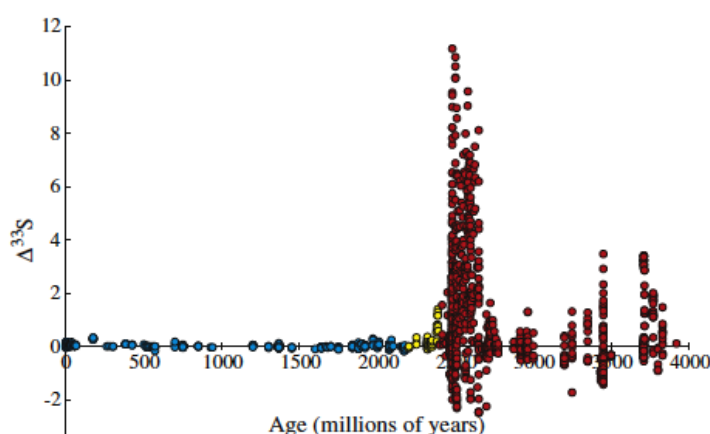


Figure 1.8 - Représentation de $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction de l'âge géologique, en millions d'années. La figure met en évidence un important signal indépendant de la masse pendant l'archéen et jusqu'au début du protérozoïque. Figure issue de Johnston (2011).

Le fractionnement indépendant de la masse du soufre pendant l'archéen est associé à la photolyse du soufre par le rayonnement UV (Farquhar et al., 2001; Masterson et al., 2011; Ono et al., 2013b; Whitehill et al., 2015) rendu possible par les faibles concentrations en oxygène, et donc en ozone, dans l'atmosphère. A l'issue de la photolyse, une anomalie positive est portée par les espèces réduites (ex : S_8) tandis que les espèces oxydées (ex : SO_4^{2-}) portent une anomalie négative (Fig. 1.9). Dans l'atmosphère oxydante actuelle, l'ensemble de ces espèces de différents degrés d'oxydation seraient très vite oxydées en H_2SO_4 et réunies en un réservoir unique, de sorte que le fractionnement (répartition des

isotopes entre deux réservoirs) serait annulé. L'anomalie isotopique est pourtant préservée dans les enregistrements géologiques, ce qui implique une atmosphère non oxydante (pauvre en oxygène) pendant cette période. D'après les modèles (Pavlov and Kasting, 2002), une concentration en oxygène inférieure à 10^{-5} PAL (Present Atmospheric Level), donc inférieure à 1 ppm, est requise pour permettre aux espèces soufrées d'enregistrer des signaux isotopiques sous différents états d'oxydation. En effet, une fois déposées, les espèces doivent suivre des processus de sédimentation distincts, afin que le fractionnement reste apparent (Ono et al., 2003; Pavlov and Kasting, 2002).

Ces constatations ont permis une meilleure connaissance des conditions atmosphériques à cette période ; la chute du signal indépendant de la masse a été attribuée à un profond changement des conditions atmosphériques, qui de milieu réducteur devint milieu oxydant. Cette transition est attribuée à l'épisode dit de Grande Oxydation, crise écologique déclenchée par l'accumulation d'oxygène dans l'atmosphère (Holland, 2009). Jusqu'alors, l'oxygène rejeté par les organismes primitifs anaérobies précipitait immédiatement avec le fer marin, de sorte que l'atmosphère, privée d'oxygène, gardait un caractère réducteur. Vers -2.5 milliards d'années, l'épuisement du fer marin conduit à une accumulation de l'oxygène qui a plusieurs conséquences. A court terme, il entraîne une oxydation du méthane, une diminution de l'effet de serre, et déclenche une glaciation. La présence d'un brouillard organique avant cet événement a également été proposée (Domagal-goldman et al., 2008) ; il aurait bloqué le rayonnement UV entre -2.9 et -2.5 milliards d'années, et aurait déclenché l'ère glaciaire, en contrant l'effet de serre. Quelle qu'en soit l'origine, les hypothèses convergent vers une augmentation de la concentration en oxygène à partir de -2.5 milliards d'années, accentuée en fin d'ère glaciaire avec le développement des organismes aérobies. L'augmentation de la concentration en oxygène s'accélère alors, permettant peu à peu la formation d'une couche d'ozone. La présence d'ozone, protection contre le rayonnement solaire Ultra Violet, favorise le développement de la biodiversité, et empêche la photolyse du soufre atmosphérique.

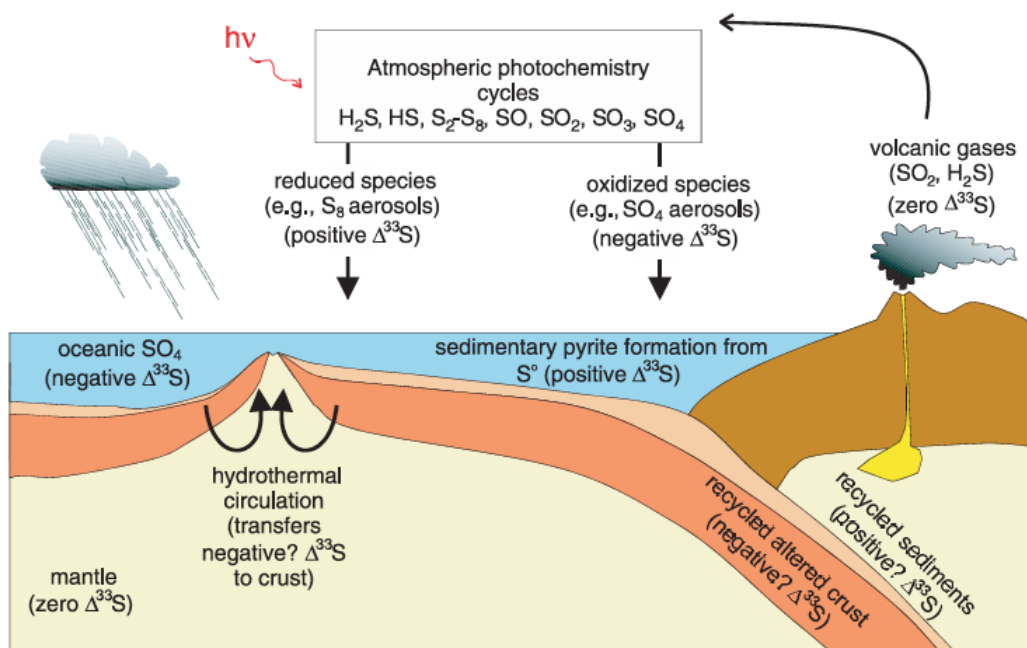


Figure 1.9 - Cycle géochimique du soufre dans l'atmosphère archéenne (repris de Farquhar et al., 2002). Le soufre réduit acquiert une anomalie positive au cours de la photolyse des gaz soufrés, anomalie conservée par l'environnement atmosphérique anoxique et le processus de sédimentation en pyrite. L'anomalie négative des espèces oxydées est conservée dans les sulfates océaniques, et se retrouve dans les produits issus de la réduction hydrothermale du sulfate.

I.3.2.2 Types de fractionnements associés aux mécanismes d'oxydation dans l'atmosphère actuelle

A la différence de l'atmosphère archéenne, notre atmosphère actuelle est un milieu oxydant et protégé des UV, dans ses basses couches, grâce à la couche d'ozone. A toutes les réactions d'oxydation sont associées des fractionnements, qui sont généralement dépendants de la masse (vis à vis du soufre).

Les trois modes d'oxydation à considérer dans la troposphère sont l'oxydation en phase gaz par les radicaux OH, et l'oxydation en phase hétérogène par O_3 ou H_2O_2 . En couplant l'analyse des isotopes stables du soufre dans la molécule de sulfate avec celle des isotopes de l'oxygène, il est possible d'identifier le mode d'oxydation emprunté (Harris et al., 2012; Savarino and Thiemens, 1999). Les trois processus produisent vis à vis du soufre des fractionnements dépendants de la masse. Il en va de même pour l'oxydation par OH dans la stratosphère, jugée majoritaire. Pourtant, la découverte d'anomalies isotopiques du soufre

dans des aérosols de sulfate stratosphérique indique que d'autres mécanismes, aux fractionnements inconnus, restent à identifier.

I.3.2.3 Origine stratosphérique du fractionnement indépendant de la masse

Au dessus de la couche d'ozone, le rayonnement UV autorise la photolyse des gaz soufrés (SO , SO_2 , SO_3), et les conditions y sont semblables à celles de l'atmosphère archéenne d'un point de vue radiatif. Comme nous venons de le voir, dans les roches archéennes, l'anomalie du soufre a été attribuée à des réactions de photolyse dans un milieu proche de l'anoxie (Farquhar et al., 2001; Ono et al., 2013b; Thiemens, 2006). Par analogie, l'anomalie des aérosols volcaniques a été attribuée à l'exposition du soufre aux UV, au cours de l'oxydation du SO_2 en H_2SO_4 dans la stratosphère. Cependant, l'origine de l'anomalie isotopique du soufre, qu'il s'agisse d'échantillons archéens ou volcaniques, a été largement débattue dans la communauté scientifique au cours des 15 dernières années (Farquhar et al., 2001; Hattori et al., 2012; Lyons, 2009; Ono et al., 2013a; Pavlov et al., 2005; Savarino et al., 2003a; Whitehill et al., 2015). En effet, la photolyse n'est pas l'unique mécanisme menant à un fractionnement indépendant de la masse (Watanabe, 2009; Zmolek et al., 1999). D'autre part, elle peut s'exercer à différents stades de l'oxydation. Il est donc intéressant de passer en revue les réactions, qui, à ce jour, pourraient intervenir dans les cycles géochimiques. Nous discuterons de leur potentielle implication dans le processus volcanique sur la base de cette synthèse.

Mécanismes générant des anomalies isotopiques

Bien que la photochimie en phase gaz soit l'hypothèse la plus largement partagée pour expliquer l'anomalie du soufre, d'autres mécanismes, dans des phases non gazeuses, produisent de telles signatures et méritent d'être mentionnés. Les travaux de Watanabe [2009] démontrent que la réduction thermochimique du sulfate (à haute température et en présence de matière organique) mène à un fractionnement indépendant de la masse. Ce mécanisme pourrait éventuellement concerner les roches archéennes, mais il est peu probable qu'il intervienne dans la signature isotopique des aérosols volcaniques. D'une part, parce que les échantillons de sulfate prélevés à proximité des volcans, n'ayant pas subi de passage dans la stratosphère, ne présentent pas d'anomalie isotopique (Mather et al., 2006), ce qui invalide une anomalie d'origine magmatique. D'autre part, comme observé

dans les carottes de glace, le signal isotopique évolue au cours du dépôt du panache volcanique, le $\Delta^{33}\text{S}$ passant d'une valeur positive à négative entre le début et la fin du dépôt, ce qui semble confirmer un fractionnement atmosphérique post-éruption. L'irradiation en phase liquide de certains composés organiques soufrés (Kopf and Ono, 2012) conduit également à des fractionnements indépendants de la masse. Ces deux derniers mécanismes étant liés à des effets magnétiques, ils n'affectent que des molécules ayant un spin nucléaire non nul (ne possédant pas un nombre pair de protons et de neutrons). Seul ^{33}S possède un spin nucléaire non nul, et serait donc porteur d'une signature indépendante de la masse si de tels processus étaient en jeu ; or les échantillons de glace montrent que ^{33}S et ^{36}S sont tous les deux affectés par le fractionnement indépendant de la masse. Les observations ne sont donc pas en accord avec les résultats de laboratoire sur ces mécanismes.

En phase gaz, les mécanismes conduisant à un fractionnement indépendant de la masse sont tous associés aux interactions avec le rayonnement solaire. La photo-polymerisation du CS_2 produit de larges signatures indépendantes de la masse (Zmolek et al., 1999), mais les très faibles concentrations atmosphériques de ce composé, qui alimente le bruit de fond de sulfate lui-même faible (dizaine de ppt en période de quiescence volcanique), rendent la potentielle contribution de ce composé au signal volcanique improbable (Romero and Thiemens, 2003). La photolyse de H_2S et OCS , ne génère pas (ou de très faibles) signatures indépendantes de la masse (Farquhar et al., 2000b; Lin et al., 2011; Schmidt et al., 2013), et des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ de signes identiques, ce qui s'oppose au signal anti corrélé observé dans le sulfate volcanique (abordé au chapitre 4). A ce jour, la photolyse du dioxyde de soufre est l'explication la plus largement partagée dans la communauté scientifique.

Photolyse des oxydes de soufre : l'hypothèse dominante

Les émissions volcaniques de soufre sont principalement SO_2 et H_2S (rapidement converti en SO_2). Ils sont oxydés par OH (voie d'oxydation supposée majoritaire) en acide sulfurique, dans les semaines qui suivent l'émission (Bekki and Pyle, 1994). C'est au cours de l'une des étapes de ce processus d'oxydation que le sulfate semble acquérir sa signature isotopique. Les voies d'oxydation traditionnelles (par radicaux OH, par O_3 ou H_2O_2) étant tous des processus dépendants de la masse vis à vis du soufre (Harris et al., 2012, 2013), ils ne permettent pas d'expliquer les signatures observées. La photolyse du SO_2 est actuellement le principal mécanisme avancé pour combler cette lacune. La photolyse du

SO₃ a également été invoquée et modélisée par Pavlov *et al.* (2005), mais elle prévoit un $\Delta^{33}\text{S}$ négatif sur les premiers sulfates volcaniques formés, ce qui est clairement en opposition avec les observations (voir I.2.3.3).

Nous avons vu au paragraphe III.1 que les isotopes ont des réactivités différentes, qui peuvent être directement liées à leurs différences de masse, ou gouvernées par des processus autres. Nous allons dans la suite examiner le cas particulier de la photochimie du dioxyde de soufre, et commenter l'effet d'une substitution isotopique sur sa photolyse, afin de mieux comprendre son origine possible dans l'anomalie isotopique des aérosols stratosphériques.

Le spectre d'absorption d'un composé illustre sa capacité à interagir avec une onde électromagnétique, suivant la longueur d'onde : une onde incidente, de longueur d'onde λ , est d'autant plus absorbée par une molécule que sa section efficace est grande, à cette longueur d'onde. Lorsqu'une molécule interagit avec une onde électromagnétique, l'énergie absorbée est essentiellement convertie en énergie électronique, mais également en énergie potentielle rovibrationnelle (vibrations et rotations).

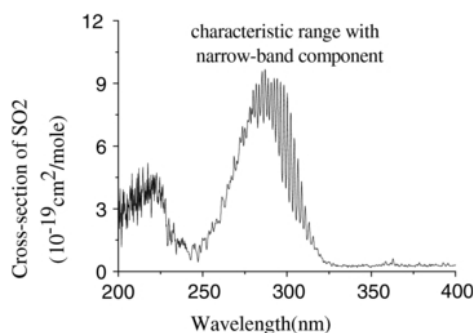


Figure 1.10 - Section efficace d'absorption du SO₂ en fonction de la longueur d'onde, dans l'UV.

Source : Feihu Song et al., 2012.

Les transitions électroniques du SO₂ excité sont responsables de la forme générale du continuum : deux bandes d'absorption dans l'UV (Fig. 1.10). En revanche, c'est aux transitions rotationnelles et vibrationnelles que l'on doit l'aspect dentelé du spectre. Du fait de sa structure non linéaire, la molécule de SO₂ a trois modes de rotation différents indépendants ; cette multiplicité des transitions d'états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle est à l'origine des structures fines (structures rovibrationnelles), superposées au continuum. Cette complexité du spectre doit être soulignée, car elle conduit aux fractionnements indépendants de la masse.

La première bande d'absorption du SO_2 s'étend de **180 à 235 nm**, c'est à dire entre la bande d'absorption de Schumann de O_2 (174 – 200 nm), et les bandes de Hartley de l'ozone (230 – 300 nm) (Seinfeld and Pandis, 1998). Il s'agit donc d'une petite fenêtre spectrale, qui s'ouvre en altitude, lorsque les concentrations de l'ozone et du dioxygène diminuent ; dans la stratosphère, elle permet la photolyse du SO_2 , c'est à dire la rupture d'une liaison S-O selon la réaction (Farquhar et al., 2001) :



La seconde bande d'absorption (250 to 320 nm), correspond à une énergie photonique trop faible pour dissocier directement le SO_2 , mais la photo excitation de la molécule est en revanche possible. Il n'y a dans ce cas pas de rupture de la liaison S-O. En revanche, SO_2 dans son état excité (SO_2^*) acquiert une anomalie isotopique, conservée pendant sa désexcitation, et transmise au sulfate par sa réaction avec le dioxygène (Hattori et al., 2012; Whitehill et al., 2015).



I.3.2.4 Impact d'une substitution isotopique sur le spectre d'absorption

Nous avons vu dans la partie III.1.2.2 l'influence d'une substitution isotopique, et donc d'une variation de masse, sur l'énergie vibrationnelle de la molécule. La section efficace d'absorption, autrement dit la surface effective d'interaction entre l'onde et la molécule, peut être vue comme la projection de la fonction d'onde de la molécule (à l'état fondamental) sur la surface d'énergie potentielle de l'état électronique excité (Miller and Yung, 2000) (Fig. 1.11).

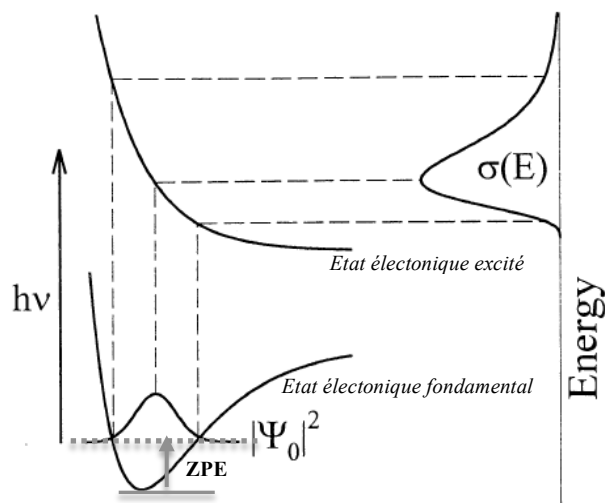


Figure 1.11 - Projection de la fonction d'onde sur l'état électronique excité, adapté de Millet et Yung (2000). Le spectre d'absorption obtenu via projection sur l'axe "Energy" est directement dépendant de la fonction d'onde Ψ , elle-même étant plus ou moins contrainte suivant le ZPE, donc le niveau d'énergie vibrationnelle de la molécule. Cette vue permet de constater directement l'effet d'une substitution isotopique (changement de ZPE) sur la section efficace d'absorption de la molécule.

La fonction d'onde est elle-même directement liée au ZPE : plus celui-ci est bas, plus l'aire de la fonction est restreinte. Cette approche permet d'appréhender le lien entre énergie vibrationnelle (à travers le ZPE) et section efficace d'absorption, qui sera logiquement impactée par une substitution isotopique. Par conséquent, la photolyse du SO_2 sera plus ou moins efficace selon l'isotope considéré, et sera le fruit de fractionnements dépendants de la masse. Nous allons voir dans la suite que les effets isotopiques associés à la photolyse ne sont pas uniquement associés aux différences de masse entre molécules, et que d'autres processus plus complexes, indépendants de la masse, doivent être considérés. Ces fractionnements peuvent survenir dans chacune des deux bandes d'absorption.

Effets isotopiques dans la bande d'absorption 250 - 320 nm

La photo-excitation, dans la deuxième bande d'absorption (250 to 350 nm), déjà proposée comme possible origine du fractionnement (Savarino et al. 2003), a récemment fait l'objet de recherches plus approfondies (Hattori et al., 2012). La photoexcitation de SO_2 ($\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO}_2^*$) délivre un $\Delta^{33}\text{S}$ positif à $^*\text{SO}_2$, qui est directement transmis à SO_3 (puis H_2SO_4) par la réaction rapide $\text{SO}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$. Cependant, Whitehill *et al.* (2015) ont montré expérimentalement que la photoexcitation du SO_2 mène à un enrichissement du sulfate en ^{33}S et en ^{36}S (autrement dit, des anomalies de même signe). Les états excités du $^{36}\text{SO}_2$ sont très proches les uns des autres, ce qui permet au $^{36}\text{SO}_2^*$ de passer d'un état excité à un

autre. Cette multiplicité d'états excités possibles augmente la stabilité du $^{36}\text{SO}_2^*$ de façon imprévue, et mène à cet enrichissement non attendu.

Effets isotopiques dans la bande d'absorption 180 - 235 nm

Dans la première bande d'absorption, deux mécanismes différents peuvent conduire à un fractionnement indépendant de la masse, tous deux étant liés à la structure particulière du spectre. Comme décrit par Danielache et al. (2008), et plus récemment par Endo et al. (2015), le spectre se trouve modifié de manière complexe lors d'une substitution isotopique : elle conduit à des variations de la taille et de la position des pics d'absorption (Fig. 1.12).

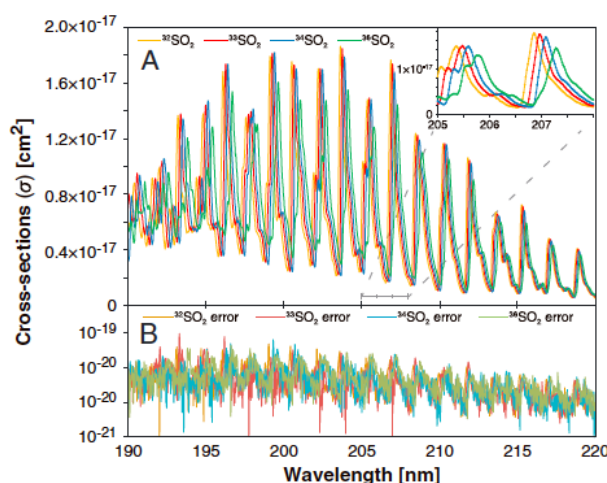


Figure 1.12 - Sections efficaces d'absorption (cm^2) pour les 4 isotopologues du $^x\text{SO}_2$ entre 190 et 220 nm (encadré A), et erreurs de mesures associées (1σ) (encadré B). Illustration de l'effet d'une substitution isotopique sur le spectre d'absorption dans la première bande d'absorption : décalage des pics vers la droite pour les isotopes lourds, et déformation/variation de la taille du pic. Source : Endo et al. (2015)

1. La variation dans la taille des pics du spectre agit directement sur le taux de photolyse du SO_2 à travers des effets isotopiques cinétiques primaires. Plus explicitement, les vitesses de photolyse dépendent de la section efficace de la molécule, et sont donc modifiées par une substitution (Farquhar et al., 2000b, 2001). Il peut alors émerger un fractionnement non dépendant de la masse. On notera que cette désignation est trompeuse, dans le sens où la masse intervient dans le fractionnement, mais elle n'est pas le seul paramètre gouvernant ce fractionnement. Comme on le constate dans la figure 1.12, les pics d'absorption ne sont pas affectés de la même façon suivant l'isotopologue considéré, tant dans leur forme que dans leur taille.

2. Le décalage des pics en longueur d'onde, associé à toute substitution isotopique, et la présence des structures fines dans le spectre du SO₂, entraînent un effet isotopique appelé en anglais "self-shielding". Ce terme ne trouve pas réellement d'équivalent français mais pourrait être remplacé par le terme d'autoprotection. Ce processus résulte de l'effet "parasol" exercé par une dense couche de molécules, qui empêche le rayonnement solaire d'atteindre les couches inférieures. Ainsi dans le cas de la photolyse, il s'agirait d'un nuage de SO₂ suffisamment épais pour que seules les couches supérieures puissent être photolysées. En réalité, l'effet est largement contrôlé par l'isotope majoritaire, dans notre cas le ³²SO₂; du fait du décalage des spectres (structurés) des différents isotopologues, cet effet de bouclier est opéré par ³²SO₂ et n'affecte que le ³²SO₂, puisque les photons interagissant avec ³³SO₂, ³⁴SO₂, ³⁶SO₂ sont transmis. L'effet du self-shielding reste relativement controversé. Il semble validé par de récentes études (Lyons, 2009; Ono et al., 2013b; Whitehill et al., 2015), qui mettent en évidence une augmentation de l'anomalie isotopique lorsque la pression de SO₂ augmente. Cependant, (Masterson et al., 2011) questionnent l'hypothèse du self-shielding en mettant en évidence un lien entre pression de gaz et fractionnement isotopique. Dans cette étude, l'anomalie isotopique semble d'avantage reliée à la pression de gaz, qu'à la composition du gaz, et des résultats semblables sont obtenus, que la colonne de gaz soit majoritairement composée de SO₂ ou d'hélium, gaz "transparent" aux UV sur les longueurs d'ondes affectant le dioxyde de soufre. Une récente étude (Endo et al., 2015) soutient par ailleurs que les différences de sections efficaces entre isotopologues suffisent à expliquer le fractionnement indépendant de la masse observé dans les échantillons archéens.

Pour être valable, le mécanisme indépendant de la masse supposé doit :

1. Expliquer l'émergence de la signature observée dans les échantillons naturels.
2. Justifier la conservation du signal.

La photolyse du SO₂ est à même d'expliquer la naissance de la signature isotopique. En revanche la conservation du signal est plus délicate à justifier. En effet, après la réaction de photolyse du SO₂ selon la réaction (R. 1.6), le monoxyde de soufre SO porte une anomalie $\Delta^{33}\text{S}$ positive. Le réservoir de SO₂ est quant à lui appauvri, et porte alors une anomalie négative. Cependant, le SO a une durée de vie très courte et est très rapidement ré oxydé en SO₂ selon la réaction suivante :



Le SO₂ reformé par R. 1.8 porte, comme SO, une anomalie négative, mais celle-ci est perdue immédiatement : par mélange avec le réservoir initial de SO₂, qui porte lui une anomalie négative, tout fractionnement est annulé. La voie d'oxydation par photolyse est donc avortée. L'oxydation du SO₂ en H₂SO₄ se fait finalement intégralement par l'intermédiaire des radicaux OH, et les anomalies temporairement créées ne sont pas transmises au produit final. Whitehill et al. (2015), proposent une réaction alternative à la réaction (R.1.8), par laquelle SO ne serait pas entièrement re oxydé en SO₂ ; il serait également partiellement oxydé directement en SO₃



L'anomalie portée par SO est par cette voie transmise aux aérosols d'acide sulfurique, et préservée via la séparation physique entre gouttelettes d'aérosols (H₂SO₄) et réservoir gazeux (SO₂). Cette réaction, bien que connue, a longtemps été jugée trop lente pour jouer un rôle déterminant dans la stratosphère (Black et al., 1982). Ces considérations ont pourtant été réévaluées dans les travaux de Whitehill *et al.* (2015), qui soutiennent que même si la contribution de (R.1.9) est minoritaire par rapport à celle de (R.1.8), elle est suffisante pour transmettre une anomalie aux aérosols de sulfate. Celle-ci sera certes diluée par la voie d'oxydation dépendante de la masse, mais reste visible si le fractionnement initialement produit est important.

Cette synthèse tend à conclure sur la photolyse du SO₂ comme origine du fractionnement stratosphérique. Les deux mécanismes associés à la photolyse (effet isotopique photochimique primaire, et self-shielding) méritent d'être considérés, et leur importance respective reste à déterminer (Masterson et al., 2011; Ono et al., 2013b). Nous verrons dans la partie résultat en quoi les nouvelles données obtenues au cours de cette thèse valident ou invalident ces travaux de laboratoire.

I.4 Résumé du projet de thèse

Les travaux de recherche portant sur l'impact climatique du volcanisme sont multiples. Par la méthode glaciologique, la communauté scientifique a tenté de quantifier ce forçage en

s'appuyant sur les flux de sulfate déposés à la suite d'une éruption. Ces dépôts étant fortement liés au lieu de l'éruption, aux conditions météorologiques, et aux effets de site, ils comportent une variabilité importante qui rend leur interprétation délicate. Nous proposons ici une approche différente, s'appuyant sur la composition isotopique du sulfate déposé, et permettant d'identifier les éruptions à fort impact climatique (dites stratosphériques) dans un enregistrement glaciaire. L'étude se base sur des carottes de Dôme C, Antarctique (75°06'S, 123°21'E) et couvre les 2600 dernières années environ. Elle a été initiée par la découverte d'une anomalie isotopique du soufre, propre aux éruptions stratosphériques, et associée à la photolyse du SO₂ dans la stratosphère (Fig. 1.13).

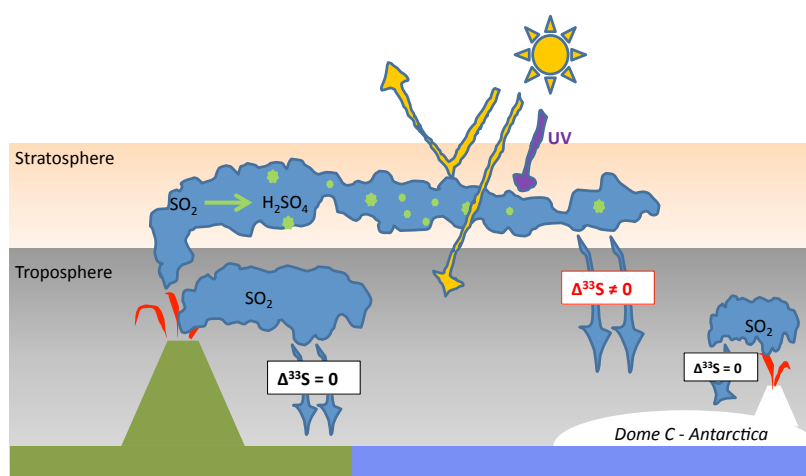


Figure 1.13 – L'anomalie isotopique du soufre permet de distinguer les éruptions stratosphériques des éruptions troposphériques.

Au delà de la discrimination entre éruptions stratosphériques et troposphériques, cette thèse a été l'occasion d'approfondir notre connaissance des mécanismes atmosphériques à l'origine de ces anomalies. Grâce à la description détaillée de l'évolution temporelle du signal isotopique, elle apporte des éléments de réponse à un débat scientifique amorcé 15 ans en arrière, par la découverte des anomalies du soufre dans les roches archéennes. L'étude des isotopes de l'oxygène dans le sulfate volcanique n'a pas été l'objet de mes recherches. Néanmoins, quelques résultats présentés à la fin de l'étude viendront appuyer la potentielle complémentarité des analyses du soufre et de l'oxygène, et les perspectives qu'elles offrent dans notre connaissance de la dynamique du panache volcanique.

Références

- Baillie, M. G. L. and McAneney, J.: Tree ring effects and ice core acidities clarify the volcanic record of the 1st millennium, *Clim. Past Discuss.*, 10(2), 1799–1820, doi:10.5194/cpd-10-1799-2014, 2014.
- Baroni, M., Thiemens, M. H., Delmas, R. J. and Savarino, J.: Mass-Independent Sulfur Isotopic, *Science* (80-.), (January), 2007.
- Baroni, M., Savarino, J., Cole-Dai, J., Rai, V. K. and Thiemens, M. H.: Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 113(D20), 1–12, doi:10.1029/2008JD010185, 2008.
- Bekki, S.: Oxidation of volcanic SO₂: a sink for stratospheric OH and H₂O, *Geophys. Res. Lett.*, 22(8), 913–916, 1995.
- Bekki, S. and Pyle, J. A.: A two-dimensional modeling study of the volcanic eruption of Mount Pinatubo of SO₂ and aerosol data (aerosol absence of homogeneous nucleation in the model seems to lead to significant discrepancies in the timing of the peak in aerosol loading and the ma, , 99, 1994.
- Bindeman, I. N. and Farquhar, J.: Rare sulfur and triple oxygen isotope geochemistry of volcanogenic sulfate aerosols, , 71, 2326–2343, doi:10.1016/j.gca.2007.01.026, 2007.
- Black, G., Sharpless, R. L. and Slanger, T. G.: RATECOEFFICIENTSAT298KFORSO REACTIONS, , 90(1), 55–58, 1982.
- Bluth, G. J. S., Doiron, S. D., Schnetzler, C., Krueger, A. J. and Walter, S.: Global tracking of the SO₂ clouds from the june, 1991 Mount Pinatubo Eruptions, *Geophys. Res. Lett.*, 19(2), 151–154, 1992.
- De Boer, J. Z. and Sanders, D. T.: *Volcanoes in Human History: The Far-reaching Effects of Major Eruptions*, edited by Princeton Editorial Associates, Princeton University Press., 2002.
- Budner, D. and Cole-dai, J.: The Number and Magnitude of Large Explosive Volcanic Eruptions Between 904 and 1865 A . D .: Quantitative Evidence From a New South Pole Ice Core, , 165–176, 2003.
- Castellano, E., Becagli, S., Jouzel, J., Migliori, A. and Severi, M.: Volcanic eruption frequency over the last 45 ky as recorded in Epica-Dome C ice core (East Antarctica) and its relationship with climatic changes, , 42, 195–205, doi:10.1016/j.gloplacha.2003.11.007, 2004.

- Castellano, E., Becagli, S., Hansson, M., Hutterli, M., Petit, J. R., Rampino, M. R., Severi, M., Steffensen, J. P., Traversi, R. and Udisti, R.: Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core, *J. Geophys. Res.*, 110(D6), 1–12, doi:10.1029/2004JD005259, 2005.
- Chacko, T., Tg, A., Cole, D. R. and Horita, J.: Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation Factors Applicable to Geologic Systems, (1977), 1999.
- Chin, M. and Jacob, D. J.: Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: A global model analysis primarily by dry deposition wet is relatively more Anthropogenic influence on SO₄²⁻ decreases rapidly with altitude because of efficient scavenging of SO₂ and in de, *J. Geophys. Res.*, 101(D13), 18691–18699, 1996.
- Clayton, R. N., Grossman, L. and Mayeda, T. K.: A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites, *Science* (80-.), 182(4111), 485–488, 1973.
- Cole-dai, J., Ferris, D. G., Lanciki, A. L., Savarino, J., Thiemens, M. H. and McConnell, J. R.: Two likely stratospheric volcanic eruptions in the 1450s C. E. found in a bipolar, subannually dated 800 year ice core record, , 118, 1–8, doi:10.1002/jgrd.50587, 2013.
- Coplen, T. B.: Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 25(17), 2538–2560, doi:10.1002/rcm.5129, 2011.
- Crowley, T. J. and Unterman, M. B.: Technical details concerning development of a 1200-yr proxy index for global volcanism, *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, 5(1), 1–28, doi:10.5194/essdd-5-1-2012, 2012.
- Crowley, T. J. and Unterman, M. B.: Technical details concerning development of a 1200 yr proxy index for global volcanism, *Earth Syst. Sci. Data*, 5(1), 187–197, doi:10.5194/essd-5-187-2013, 2013.
- Crutzen, P. J.: The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 3(2), 73, doi:10.1029/GL003i002p00073, 1976.
- D'Arrigo, R., Wilson, R. and Anchukaitis, K. J.: Volcanic cooling signal in tree ring temperature records for the past millennium, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118(16), 9000–9010, doi:10.1002/jgrd.50692, 2013.
- Danielache, S. O., Eskebjerg, C., Johnson, M. S. and Ueno, Y.: High-precision spectroscopy of ³²S, ³³S, and ³⁴S sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects, , 113, 1–14, doi:10.1029/2007JD009695, 2008.
- Dansgaard, W. and Johnsen, S. J.: A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland, *J. Glaciol.*, 8(53), 215–223, 1969.

- Delmas, R., Mérieux, G. and Peuch, V.-H.: *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin., 2005.
- Delmas, R. J., Legrand, M., Aristarain, A. J. and Zanolini, F.: Volcanic deposits in antarctic snow and ice, *J. Geophys. Res.*, 90(D7), 901–920, 1985.
- Devine, D. and Island, R.: we studied are generally unknown . Specifically , we could not assume that a given magma was saturated tend to be more abundant near crystal rims than, *Methods*, 89, 6309–6325, 1984.
- Domagal-goldman, S. D., Kasting, J. F., Johnston, D. T. and Farquhar, J.: Organic haze , glaciations and multiple sulfur isotopes in the Mid-Archean Era, , 269, 29–40, doi:10.1016/j.epsl.2008.01.040, 2008.
- Emile-Geay, J., Cane, M., Seager, R., Kaplan, A. and Almasi, P.: El Nino as a mediator of the solar influence on climate, *Paleoceanography*, 22(3), 1–16, doi:10.1029/2006PA001304, 2007.
- Endo, Y., Danielache, S. O., Ueno, Y., Hattori, S., Johnson, M. S., Yoshida, N. and Kjaergaard, H. G.: *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, , 2546–2557, doi:10.1002/2014JD021671.Received, 2015.
- Erbland, J., Vicars, W. C., Savarino, J., Morin, S., Frey, M. M., Frosini, D., Vince, E. and Martins, J. M. F.: Air-snow transfer of nitrate on the East Antarctic Plateau - Part 1: Isotopic evidence for a photolytically driven dynamic equilibrium in summer, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(13), 6403–6419, doi:10.5194/acp-13-6403-2013, 2013.
- Farquhar, J., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H.: A ^{33}S enrichment in ureilite meteorites: Evidence for a nebular sulfur component, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(10), 1819–1825, doi:10.1016/S0016-7037(00)00356-2, 2000a.
- Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H.: Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites, , 404(March), 50–52, 2000b.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S. and Thiemens, M. H.: Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO_2 photolysis: Implications for the early atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 106(E12), 32829, doi:10.1029/2000JE001437, 2001.
- Fischer, E.: Climate response to major volcanic eruptions, CLIVAR/PAGES Intersect. Panel, 13(3), 2006.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. and Van Dorland, R.: Radiative Forcing of Climate Change, in *Climate Change 2007: The Physical*

- Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., 2007.
- Frey, M. M., Savarino, J., Morin, S., Erbland, J. and Martins, J. M. F.: Photolysis imprint in the nitrate stable isotope signal in snow and atmosphere of East Antarctica and implications for reactive nitrogen cycling, , (2), 8681–8696, doi:10.5194/acpd-9-12559-2009, 2009.
- Gao, C., Oman, L., Robock, A. and Stenchikov, G. L.: Atmospheric volcanic loading derived from bipolar ice cores : Accounting for the spatial distribution of volcanic deposition, , 112, 1–18, doi:10.1029/2006JD007461, 2007.
- Gao, C., Robock, A. and Ammann, C.: Volcanic forcing of climate over the past 1500 years : An improved ice core-based index for climate models, , 113, 1–15, doi:10.1029/2008JD010239, 2008.
- Granier, C., Artaxo, P. and Reeves, C. E.: Advances in global change research: Emissions of atmospheric trace compounds., 2004.
- Guo, L., Tanaka, N., Schell, D. M. and Santschi, P. H.: Nitrogen and carbon isotopic composition of high-molecular-weight dissolved organic matter in marine environments, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 252, 51–60, doi:10.1016/j.marchem.2004.07.002, 2004.
- Hammer, C. U.: Past volcanism revealed by Greenland Ice Sheet impurities, *Nature*, 270, 482–486, 1977.
- Hammer, C. U., Clausen, H. B. and Dansgaard, W.: Past volcanism and climate revealed by Greenland ice cores, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 11(1), 3–10, doi:10.1016/0377-0273(81)90071-8, 1981.
- Harris, E., Sinha, B., Foley, S., Crowley, J. N., Borrmann, S. and Hoppe, P.: and Physics Sulfur isotope fractionation during heterogeneous oxidation of SO₂ on mineral dust, , 4867–4884, doi:10.5194/acp-12-4867-2012, 2012.
- Harris, E., Sinha, B., Pinxteren, D. Van, Tilgner, A., Fomba, K. W., Schneider, J., Roth, A., Gnauk, T., Fahlbusch, B., Mertes, S., Lee, T., Collett, J., Foley, S., Borrmann, S., Hoppe, P. and Herrmann, H.: Enhanced Role of Transition Metal Oxidation of SO₂, , 727, doi:10.1126/science.1230911, 2013.
- Hattori, S., Schmidt, J. a, Johnson, M. S., Danielache, S. O., Yamada, A., Ueno, Y. and Yoshida, N.: SO₂ photoexcitation mechanism links mass-independent sulfur isotopic fractionation in cryospheric sulfate to climate impacting volcanism., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 110(44), 17656–61, doi:10.1073/pnas.1213153110, 2012.

- Hogg, a., Lowe, D. J., Palmer, J., Boswijk, G. and Ramsey, C. B.: Revised calendar date for the Taupo eruption derived by ^{14}C wiggle-matching using a New Zealand kauri ^{14}C calibration data set, *The Holocene*, 22(4), 439–449, doi:10.1177/0959683611425551, 2012.
- Holland, H. D.: Why the atmosphere became oxygenated: A proposal, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(18), 5241–5255, doi:10.1016/j.gca.2009.05.070, 2009.
- Hulston, J. R. and Thode, H. G.: Variations in the S33, S34, and S36 Contents of Meteorites and Their Relation to Chemical and Nuclear Effects, *J. Geophys. Res.*, 70(14), 3475–3484, 1965.
- Junge, C. E., Chagnon, C. W. and Manson, J. E.: Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, 18(1), 81–108, 1961.
- Kopf, S. and Ono, S.: Sulfur mass-independent fractionation in liquid phase chemistry: UV photolysis of phenacylphenylsulfone as a case study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 85, 160–169, doi:10.1016/j.gca.2012.02.008, 2012.
- Lanciki, A., Cole-dai, J., Thiemens, M. H. and Savarino, J.: Sulfur isotope evidence of little or no stratospheric impact by the 1783 Laki volcanic eruption, , 39(November 2011), 1–5, doi:10.1029/2011GL050075, 2012.
- Langway, C. C., Osada, K., Clausen, H. B., Hammer, C. U. and Shoji, H.: A 10-century comparison of prominent bipolar volcanic events in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 100(D8), 16241, doi:10.1029/95JD01175, 1995.
- Lavigne, F., Degeai, J., Komorowski, J., Guillet, S. and Robert, V.: Source of the great A . D . 1257 mystery eruption unveiled , Samalas volcano , Rinjani Volcanic Complex , Indonesia , , doi:10.1073/pnas.1307520110, 2013.
- Legrand, M. and Delmas, R. J.: A 220-year continuous record of volcanic H_2SO_4 in the Antarctic ice sheet, *Nature*, 327, 671–676, 1987.
- Libois, Q., Picard, G., Arnaud, L., Morin, S. and Brun, E.: Modeling the impact of snow drift on the decameter-scale variability of snow properties on the Antarctic Plateau, , 662–681, doi:10.1002/2014JD022361.Received, 2014.
- Lin, Y., Sim, M. S. and Ono, S.: and Physics Multiple-sulfur isotope effects during photolysis of carbonyl sulfide, , 4, 10283–10292, doi:10.5194/acp-11-10283-2011, 2011.
- Lyons, J. R.: Atmospherically-derived mass-independent sulfur isotope signatures , and incorporation into sediments, *Chem. Geol.*, 267(3-4), 164–174, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.027, 2009.

- Masterson, A. L., Farquhar, J. and Wing, B. A.: Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide : Pressure and third body effects, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 306(3-4), 253–260, doi:10.1016/j.epsl.2011.04.004, 2011.
- Mather, T. A., McCabe, J. R., Rai, V. K., Thiemens, M. H., Pyle, D. M., Heaton, T. H. E., Sloane, H. J. and Fern, G. R.: Oxygen and sulfur isotopic composition of volcanic sulfate aerosol at the point of emission, , 111, 1–9, doi:10.1029/2005JD006584, 2006.
- Mckeen, S. A., Liu, S. C. and Kiang, C. S.: On the chemistry of stratospheric SO₂ from volcanic eruptions, *Deep Sea Res. Part B. Oceanogr. Lit. Rev.*, 31(12), 854, doi:10.1016/0198-0254(84)93253-9, 1984.
- Metzner D., Kutterolf and Timmreck, M. T. C.: Radiative forcing and climate impact resulting from SO₂ injections based on a 200 , 000-year record of Plinian eruptions along the Central American Volcanic Arc, , 2063–2079, doi:10.1007/s00531-012-0814-z, 2014.
- Miller, C. E. and Yung, Y. L.: Photo-induced isotopic fractionation, *J. Geophys. Res.*, 2000.
- Miller, G. H., Geirsdóttir, Á., Zhong, Y., Larsen, D. J., Otto-Bliesner, B. L., Holland, M. M., Bailey, D. A., Refsnider, K. A., Lehman, S. J., Southon, J. R., Anderson, C., Björnsson, H. and Thordarson, T.: Abrupt onset of the Little Ice Age triggered by volcanism and sustained by sea-ice/ocean feedbacks, *Geophys. Res. Lett.*, 39(2), L02708, doi:10.1029/2011gl050168, 2012.
- Ono, S., Eigenbrode, J. L., Pavlov, A. a., Kharecha, P., Rumble, D., Kasting, J. F. and Freeman, K. H.: New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 213(1-2), 15–30, doi:10.1016/S0012-821X(03)00295-4, 2003.
- Ono, S., Whitehill, A. R. and Lyons, J. R.: Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis, , 118(October 2012), 2444–2454, doi:10.1002/jgrd.50183, 2013a.
- Ono, S., Whitehill, A. and Lyons, J.: Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis, *J. Geophys.*, doi:10.1002/2012JD019002, 2013b.
- Oppenheimer, C.: Climatic, environmental and human consequences of the largest known historic eruption: Tambora volcano (Indonesia) 1815, *Prog. Phys. Geogr.*, 27(2), 230–259, doi:10.1191/0309133303pp379ra, 2003.
- Palais and Zielinski, G. A.: Inter-hemispheric transport of volcanic ash from a 1259 A.D., , 19(8), 801–804, 1992.

- Patris, N., Delmas, R. J. and Jouzel, J.: Isotopic signatures of sulfur in shallow Antarctic ice cores, , 105, 7071–7078, 2000.
- Pavlov, A. A. and Kasting, J. F.: Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes in Archean Sediments: Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere, *Astrobiology*, 2002.
- Pavlov, A. A., Mills, M. J. and Toon, O. B.: Mystery of the volcanic mass-independent sulfur isotope fractionation signature in the Antarctic ice core, , 32, 32–35, doi:10.1029/2005GL022784, 2005.
- Preunkert, S., Jourdain, B., Legrand, M., Udisti, R., Becagli, S. and C1. Preunkert, S. et al. Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions. *J. Geophys. Res.* 113, D15302 (2008).
- erri, O.: Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions, *J. Geophys. Res.*, 113(D15), D15302, doi:10.1029/2008JD009937, 2008.
- Rampino, M. R. and Self, S.: Historic eruptions of Tambora (1815), Krakatau (1883), and Agung (1963), their stratospheric aerosols, and climatic impact, *Quat. Res.*, 18(2), 127–143, doi:10.1016/0033-5894(82)90065-5, 1982.
- Rampino, M. R. and Self, S.: Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption, *Nature*, 356, 133–135, 1992.
- Rasmussen, S. O., Bigler, M., Blunier, T., Buchardt, S. L., Clausen, H. B., Cvijanovic, I., Johnsen, S. J., Fischer, H., Gkinis, V., Guillevic, M., Hoek, W. Z., Lowe, J. J., Pedro, J., Popp, T., Seierstad, I. K., Steffensen, J. P., Svensson, a M., Vallelonga, P., Vinther, B. M., Wheatley, J. J. and Winstrup, M.: A stratigraphic framework for robust naming and correlation of abrupt climatic changes during the last glacial period based on three synchronized Greenland ice core records, *Quat. Sci. Rev.*, 106, 14–28, doi:10.1016/j.quascirev.2014.09.007, 2014.
- Robock, A.: IC ERUPTIONS, , (1998), 191–219, 2000a.
- Robock, A.: Volcanic eruption and climate, , (1998), 191–219, 2000b.
- Robock, A., Ammann, C. M., Oman, L., Shindell, D., Levis, S. and Stenchikov, G.: Did the Toba volcanic eruption of 74 ka B.P. produce widespread glaciation?, , 114, 1–9, doi:10.1029/2008JD011652, 2009.
- Romero, A. B. and Thieme, M. H.: Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols, , 108, doi:10.1029/2003JD003660, 2003.

- Rothlisberger, R., Hutterli, M. A., Wolff, E. W., Mulvaney, R., Fischer, H., Bigler, M., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.-L. and Steffensen, J. P.: Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores: a detailed description of post-depositional processes, *Ann. Glaciol.*, 35(1), 209–216(8), 2002.
- Saltzman, E. S.: Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide, in: *Ice core studies of global biogeochemical cycles*, Ice Core S., 1995.
- Savarino, J. and Thiemens, M. H.: Mass-Independent Oxygen Isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) Fractionation Found in H_2S , 9221–9229, 1999.
- Savarino, J., Bekki, S., Cole-dai, J. and Thiemens, M. H.: Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions, *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 4671, doi:10.1029/2003JD003737, 2003a.
- Savarino, J., Romero, A., Bekki, S. and Thiemens, M. H.: UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *J. Geophys. Res.*, 30(21), 9–12, doi:10.1029/2003GL018134, 2003b.
- Schmidt, A., Thordarson, T., Oman, L. D., Robock, A. and Self, S.: Climatic impact of the long-lasting 1783 Laki eruption : Inapplicability of mass-independent sulfur isotopic composition measurements, *J. Geophys. Res.*, 117, 1–10, doi:10.1029/2012JD018414, 2012.
- Schmidt, J. A., Johnson, M. S., Hattori, S., Yoshida, N., Nambu, S. and Schinke, R.: OCS photolytic isotope effects from first principles : sulfur and carbon isotopes , temperature dependence and implications for the, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1511–1520, doi:10.5194/acp-13-1511-2013, 2013.
- Schoene, B., Samperton, K. M., Eddy, M. P., Keller, G., Adatte, T., Bowring, S. A., Khadri, S. F. R. and Gertsch, B.: U-Pb geochronology of the Deccan Traps and relation to the end-Cretaceous mass extinction, *J. Geophys. Res.*, 347(6218), 9–12, 2015.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-Interscience publication., 1998.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Layman, L., Maselli, O., Mcgwire, K., Pasteris, D., Dahl-jensen, D., Steffensen, J. P., Vinther, B., Edwards, R., Mulvaney, R. and Kipfstuhl, S.: A new bipolar ice core record of volcanism from WAIS Divide and NEEM and implications for climate forcing of the last 2000 years, *J. Geophys. Res.*, 118, 1151–1169, doi:10.1029/2012JD018603, 2013.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Toohey, M., Curran, M., Das, S. B., Edwards, R., Isaksson, E., Kawamura, K., Kipfstuhl, S., Krüger, K., Layman, L., Maselli, O. J., Motizuki, Y.,

- Motoyama, H. and Pasteris, D. R.: Insights from Antarctica on volcanic forcing during the Common Era, , 4(July), doi:10.1038/NCLIMATE2293, 2014.
- Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J. R., Welten, K. C., Plunkett, G., Ludlow, F., Büntgen, U., Caffee, M., Chellman, N., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Kostick, C., Maselli, O. J., Mekhaldi, F., Mulvaney, R., Muscheler, R., Pasteris, D. R., Pilcher, J. R., Salzer, M., Schüpbach, S., Steffensen, J. P., Vinther, B. M. and Woodruff, T. E.: Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years, *Nature*, 523(7562), 543–549, doi:10.1038/nature14565, 2015.
- Solomon, S.: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, *Rev. Geophys.*, 37(3), 275, doi:10.1029/1999RG900008, 1999.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H. L. and Chen, Z.: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis.*, 2007.
- Stothers, R. B.: The great Tambora Eruption in 1815 and Its Aftermath, *Science* (80-), 1984.
- Thiemens, M. H.: History and Applications of Mass-Independent Isotope Effects, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34(1), 217–262, doi:10.1146/annurev.earth.34.031405.125026, 2006.
- Thiemens, M. H. and Heidenreich, J. E.: The Mass-Independent Fractionation of Oxygen: A Novel Isotope Effect and its Possible Cosmochemical Implications, *Science* (80-), 219(4588), 1073–1075, 1983.
- Urey, H. C.: *The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances*, 1946.
- Vidal, C. M., Komorowski, J.-C., Métrich, N., Pratomo, I., Kartadinata, N., Prambada, O., Michel, A., Carazzo, G., Lavigne, F., Rodysill, J., Fontijn, K. and Surono: Dynamics of the major plinian eruption of Samalas in 1257 A.D. (Lombok, Indonesia), *Bull. Volcanol.*, 77(9), 73, doi:10.1007/s00445-015-0960-9, 2015.
- Watanabe, Y.: Anomalous Fractionations of Sulfur, , 370, doi:10.1126/science.1169289, 2009.
- Whitehill, a. R., Jiang, B., Guo, H. and Ono, S.: SO₂ photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(4), 1843–1864, doi:10.5194/acp-15-1843-2015, 2015.
- Wigley, T. M. L., Ammann, C. M. and Raper, S. C. B.: Effect of climate sensitivity on the response to volcanic forcing, , 110, 1–8, doi:10.1029/2004JD005557, 2005.

- Wignall, P.: The Link between Large Igneous Province Eruptions and Mass Extinctions, *Elements*, 1(5), 293–297, doi:10.2113/gselements.1.5.293, 2005.
- Wilson, C. J. N.: Stratigraphy, chronology, styles and dynamics of late Quaternary eruptions from Taupo volcano, New Zealand, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 343, 205–306, 1993.
- WMO (World Meteorological Organization): WMO/SPARC Scientific Assessment of Stratospheric Aerosol Properties (ASAP), , (1295) [online] Available from: <http://www.sparc-climate.org/publications/sparc-reports/sparc-report-no4/>, 2006.
- Wolff, E. W., Cook, E., Barnes, P. R. F. and Mulvaney, R.: Signal variability in replicate ice cores, *J. Glaciol.*, 51(174), 462–468, doi:10.3189/172756505781829197, 2005.
- Young, E. D., Galy, A. and Nagahara, H.: Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(6), 1095–1104, 2002.
- Zielinski, G.: A 110,000-Yr Record of Explosive Volcanism from the GISP2 (Greenland) Ice Core, *Quat. Res.*, 45(2), 109–118, doi:10.1006/qres.1996.0013, 1996.
- Zielinski, G. A.: Stratospheric loading and optical depth estimates of explosive volcanism over the last 2100 years derived from the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core, *J. Geophys. Res.*, 1995.
- Zielinski, G. A.: Use of paleo-records in determining variability within the volcanism–climate system, *Quat. Sci. Rev.*, 19(1-5), 417–438, doi:10.1016/S0277-3791(99)00073-6, 2000.
- Zielinski, G. A., Mayewski, P. a., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twickler, M. S., Morrison, M., Meese, D. A., Gow, A. J. and Alley, R. B.: Record of Volcanism Since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland Ice Core and Implications for the Volcano-Climite System, *Science* (80-.), 1994.
- Zmolek, P., Xu, X., Jackson, T., Thiemens, M. H. and Trogler, W. C.: Large Mass Independent Sulfur Isotope Fractionations during the Photopolymerization of $^{12}\text{CS}_2$ and $^{13}\text{CS}_2$, *J. Phys. Chem. A*, 103(15), 2477–2480, doi:10.1021/jp9907140, 1999.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

L'analyse isotopique du soufre est l'aboutissement d'un processus long et délicat. Le chemin expérimental parcouru par un seul échantillon, du forage à l'analyse au spectromètre de masse, représente à lui seul des heures de travail.

La première difficulté est associée aux faibles concentrations de sulfate dans la glace. La mesure au spectromètre de masse requiert une quantité de matière minimale pour être fiable. En deçà d'une micromole, les incertitudes de mesure augmentent. Pour assurer cette quantité minimum, deux solutions sont envisageables. On peut réaliser un seul échantillon par éruption, et obtenir une valeur isotopique unique, qui sera un bilan isotopique de l'éruption. Le problème est que, comme explicité dans la thèse de Mélanie Baroni (Baroni, 2006) la mesure « bulk » ne permet pas d'étudier l'évolution temporelle du signal, et ne permet pas forcément de conclure sur le caractère stratosphérique ; Si anomalies négative et positive, qui se succèdent au cours du dépôt, se compensent totalement, on peut observer une anomalie nulle sur l'analyse

globale d'une éruption stratosphérique. La deuxième solution qui consiste à diviser l'éruption en plusieurs échantillons, a donc été adoptée. La stratégie d'échantillonnage a été conservée tout au long de mon travail ; le nombre d'échantillons varie sensiblement suivant la taille et la géométrie du pic volcanique, mais la découpe de l'évènement prend typiquement la forme suivante:

Bruit de fond 1 - début dépôt - pic du dépôt - fin du dépôt - bruit de fond 2

Pour parvenir à un tel nombre d'échantillons par éruption, tout en assurant la quantité minimale de matière nécessaire aux analyses isotopiques, il a été nécessaire de forer 5 carottes. Les forages ont eu lieu à Dôme C, Antarctique, sur une trajectoire rectiligne, à 1 m les uns des autres, au cours de la campagne d'été 2010 / 2011.

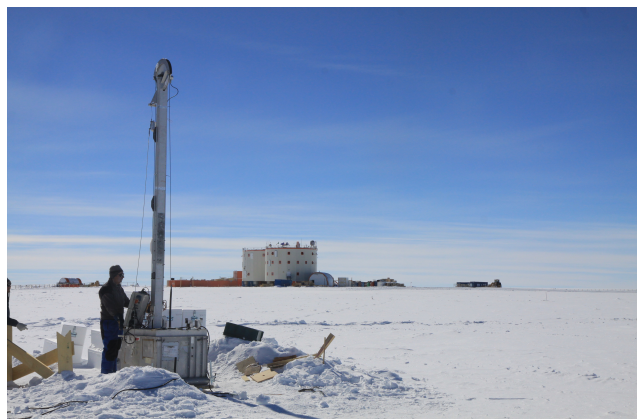


Figure 2.1 - Photo du forage des carottes VolSol- 2010/2011 - Dôme C. Source : B. Jourdain

Les profils de sulfate des carottes ont été obtenus sur le terrain. Les premiers 30 m ont été analysés au cours de la campagne 2010/2011 par chromatographie ionique. Les 70 m restants de chaque carotte ont été analysés l'été austral suivant, au cours de la campagne 2011/2012. Une fois les profils de sulfate obtenus (Fig. 2.2), les éruptions volcaniques ont été localisées sur chacune des carottes, à l'aide d'un algorithme de détection. Seules les carottes contenant une éruption volcanique et son bruit de fond ont été rapatriées à Grenoble, et stockées dans un entrepôt frigorifique en banlieue de Grenoble.

Mon implication dans le projet commence à ce stade, en octobre 2012, et s'est déroulée en deux grandes phases:

1. Préparation des échantillons de sulfate, au LGGE, en première année de thèse. Pour chaque éruption volcanique détectée (65 au total), la démarche est la suivante:
 - Transport des carottes concernées dans les chambres froides du LGGE
 - Découpe en chambre froide des 5 carottes, en s'appuyant sur les profils de concentration
 - Fonte des échantillons de glace et regroupement selon la position de chaque échantillon
 - Purification, concentration du sulfate et collecte en échantillons concentrés d'environ 10ml

2. Analyse isotopique du soufre au laboratoire de James Farquhar, à l'université du Maryland, pendant ma deuxième année de thèse. Cette étape se divise en réalité en 3 phases:

- Réduction du sulfate en H_2S et précipitation en Ag_2S
- Fluoration en SF_6
- Analyse isotopique au spectromètre de masse.

Nous allons dans ce chapitre détailler chacune de ces étapes et les protocoles adoptés.

II.1 Choix du site de forage

Le forage des 5 carottes a eu lieu sur la base franco-italienne de Dôme C (Antarctique, $75^{\circ}06'S$, $123^{\circ}21'E$, altitude 3220 m, température annuelle moyenne $-54.5^{\circ}C$). Sur ce site du plateau Antarctique, l'accumulation moyenne est de 10 cm de neige par an ($25 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$).

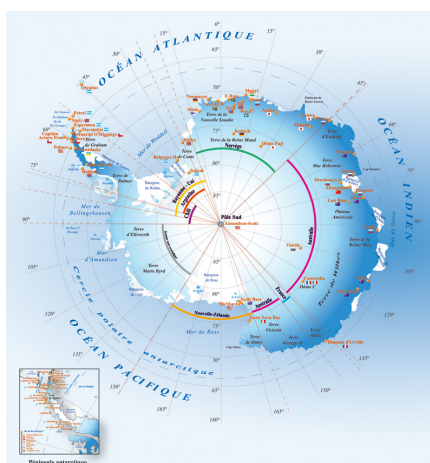


Figure 2.2 - Carte et bases Antarctique. Source : <http://www.institut-polaire.fr>

Par rapport à d'autres régions d'Antarctique au climat moins sec, ce taux d'accumulation est faible. Par ailleurs la configuration topographique du site (dôme) permet une régularité des couches stratigraphiques, sur une profondeur de glace très importante (3275 m de la surface au socle rocheux). Ces caractéristiques font de Dôme C un site d'archivage privilégié, choisi pour cette raison dans le cadre du forage EPICA (European Project for Ice-Coring in Antarctica), qui a permis l'obtention d'une carotte couvrant une période d'environ 800 000

ans. Dans le domaine du volcanisme, les profils de sulfate du forage EPICA et les travaux de Castellano et al. (Castellano et al., 2004) permettent d'établir une reconstruction de l'activité volcanique sur les 45 000 ans passés, ainsi qu'une reconstruction volcanique centrée sur l'holocène (Castellano et al., 2005). La faible contribution du sulfate marin sur cette région continentale fait de Dôme C un site adapté à l'étude du volcanisme. En contrepartie, les flux de sulfate déposés lors d'une éruption sont moins importants que dans des sites de plus forte accumulation. Ce site est par ailleurs associé à des phénomènes post dépôts induisant une importante variabilité de surface (discutée dans le chapitre 1). La variabilité du signal de sulfate qui en résulte est commentée dans les travaux de Wolff et al., (Wolff et al., 2005) et sera approfondie dans le chapitre 3.

Les carottes forées dans le cadre du projet Volsol et de cette thèse, de 100m de long chacune, couvrent une période approximative de 2500 ans. La résolution temporelle du site est insuffisante pour reconstruire le signal saisonnier, c'est donc à l'aide de marqueurs temporels (éruptions volcaniques et pics de radioactivité dus aux essais nucléaires), voir de modèles d'écoulement pour les forages profonds (Parrenin et al., 2007) que sont usuellement datés les forages de Dôme C. Dans le cadre de cette thèse, seuls les horizons volcaniques ont été utilisés pour établir la chronologie des forages (chapitre 3 et 4).

II.2 Tracé des profils de sulfate et détection des évènements volcaniques

Les 5 carottes ont été analysées en concentration à la base Concordia, par Alyson Lanciki, Joël Savarino et Joseph Erbland, au cours de deux campagnes d'été consécutives, sur la base du protocole suivant:

Après une décontamination superficielle de la carotte à l'aide d'un scalpel, une lamelle est découpée dans le sens de la longueur (Fig. 2.3.a), puis divisée avec une résolution de 2 cm (Fig. 2.3 b.).

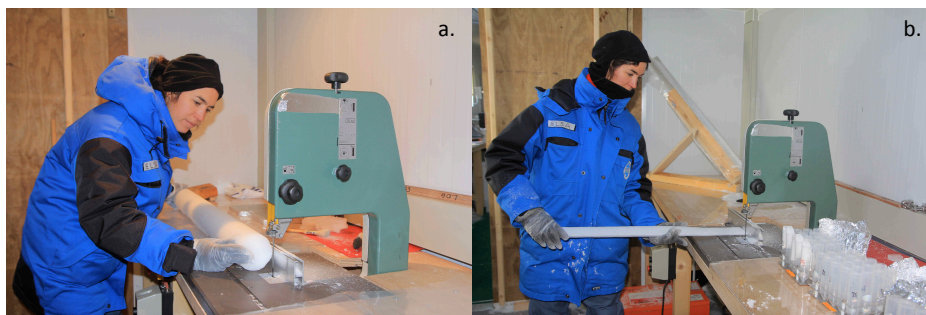


Figure 2.3 - a. Découpe d'une lamelle de la carotte dans le sens de la longueur, avec une largeur de découpe de 2 cm. b. Sans changer le réglage de la scie, découpe de la lamelle tous les 2cm. Les échantillons de glace sont placés dans des tubes à centrifuger (rincés et numérotés). Chaque carotte étant mesurée avant découpe, et identifiée grâce au log, la profondeur de chaque échantillon de 2 cm est connue. Photo prises dans le cadre des analyses similaires conduites sur une carotte du forage ABN (Aurora Bassin North), au cours de la campagne 2014-2015. Les lieux (laboratoire EPICA, Dôme C), outils et protocoles adoptés sont les mêmes que pour les carottes VolSol.

Les échantillons sont alors placés dans des tubes à centrifugeuse (50 ml), dans lesquels ils seront fondus pour l'analyse des concentrations. Cette technique permet d'analyser la carotte sur toute sa longueur, tout en préservant suffisamment de matière sur la carotte pour les analyses isotopiques ultérieures.

Les analyses de concentrations ont ensuite été réalisées sur une chromatographie ionique Metrohm (Professional 850) en configuration rapide (2 minutes par analyse, colonne Dionex AG11 4cm, éluant NaOH 7 mM, injecté à 1.8 ml/min) et en mode suppresseur (dispositif MSM-HC Metrohm régénéré à 50 mM H₂SO₄).

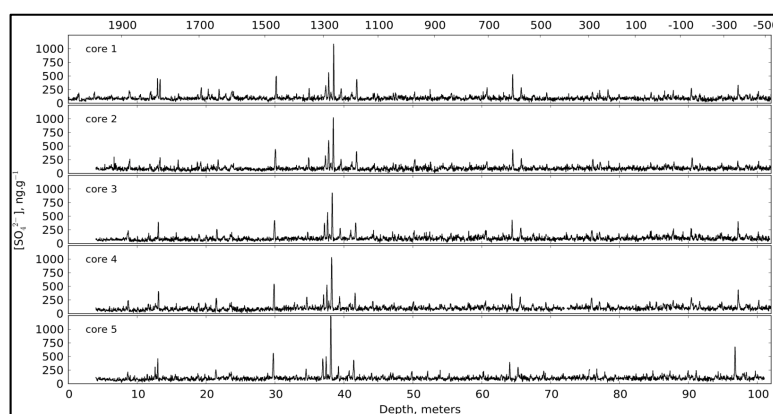


Figure 2.4 - Les cinq profils de sulfate des carottes VolSol, forées à Dôme C, traitées au cours de cette thèse. En ordonné, la concentration de sulfate (ng g^{-1}), en abscisse la profondeur de névé (m). Les éruptions volcaniques sont caractérisées par des pics de concentrations.

Une fois ces profils de sulfate obtenus (Fig. 2.4), les données brutes en concentration ont été traitées par un algorithme de détection automatique. Celui-ci (écrit en langage python par J. Erbland) repose sur le principe classique décrit dans l'introduction (II.3.1) et approfondit dans le chapitre IV. La détection automatique a été complétée par une détection manuelle. Au total, 65 pics volcaniques ont été identifiés, et regroupés en 51 événements désignés selon leur numérotation (plusieurs éruptions proches sont parfois regroupées en un seul événement) (Fig. 2.5). La datation préliminaire des enregistrements se base sur les travaux de Castellano et al., (2005). Cette datation a été révisée par la suite au rythme cadencé des dernières avancées du domaine (Sigl et al., 2013, 2014, 2015), à l'aide du logiciel *Analyseries* (créé à l'IPSL). La datation finale a été ajustée par Michael Sigl sur la base de ses derniers travaux.

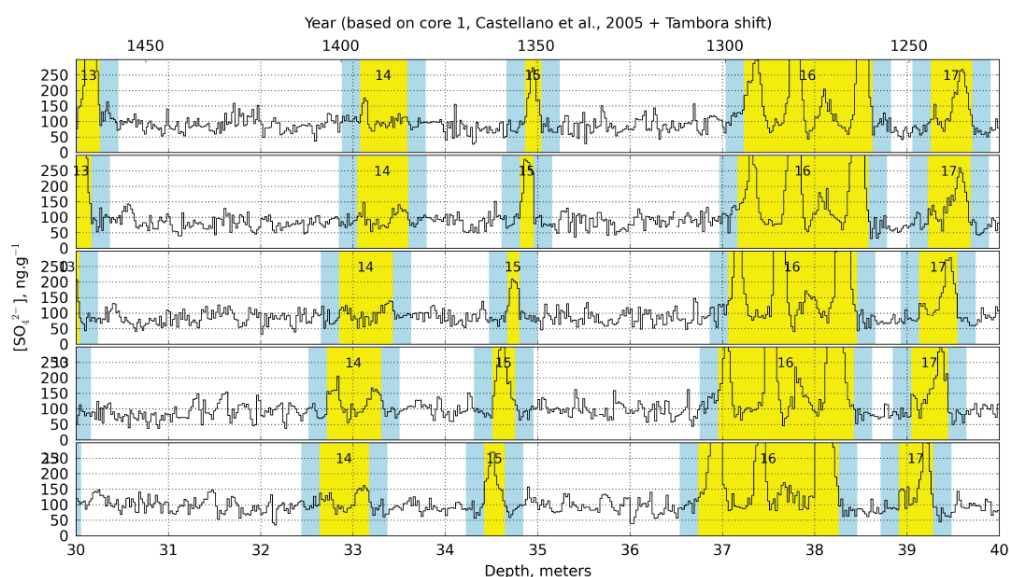


Figure 2.5 - Les 5 profils de sulfate, entre 20 et 30m. Les éruptions ou séries d'éruptions détectées sont mises en évidence en jaune, le bruit de fond associé est marqué par le surlignage bleu.

II.3 Préparation des échantillons de sulfate LGGE - Grenoble

Les carottes (segmentées en tronçons de 1m) comprenant un pic de sulfate volcanique ont toutes été ramenées à Grenoble pour la suite du travail, que j'ai accompli au cours de cette thèse.

II.3.1 Échantillonnage en chambre froide

Avant découpe, les carottes sont décontaminées à l'aide d'un scalpel. Les sections prévues dans le plan de découpe, définies au cas par cas suivant la taille et la symétrie du pic, (exemple de la découpe d'un évènement sur la fig. 2.6) sont ensuite découpées sur chacune des 5 carottes. Les sections de glace correspondants au même stade de l'éruption sont mises à fondre dans un récipient commun (bidon hermétique), fermé.

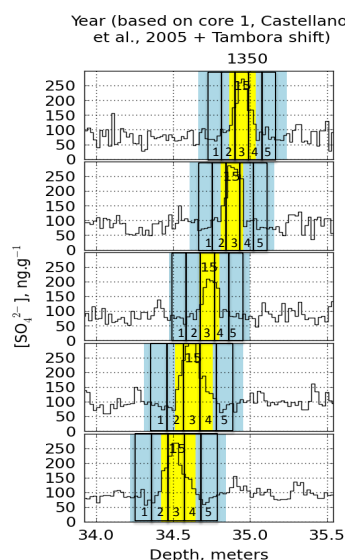


Figure 2.6 - Exemple de plan de découpe sur un évènement volcanique, de schéma classique : 2 échantillons de bruit de fond, un échantillon dans la montée du pic, un au milieu du pic, et un dans la descente.

II.3.2 Purification et concentration des échantillons

Une fois fondu, les échantillons ont un volume compris entre 1 et 2 litres, ce qui rend à la fois le stockage, le transport et la suite des analyses impossibles. L'étape suivante consiste donc à concentrer, et purifier le sulfate, en le séparant des autres ions présents dans la glace. Cette étape peut se faire par évaporation, mais cette méthode présente deux désavantages. D'une part le processus serait long car il doit s'effectuer à une température inférieure à 100°C pour éviter l'ébullition de la solution et une possible perte de sulfate. D'autre part, la méthode ne permet pas la purification de l'échantillon, si bien que d'autres anions, tels que le MSA (CH₄O₃S, Methane Sulfonic Acid), seraient intégrés à l'échantillon. Nous avons donc procédé selon la méthode déjà utilisée dans les travaux de thèse de Mélanie Baroni

[2006], et utilisé la chromatographie ionique (CI) en fonctionnement "préparatif", et non pas dans le mode analytique utilisé pour le tracé du profil de sulfate (II.2). La méthode préparative a été cependant adaptée dans le cadre de cette thèse, de façon à pouvoir traiter efficacement le grand nombre d'échantillons, supérieur à 300. (Fig. 2.7).

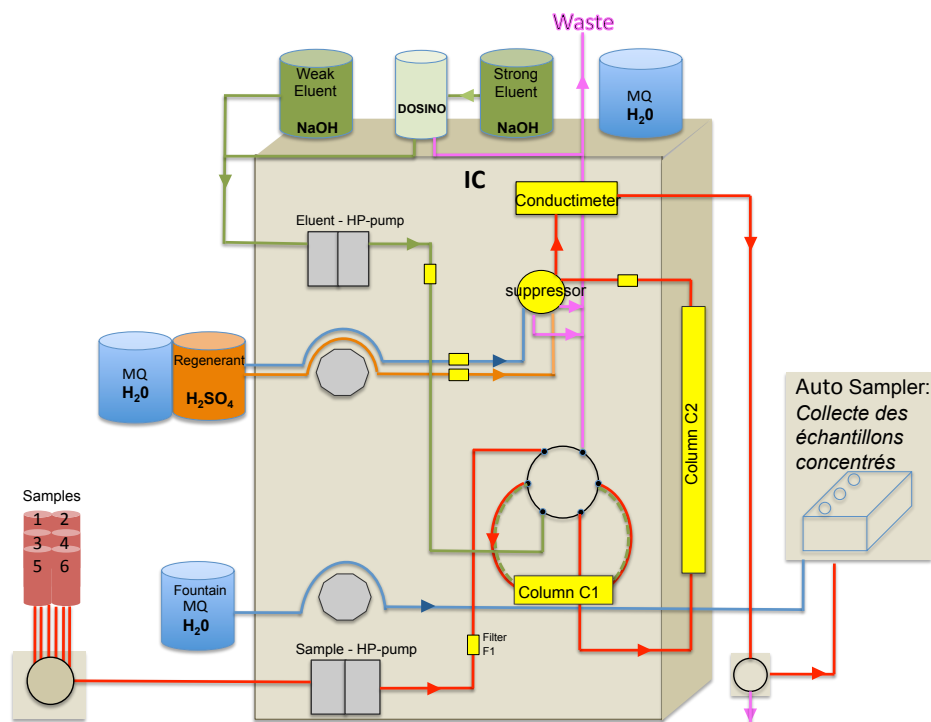


Figure 2.7 - Schéma de montage de la CI en mode préparatif. Les bouteilles contenant l'échantillon sous sa forme diluée sont connectées à la chromatographie, pompées et traitées une par une. Le chemin suivi par l'échantillon est identifié en rouge et s'effectue en deux phases: une phase de chargement du contenu ionique de l'échantillon dans la colonne C1, puis une phase d'élution, au cours de laquelle les ions sont séparés dans la colonne C2 et collectés séparément.

Pour faciliter l'explication de la méthode, on parlera d'échantillons "dilués" avant leur passage en CI, et d'échantillons concentrés après leur passage en CI. Le fonctionnement est le suivant:

- Phase de chargement de l'échantillon:

Les échantillons dilués sont transvasés dans les bouteilles de verre (2l) prévues à cet effet, elles même connectées à la chromatographie par groupe de 6. Une vanne 6-voies permet de pomper l'échantillon dilué désiré, à la vitesse de 4ml/min. L'échantillon dilué passe alors par une colonne de pré concentration (Dionex Ionpac AG 15 4x50mm, 45 µeq, notée C1

dans fig. IC), qui permet de concentrer l'ensemble des anions. On veille à ce que la capacité ionique soit supérieure à la charge ionique des échantillons (Table 2.1).

Composition de l'échantillon test	Quantité de matière dans l'échantillon initial (μmol)	Quantité de matière dans l'échantillon initial (μeq)	n (SO_4^{2-}) récupéré en sortie de colonne de chargement (μmol)
SO_4^{2-}	4	8	0
SO_4^{2-}	6	12	< 0.05
$\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$	10 / 5 / 2	27	< 0.3

Table 2.1 - Echantillons tests chargés dans la colonne de préconcentration, afin d'en tester la capacité de rétention, donnée à 45 meq par le fournisseur. Jusqu'à 4 mmol, l'intégralité du sulfate est retenu dans la colonne (concentration nulle dans l'effluent en sortie de colonne C1). A 6 mmol (soit 12 meq) de sulfate, une quantité (faible) de sulfate n'est pas retenue par la colonne de pré concentration C1. Le cas extrême d'un échantillon de 10 mmol de sulfate, et de 27 meq en tout, montre qu'environ 0.3 mmol de sulfate n'ont pas été piégés dans la colonne. La majorité des 300 échantillons volcaniques était inférieure à 4 mmol, et l'échantillon le plus concentré n'excédait pas 8 mmol.

La phase de chargement, qui se fait avec un flux de 4ml/min, dure entre 5 et 7h suivant le volume initial. A la fin de cette phase, l'intégralité du volume est passée à travers la colonne de pré concentration, et la totalité des anions de l'échantillon y sont retenus. La phase d'élution commence alors.

- Phase d'élution:

A l'aide d'un flux d'éluant (NaOH 10-50mM, injecté avec un gradient de concentration), l'échantillon passe à travers une seconde colonne, la colonne de séparation (Metrosep A supp 16, 250/4). Les différents anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et MSA majoritairement) ont des affinités différentes, et le pic de sulfate, qui est le plus long à sortir, est collecté à l'aide d'un passeur, utilisé en mode collecteur de fraction. Afin de pouvoir collecter tous les anions en une durée d'analyse raisonnable (1h), l'éluant subit un gradient de concentration (par le biais du Dosino 800 de Metrohm). L'éluant faible est de 10mM, l'éluant fort est de 70 mM, leur contribution respective au cours de l'élution est déterminée par le réglage du dosino.

- Au cours des 30 premières minutes d'analyse, l'éluant faible circule. Les anions dont l'affinité est la plus faible sont les premiers à apparaître sur le chromatogramme. Le chlore, le nitrate et le MSA ont été collectés au cours de cette phase, les échantillons sont actuellement stockés en chambre froide mais n'ont pas été utilisés au cours de cette thèse.

- Entre 30 et 40 min la concentration de l'éluant est progressivement augmentée par le mélange avec l'éluant fort qui constitue, à la fin de la rampe, 67% du mélange, soit une concentration finale de 50 mM.

- de 40 à 60 minutes, la concentration de l'éluant est stabilisée dans sa valeur haute, et le pic de sulfate (généralement observé autour de 45 minutes) est collecté. La taille du pic obtenue permet a posteriori d'avoir un second point de contrôle sur l'intégrité de la procédure par comparaison entre les concentrations obtenues par la méthode analytique et séparative. Il est effet primordial que la procédure n'entraîne aucune perte de sulfate, source potentielle de fractionnements isotopiques surtout avec l'utilisation de méthode séparative, car cela serait dommageable pour la suite des opérations. Pour chaque échantillon ont donc été calculés la quantité de sulfate estimée et attendue à l'issue de la séparation (à partir du plan de découpe et des mesures de concentrations réalisées à Dôme C). Ces quantités de matière estimées ainsi que les quantités constatées sont comparables à 10% près, en moyenne (exemple sur la figure 2.8) ; ensemble des valeurs données en annexe). Les différences entre les valeurs estimées et obtenues peuvent être expliquées par les différences de calibrations et de mesures entre les deux méthodes utilisées (analytique et séparatives). La bonne corrélation (Fig. 2.8), entre les deux mesures, permet de valider la fiabilité du processus de concentration du sulfate ; aucune contamination ou perte de matière systématique n'ont été constatées.

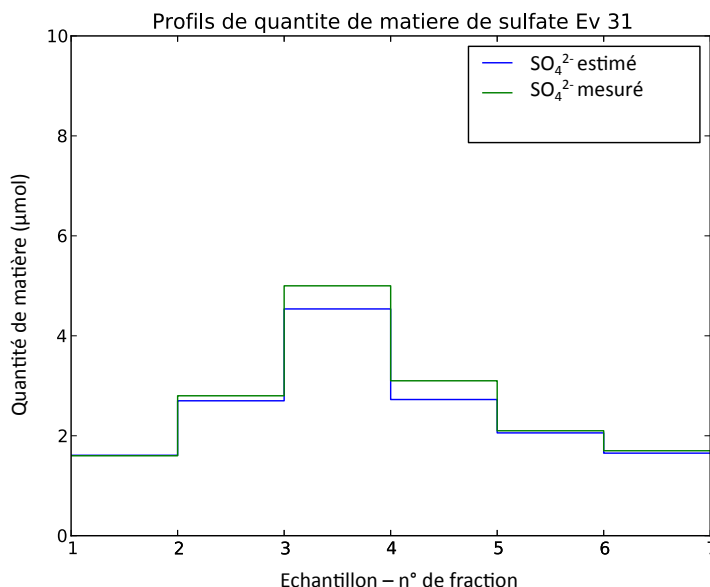


Figure 2.8 - Comparaison pour l'événement 31 des quantités de matières attendues, dans chaque fraction de l'événement (trait vert), et des valeurs obtenues à l'issue de l'étape de séparation (trait bleu). La corrélation indique la fiabilité de la méthode d'extraction du sulfate.

Les échantillons concentrés sont collectés dans des tubes à centrifuger, dans un volume d'environ 8ml. Ils ont ensuite été congelés jusqu'à la suite de leur traitement expérimental, qui s'est déroulée au laboratoire de James Farquhar, à l'Université du Maryland aux Etats-Unis.

II.4 Analyse isotopique du soufre University of Maryland - College Park - Etats-Unis

Pour être mesurés, les isotopes du soufre doivent se présenter sous forme gazeuse, de SO₂ ou de SF₆ (Thode et al. 1961; Hulston & Thode 1965; Smith, 1972). Le SO₂ présente l'avantage d'être facilement obtenu, mais la mesure isotopique comporte des ambiguïtés en raison des interférences isobariques entre soufre et oxygène (³⁴S¹⁶O¹⁸O et ³⁶S¹⁶O₂ correspondent par exemple à une masse identique de 68 AMU). Le fluor ne possède en revanche qu'un seul isotope stable, et toute différence de masse mesurée sur du SF₆ par spectrométrie de masse peut être attribuée aux isotopes du soufre (Rai et al., 2005; Rees et al., 1978). Cette méthode est donc la plus utilisée, malgré les difficultés analytiques qu'elle présente. Elle implique inévitablement la manipulation de produits fluorés, du fluor F₂(g)

dans mon cas, produit dangereux et toxique, très exigeant en terme de sécurité. La démarche expérimentale pour passer d'un échantillon de sulfate à un échantillon gazeux de SF₆ est en elle-même longue et délicate; Il faut compter une semaine de traitement par échantillon. Traités par série de 6, il est possible d'en analyser 20 à 30 par mois. Les échantillons, sous forme de solution de H₂SO₄ dans des volumes proches de 10ml, ont été envoyés du LGGE au laboratoire de James Farquhar sous forme congelée, et analysés sur place, selon le protocole qui suit.

II.4.1 Réduction du sulfate et précipitation en Ag₂S

Les échantillons de H₂SO₄, d'un volume excédant 10ml, sont partiellement évaporés (par séchage doux à l'étuve 65°C), après ajout de quelques gouttes de NaCl pour s'affranchir du risque d'évaporation du sulfate. La réduction des échantillons a été effectuée conformément aux usages standards (Farquhar et al. 2000; Fig. 2.9).

L'échantillon liquide de sulfate subit dans un premier temps une étape de réduction en présence d'une solution de Thode chauffée (Thode et al., 1961), traversée par un flux de N₂. La solution de Thode est un mélange d'acide chlorhydrique (HCl, 12N), d'acide Iodhydrique (HI, 48%), et d'acide hypophosphoreux (H₃PO₂, 50%) dans les proportions (3.3; 2; 1). L'agent réducteur de cette solution est le HI, qui réagit avec le sulfate selon la réaction suivante d'oxydo-réduction:



Le HI est régénéré au fur et à mesure de sa consommation grâce à la présence de l'acide hypophosphoreux (H₃PO₂), qui s'oxyde en acide orthophosphorique en présence de I₂.

Le sulfate, réduit en H₂S (g) est alors transporté par le flux de diazote (N₂) et précipite dans une solution de capture (AgNO₃ 0.03M) où il forme un précipité noir de Ag₂S. Le flux passe au préalable par un piège à eau, qui prévient la formation de précipités indésirables en dissolvant les impuretés gazeuses solubles qui pourraient s'échapper de la solution de Thode. Il est à noter que l'utilisation d'une solution de Cadmium est préconisée pour piéger H₂S, dans la méthode standard (Farquhar et al., 2000). Cependant, du fait de sa toxicité, on lui préfère aujourd'hui l'utilisation directe de AgNO₃.

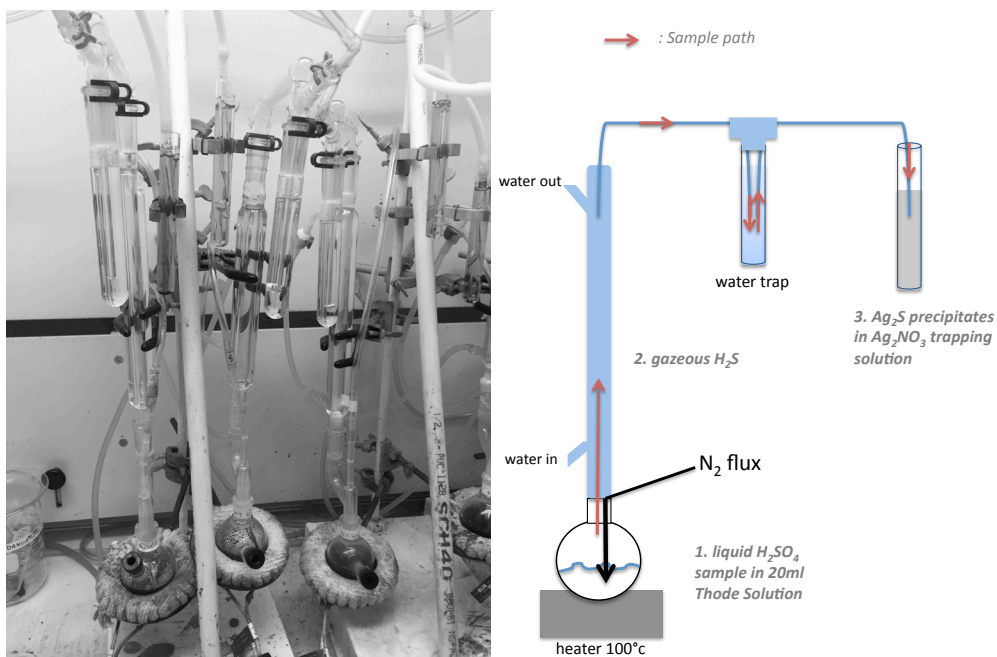


Figure 2.9 - Montage expérimental de réduction du sulfate et précipitation en Ag_2S . Université du Maryland

Ag_2S est conservé, dans le noir, dans la solution de capture, pendant une semaine. Cette précaution vise à dissoudre d'éventuels précipités indésirables (hydroxydes d'argent par exemple) ou de l'argent.

Après une semaine, le précipité est rincé 3 fois à l'aide d'eau ultrapure, une fois à l'aide de solution de NH_4OH , qu'on laisse agir une nuit, (afin de dissoudre le phosphate d'argent Ag_3PO_4 éventuellement formé au cours de la réduction), puis à nouveau rincé à l'eau. Le précipité est concentré dans un faible volume d'1 ml par centrifugation, et mis à sécher à l'étuve (55°C). La pastille de précipité sec (généralement inférieur à 0.5 mg dans mon cas) doit être transférée sans perte dans une capsule d'aluminium (faite à la main, à l'aide de feuilles d'aluminium lavées au méthanol). L'étape est minutieuse mais nécessaire, car c'est dans cette capsule que l'échantillon est fluoré.

II.4.2 Fluoration du Ag_2S et purification du SF_6

La ligne de fluoration est une unité dédiée au passage du précipité d' Ag_2S en gaz SF_6 . La méthode est très courante, et a été décrite dans de précédentes études (Farquhar et al. 2001; Johnston et al. 2006; Romero & Thiemens 2003; Harris et al. 2013; Ono et al. 2006).

La conversion de $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ en $\text{SF}_6(\text{g})$ est en elle-même relativement triviale. Elle consiste à introduire l'échantillon dans une bombe en nickel (Fig. 2.10), chauffée à 250°C , et préalablement pompée sous vide, dans laquelle on introduit le fluor ($\text{F}_2(\text{g})$) en large excès (10 fois au minimum). Le fluor étant une espèce extrêmement réactive, on peut considérer qu'au bout de 8h, sauf fuite de la bombe, l'intégralité du soufre de l'échantillon a réagi, et se trouve converti en SF_6 .

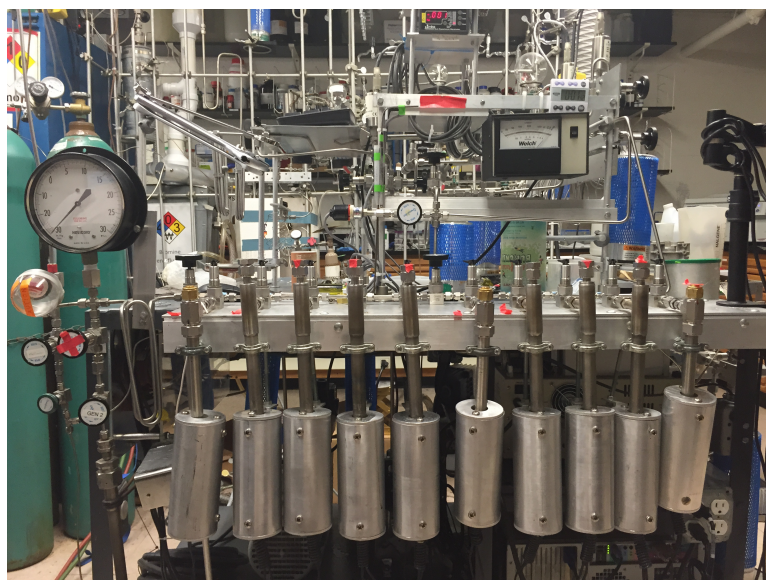


Figure 2.10 - Ligne de fluoration, 10 bombes de nickel - Université du Maryland

L'étape s'arrêterait là si le SF_6 était à ce moment le seul gaz présent dans la bombe, ce qui n'est pas le cas. Le F_2 , qui a été introduit en large excès, doit être séparé de l'échantillon. Par ailleurs d'autres composés indésirables sont présents, et notamment le fluorure d'hydrogène (HF), qui se forme en présence d'eau. Cette conversion en SF_6 est donc suivie par une étape d'extraction et purification, qui fait appel à une technique de distillation cryogénique:

1. L'échantillon est gelé à l'aide d'un piège à azote liquide (-177°C). Le F_2 , seul composé présent dans le mélange à rester gazeux à cette température, est alors passivé à l'aide de colonnes de KBr. En effet, un gaz aussi toxique et réactif ne peut être pompé directement sans danger pour les pompes et les opérateurs.

2. L'échantillon de SF_6 est à ce stade toujours mélangé au fluorure d'hydrogène (HF), dont il faut le séparer. A l'aide d'un mélange d'éthanol et d'azote liquide, dont la température avoisine -115°C , le HF est gelé. Le SF_6 , gazeux à cette température, est alors isolé et envoyé vers la boucle d'injection de la chromatographie en phase gaz (GC) (diamètre : 1/8-in ; longueur : 12-ft ; colonne Haysep Q chauffée à 50°C ; débit d'hélium : 30ml/min), qui constitue la troisième étape de purification.

3. L'échantillon de SF_6 passe par la GC au sein d'un flux d'hélium. Il est collecté, au moment de sa détection (Fig. 2.11), dans deux boucles refroidies à l'azote liquide, tandis que le gaz vecteur (He), qui ne condense pas, est pompé. Une fois le circuit vide d'hélium, le SF_6 est évaporé. Il est alors pur, et la pression dans la ligne nous renseigne sur le rendement global des étapes de réduction, fluoration, et extraction. L'échantillon de SF_6 purifié est enfin collecté dans un porte-échantillon en verre (amovible) refroidit à l'azote liquide, en vue de son analyse au spectromètre de masse.

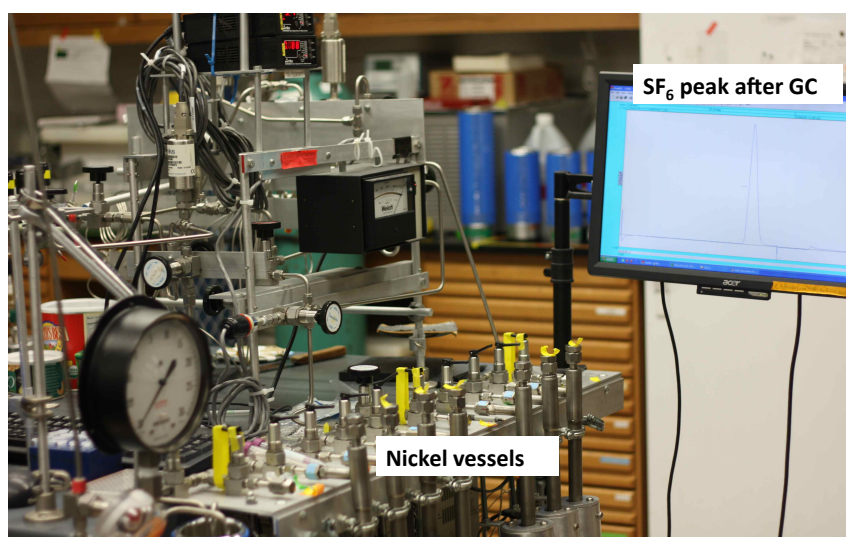


Figure 2.11 - Ligne de fluoration et visualisation du pic de SF_6 en sortie de chromatographie gazeuse - Université du Maryland

II.4.3 Analyse au spectromètre de masse

Le principe de la spectrométrie de masse, dans son fonctionnement actuel, a été mis en place au milieu du XX^{ème} siècle par Nier (1940; 1947) et McKinney et al. (1950). Les isotopes du soufre sont traditionnellement mesurés sur des spectromètres de masse à rapport isotopique, et à source gazeuse (GS-IRMS). Cette technique, qui a été utilisée au cours de ces travaux, nécessite comme son nom l'indique la conversion de l'échantillon à analyser en gaz, SF₆ dans notre cas.

II.4.3.1 Principe de mesure

Les principaux composants du spectromètre de masse sont (Rouessac and Rouessac, 2004) (Fig. 2.12):

- Une source, dans laquelle le gaz à analyser est introduit. Il y est ionisé par un bombardement d'électrons générés par un filament, et accéléré par une haute tension.
- Le faisceau ionique ainsi formé est exposé à un champ magnétique: La trajectoire des ions est déviée avec un rayon de courbure r , lié au rapport m/z (masse sur charge) par la relation $m/z = (r^2 \cdot H^2) / 2U$ qui dépend du voltage U , et de l'intensité du champ magnétique H .
- Les ions viennent impacter différentes zones du détecteur, suivant le rapport masse sur charge, au niveau de cages de Faraday convertissant le courant ionique en tension. C'est le rapport de ces tensions qui donne accès au rapport isotopique après comparaison avec une référence interne calibrée par rapport à un standard international.

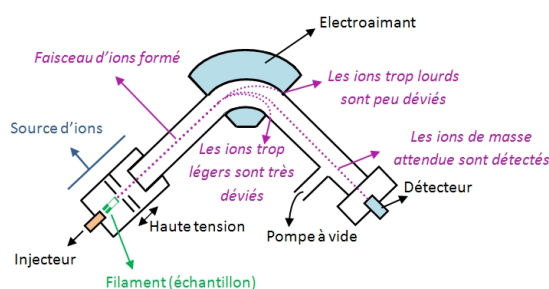


Figure 2.12 - Principe de fonctionnement du spectromètre de masse. Source: <http://acces.ens-lyon.fr>

Les échantillons ont tous été analysés sur un ThermoFinnigan Mat 253, en mode “dual inlet”, autrement dit double injection. Ceci désigne un mode d'introduction : Par opposition

au flux continu, (où le spectromètre est placé en sortie d'un chromatographe en phase gaz et analyse un échantillon au sein d'un flux d'hélium), l'échantillon gazeux est ici introduit dans une chambre de volume variable, qui précède la source : le soufflet. L'échantillon est ensuite analysé N fois, en alternance avec un gaz de référence de composition isotopique connue, lui aussi introduit dans un soufflet. Les deux soufflets sont reliés par un capillaire à la source. Ainsi, les 2 gaz (l'échantillon et le gaz de référence) sont introduits dans la source tour à tour et analysés alternativement. Dans mon cas, chaque analyse au spectromètre de masse comprenait 10 mesures doubles (échantillon vs. référence), et 3 analyses minimums ont été conduites sur chaque échantillon, afin de réduire les erreurs de mesures. Le principe général de mesure, dans le cas du SF₆, est le suivant:

1. L'échantillon gazeux de SF₆ est ionisé et devient chargé positivement. Les ions SF₅⁺ ainsi formés sont accélérés et focalisés en un faisceau grâce à des lentilles électroniques.
2. De façon logique, selon la relation liant rayon de courbure et masse, les isotopes lourds et lents sont moins déviés que les isotopes légers, et viendront impacter différentes zones du détecteur, qui comporte différents collecteurs. Les tensions détectées dans les collecteurs fournissent directement les rapports isotopiques recherchés. Ainsi, en mesurant les rapports m/z à 127, 128, 129 et 131 AMU (pour, respectivement, ³²SF₅⁺, ³³SF₅⁺, ³⁴SF₅⁺ et ³⁶SF₅⁺), on obtient les différentes compositions isotopiques, δ³³S, δ³⁴S et δ³⁶S, définies selon les conventions suivantes:

$$\delta^{33}\text{S} = \left[\left(\frac{{}^{33}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{33}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{ref}} - 1 \right]$$

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{ref}} - 1 \right]$$

$$\delta^{36}\text{S} = \left[\left(\frac{{}^{36}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{36}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{ref}} - 1 \right]$$

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - \left[(1 + \delta^{34}\text{S})^{0,515} - 1 \right]$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - \left[(1 + \delta^{34}\text{S})^{1,91} - 1 \right]$$

II.4.3.2 Particularités associées à la mesure d'échantillons peu concentrés

La méthode usuelle consiste à introduire échantillon et gaz de référence dans leurs soufflets respectifs. Au cours de l'analyse, le gaz est progressivement consommé, et les volumes des soufflets varient légèrement de façon à maintenir les pressions de gaz relativement hautes et

de valeurs similaires, ceci afin de garantir une meilleure précision de mesure et de s'affranchir des biais instrumentaux.

Dans le cas de très faibles quantités de matière, la manière de procéder est différente. La quantité de matière, et donc la pression de gaz, étant faible, il faut la maximiser avant d'effectuer la mesure. En effet, si la pression de gaz est trop faible, le régime d'écoulement passe de laminaire à moléculaire, ce qui peut engendrer un fractionnement isotopique pendant l'analyse. Pour cela, l'échantillon est introduit dans un très petit volume (par cryogénie), placé entre le soufflet et la source. Il est isolé du soufflet, et par conséquent l'ajustement des pressions n'est pas automatique. Ce réglage est impossible à faire au cours d'une analyse, et doit être fait manuellement entre chacune des trois analyses, afin de limiter la dérive des pressions.

II.4.3.3 Incertitudes expérimentales ; reproductibilité de la méthode

Afin d'estimer la reproductibilité de la méthode expérimentale, de l'étape de concentration du sulfate à celle de l'analyse isotopique, nous avons analysé des échantillons créés à partir d'une solution de sulfate de sodium commercial, et ayant subi l'ensemble des étapes d'analyse. Ainsi, une solution de Na_2SO_4 concentrée et purifiée par CI nous a permis de fabriquer des échantillons de H_2SO_4 à différentes concentrations. Ces standards de sulfate ont ensuite été réduits, fluorés, purifiés et analysés dans les conditions standard. L'erreur obtenue sur ces standards est l'erreur externe, elle témoigne de la répétabilité du processus expérimental dans sa globalité. L'incertitude obtenue (Table 2.2) est relativement significative, ce qui n'est pas surprenant dans un processus expérimental de cette complexité. Par ailleurs, l'incertitude reste suffisamment faible vis à vis des variations isotopiques étudiées dans les échantillons naturels, et n'entrave donc pas l'interprétation des résultats. Enfin, comme l'on peut s'y attendre, aucune anomalie isotopique n'est générée au cours du processus. La déviation standard des anomalies ($\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$) reste faible car quels que soient les légers fractionnements intervenant au cours du processus de conversion du sulfate au SF_6 , ils n'ont aucune raison d'être indépendants de la masse.

$n(\text{SO}_4^{2-})$ (μmol)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
3	-1.58	-3.00	-5.64	-0.04	-0.11
6	-1.73	-3.33	-6.09	-0.02	0.05
4	-1.24	-2.36	-4.47	-0.03	-0.16
4	-1.98	-3.89	-7.38	0.01	-0.18
std. dev. σ (‰)	0.31	0.64	1.20	0.02	0.11
2σ	0.62	1.27	2.41	0.05	0.21

Table 2.2: Mesures isotopiques de standards internes, de différentes concentrations ayant suivi l'intégralité du processus expérimental, de la concentration en CI à la fluoration.

II.4.4 Méthodes d'analyses alternatives à l'utilisation du GS-IRMS

Le spectromètre de masse à source gazeuse n'est pas l'unique technique actuellement utilisée pour mesurer les ratios isotopiques du soufre.

La micro sonde laser ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) permet par exemple l'analyse isotopique d'échantillons solide, dont on érode la surface, par un bombardement d'ions (Zhang et al., 2014). Les ions secondaires émis par la surface sont ensuite analysés suivant le principe traditionnel de spectrométrie de masse. Cette technique présente l'avantage non négligeable de s'affranchir de la préparation chimique des échantillons, mais s'applique à des échantillons solides, types minéraux.

Concernant l'analyse d'échantillons de glace, l'ICPMS (Ion Plasma Coupled Mass Spectrometry) est une technique rivalisant avec la GS-IRMS. L'échantillon (liquide) est transformé en gouttelettes d'aérosols puis ionisé par une torche à plasma d'Argon. Cette méthode permet l'analyse d'échantillons peu concentrés (jusqu'à 5 nmol-S) (Paris et al., 2013), soit entre 100 et 1000 fois plus faible que les quantités de matières permises par la spectrométrie de masse traditionnelle. Par ailleurs, cette méthode ne nécessite pas l'utilisation de fluor. En revanche, concernant l'analyse des isotopes du soufre, le principal désavantage est que l'interférence isobarique entre ^{36}S et ^{36}Ar ne permet pas de quantifier le ^{36}S .

Références

- Baroni, M.: Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires, 2006.
- Castellano, E., Becagli, S., Jouzel, J., Migliori, A. and Severi, M.: Volcanic eruption frequency over the last 45 ky as recorded in Epica-Dome C ice core (East Antarctica) and its relationship with climatic changes, *J. Geophys. Res.*, **42**, 195–205, doi:10.1016/j.gloplacha.2003.11.007, 2004.
- Castellano, E., Becagli, S., Hansson, M., Hutterli, M., Petit, J. R., Rampino, M. R., Severi, M., Steffensen, J. P., Traversi, R. and Udisti, R.: Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core, *J. Geophys. Res.*, **110**(D6), 1–12, doi:10.1029/2004JD005259, 2005.
- Farquhar, J., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H.: A ^{33}S enrichment in ureilite meteorites: Evidence for a nebular sulfur component, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**(10), 1819–1825, doi:10.1016/S0016-7037(00)00356-2, 2000.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S. and Thiemens, M. H.: Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO_2 photolysis: Implications for the early atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **106**(E12), 32829, doi:10.1029/2000JE001437, 2001.
- Harris, E., Hoppe, P. and Ono, S.: High-Precision Measurements of ^{33}S and ^{34}S Fractionation during SO_2 Oxidation Reveal Causes of Seasonality in SO_2 and Sulfate Isotopic Composition, 2013.
- Hulston, J. R. and Thode, H. G.: Variations in the ^{33}S , ^{34}S , and ^{36}S Contents of Meteorites and Their Relation to Chemical and Nuclear Effects, *J. Geophys. Res.*, **70**(14), 3475–3484, 1965.
- Johnston, D. T., Poulton, S. W., Fralick, P. W., Wing, B. A., Canfield, D. E. and Farquhar, J.: Evolution of the oceanic sulfur cycle at the end of the Paleoproterozoic, *J. Geophys. Res.*, **70**, 5723–5739, doi:10.1016/j.gca.2006.08.001, 2006.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A. and Urey, H. C.: Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios, *Rev. Sci. Instrum.*, **21**, 724–730, 1950.

- Nier, A. O.: A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 11, 212–216, 1940.
- Nier, A. O.: A mass spectrometer for isotope and gas analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, 18, 398–411, 1947.
- Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J. and Rumble, D.: Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles, , 70, 2238–2252, doi:10.1016/j.gca.2006.01.022, 2006.
- Paris, G., Sessions, A. L., Subhas, A. V. and Adkins, J. F.: MC-ICP-MS measurement of ^{34}S and ^{33}S in small amounts of dissolved sulfate, *Chem. Geol.*, 345, 50–61, doi:10.1016/j.chemgeo.2013.02.022, 2013.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, a., Udisti, R., Waelbroeck, C. and Wolff, E. W.: The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core, , 485–497, doi:10.5194/cpd-3-575-2007, 2007.
- Rai, V. K., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H.: Photochemical mass-independent sulfur isotopes in achondritic meteorites., *Science*, 309(5737), 1062–5, doi:10.1126/science.1112954, 2005.
- Rees, C. E., Jenkins, W. J. and Monster, J.: The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(65), 377–381, 1978.
- Romero, A. B. and Thiemens, M. H.: Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols, , 108, doi:10.1029/2003JD003660, 2003.
- Rouessac, F. and Rouessac, a.: Fluorimétrie et chimiluminescence, *Anal. Chim. Méthodes Tech. Instrum. Mod.*, 205–222, 2004.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Layman, L., Maselli, O., Mcgwire, K., Pasteris, D., Dahl-jensen, D., Steffensen, J. P., Vinther, B., Edwards, R., Mulvaney, R. and Kipfstuhl, S.: A new bipolar ice core record of volcanism from WAIS Divide and NEEM and implications for climate forcing of the last 2000 years, , 118, 1151–1169, doi:10.1029/2012JD018603, 2013.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Toohey, M., Curran, M., Das, S. B., Edwards, R., Isaksson, E., Kawamura, K., Kipfstuhl, S., Krüger, K., Layman, L., Maselli, O. J., Motizuki, Y., Motoyama, H. and Pasteris, D. R.: Insights from Antarctica on volcanic forcing during the Common Era, , 4(July), doi:10.1038/NCLIMATE2293, 2014.

Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J. R., Welten, K. C., Plunkett, G., Ludlow, F., Büntgen, U., Caffee, M., Chellman, N., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Kostick, C., Maselli, O. J., Mekhaldi, F., Mulvaney, R., Muscheler, R., Pasteris, D. R., Pilcher, J. R., Salzer, M., Schüpbach, S., Steffensen, J. P., Vinther, B. M. and Woodruff, T. E.: Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years, *Nature*, 523(7562), 543–549, doi:10.1038/nature14565, 2015.

Thode, H. ., Monster, J. and Dunford, H. .: Sulphur isotope geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25(3), 159–174, doi:10.1016/0016-7037(61)90074-6, 1961.

Wolff, E. W., Cook, E., Barnes, P. R. F. and Mulvaney, R.: Signal variability in replicate ice cores, *J. Glaciol.*, 51(174), 462–468, doi:10.3189/172756505781829197, 2005.

Zhang, J., Lin, Y., Yang, W., Shen, W., Hao, J., Hu, S. and Cao, M.: Improved Precision and Spatial Resolution of Sulfur Isotope Analysis with NanoSIMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 1934–1943, doi:10.1039/C4JA00140K, 2014.

CHAPITRE III. Représentativité d'un enregistrement glaciaire à Dôme C

La variabilité spatiale des enregistrements glaciaires peut être mise en évidence à plusieurs échelles. A l'échelle du globe, en raison des échanges limités entre les deux hémisphères, le dépôt d'un panache volcanique, même stratosphérique, est fortement influencé par la latitude de l'éruption et la saison. A l'échelle d'un pôle, la distribution des précipitations varie régionalement, entraînant une grande variabilité du taux d'accumulation. A l'échelle d'un site, la variabilité du flux déposé, par voie sèche ou humide, est plus limitée, mais le dépôt peut en revanche être soumis à des modifications physiques pendant les mois voire les années suivantes. Typiquement, avant d'être recouverte et stabilisée, la couche de neige peut être déplacée par le vent, mélangée de sorte que 3 ans d'accumulation environ, sur le site de Dôme C, peuvent être significativement modifiés. Loin d'être uniforme, cette variabilité s'observe à l'échelle du mètre. Elle dépend grandement du vent et se traduit par la formation de sastrugis, ces variabilités de surface typiques de 0 à 30 cm de haut, dont l'emplacement varie aléatoirement dans le temps et l'espace (Libois et al., 2014).

L'impact de ces phénomènes de grandes et petites échelles sur un enregistrement volcanique est bien entendu notoire, comme cela avait déjà été souligné par Delmas et al. (1985). Pour palier à ce problème, les reconstructions volcaniques actuelles prennent en compte un nombre croissant de carottes, issues des deux pôles, et de différentes régions. En revanche, dans la plupart des cas, une carotte est jugée représentative du site dont elle provient, acceptant implicitement l'idée d'une faible importance des variabilités du dépôt à l'échelle locale. Les reconstructions de Sigl et al. (2013, 2014) soulignent cette lacune et l'importance de multiplier le nombre d'enregistrements issus d'un même site. Les 5 forages réalisés dans le cadre du projet Volsol, répartis sur une distance de 5 mètres, offrent l'opportunité unique d'évaluer la variabilité locale d'un site de faible accumulation tel que Dôme C. Cette étude fait écho aux travaux de Wolff et al. (2005), qui réalisèrent une analyse semblable à partir des deux carottes EPICA, et constatèrent une variabilité importante du flux de dépôt, potentiellement diminuée par l'analyse d'un plus grand nombre de carottes. Notre travail a fait l'objet d'un article, qui est inséré tel que soumis dans la suite, précédé d'un résumé français de son contenu.

Comme décrit dans le chapitre II (Méthodes expérimentales), les pics ont été détectés à l'aide d'un algorithme de détection automatique, écrit sous python. Il repose sur un principe classique qui consiste à détecter les pics volcaniques lorsque la concentration de sulfate dans la glace dépasse un certain palier, que l'on définit classiquement comme étant le bruit de fond plus 2 fois la déviation standard (2σ). Les détails du fonctionnement de cette routine sont fournis dans l'article qui suit. A l'issue de cette détection automatique, entre 47 et 56 pics de sulfate ont été identifiés dans les différentes carottes couvrant la période de 2600 ans. A partir de ces enregistrements de sulfate, l'étude s'attache à analyser la variabilité locale du dépôt, sous les aspects suivants :

- La profondeur glace de pics identiques. Des pics s'apparentant à une même éruption (identifiables par leur taille, leur forme, et leur profondeur approximative), se situent rarement à l'exacte même profondeur dans les différentes carottes (Barnes et al., 2006).
- L'occurrence d'identification d'un même pic dans les 5 forages, en fonction de l'importance de l'éruption.
- La variabilité du flux volcanique déposé entre les différents enregistrements.

Variabilité en profondeur

La variabilité de la profondeur des pics identifiés émerge de deux phénomènes, l'un naturel, l'autre humain.

Les variabilités de surface se traduisent par la création de reliefs aléatoires qui bien que diminués par l'effet de tassement à mesure que les couches s'enfoncent en profondeur, sont les principaux responsables d'une variabilité sur l'ensemble de la carotte, sans à priori de tendance caractéristique (Barnes et al., 2006). C'est le processus qui semble gouverner la variabilité observée sur la figure 5 de l'article dans la moitié haute du forage. A partir de 60 mètres, tous les décalages des pics, en profondeurs, semblent suivre une tendance (augmentation de l'écart entre les pics), qui indique davantage un biais humain, lié aux procédures d'enregistrement et de découpe sur le terrain (Barnes et al., 2006 ; Wolff et al., 2005).

Variabilité de l'occurrence des pics

Il a été constaté que les pics volcaniques détectés ne sont pas forcément visibles dans toutes les carottes. Afin d'étudier l'occurrence des pics, et leur probabilité de présence au sein d'un enregistrement glaciaire, j'ai établi un enregistrement composite, à partir des 5

résultats de détection automatique. Le composite est construit à l'aide d'un algorithme python, qui permet d'associer, ou non, les pics détectés dans les différentes carottes à un même pic de sulfate. Le composite final comprend 91 pics en tout (Fig. 3.1 de l'article).

Certains d'entre eux (30 % en nombre) n'ont été détectés que dans une carotte, et j'émetts quelques réserves sur leur origine volcanique. En effet, un pic isolé peut provenir d'un remaniement localisé du sulfate de bruit de fond, voire d'une contamination. Il est frappant de constater que seulement 20 % des pics du composite ont été détectés dans les 5 carottes. Les pics sont inégalement détectés, selon leur taille. Ainsi, 60 % des pics de petite taille (flux compris dans la fenêtre [*bruit de fond* + 2σ ; *bruit de fond* + 5σ]) sont détectés dans 2 carottes seulement, parmi les 5. En revanche, les pics de taille importante (supérieure au palier *bruit de fond* + 8σ) ont dans l'ensemble été détectés dans toutes les carottes, à l'exception du pic du Tambora (1816 âge glace), qui est évident sur 2 des 5 carottes, détectable sur 1, et non détecté sur 2 carottes, tandis que le pic voisin du 1809 est clairement marqué dans les 5 carottes (Fig. 3.2).

Cette observation souligne le caractère très ponctuel de la variabilité de surface, dans le temps et l'espace. En émettant l'hypothèse qu'un pic de sulfate est d'origine volcanique à partir du moment où il est détecté au minimum sur 2 carottes, j'ai étudié l'évolution du nombre de pics identifiés comme volcaniques dans un composite de n carottes, en fonction du nombre n de carottes (de 1 à 5). Les composites obtenus, en effectuant toutes les combinaisons possibles de 1, 2, 3, 4 ou 5 carottes, permettent de constater qu'en moyenne 30, 44, 54 et 62 pics volcaniques sont identifiables à partir de 2, 3, 4, 5 carottes respectivement (Fig 3.3).

Variabilité du dépôt de sulfate

Pour étudier la variabilité du dépôt de sulfate de façon quantitative, nous avons procédé de la même manière que Wolff et al. (2005), et calculé les moyennes géométriques et les écarts-type géométriques des pics de sulfate détectés.

En évaluant la variabilité sur la hauteur maximum des pics, il apparaît que cette hauteur est incertaine d'un facteur 1.4 sur une étude basée sur 2 carottes, et incertaine d'un facteur 1.2 sur une étude basée sur 5 carottes. Ces résultats confirment les prévisions de Wolff et al., (2005) dont l'étude se base sur 2 enregistrements.

En évaluant la variabilité sur le flux de sulfate déposé (en kg/km^2), l'incertitude augmente. Elle est de 60 % lorsque 2 carottes sont prises en considération, et de 40 % lorsque 5

carottes sont considérées. Dans tous les cas, comme attendu, l'incertitude est réduite avec le nombre de carottes considérées.

L'intérêt de forages multiples pour établir un index volcanique exhaustif et représentatif d'un site, en terme de flux déposé, est évident au regard des résultats obtenus. Ce constat est valable sur les sites de faible accumulation tels que Dôme C, et s'applique particulièrement à l'étude du volcanisme (il n'est sans doute pas indispensable de réaliser plusieurs forages pour étudier des tendances de grande échelle temporelles). On s'attend à ce que des sites de forte accumulation soient moins sensibles aux effets post dépôts, et la probabilité de perdre plusieurs années d'accumulation, et donc un ou des événements volcaniques, est à priori nettement réduite, voire nulle. Cependant, cette hypothèse doit être confirmée par une étude similaire, menée sur un site de ce type. Le composite établi à l'aide des algorithmes décrits dans la suite du présent chapitre n'a pas été utilisé en l'état pour établir un index des éruptions stratosphériques. En effet, la détection automatique a été associée à un tri manuel, s'appuyant notamment sur la géométrie des pics, au cours duquel quelques modifications ont pu survenir.

Variability of sulfate signal in ice-core records based on five replicate cores

Gautier Elsa^{1, 2}, Savarino Joël^{1, 2}, Erbland Joseph^{1, 2}, Lanciki Alyson^{1, 2}, Possenti Philippe^{1, 2}

¹Univ. Grenoble Alpes, LGGE, F-38000 Grenoble, France

²CNRS, LGGE, F-38000 Grenoble, France

Abstract

Current volcanic reconstructions based on ice core analysis have significantly improved over the last decades. Relying on limited and disparate sulfate profiles at first, they have progressively incorporated multi cores analysis with high temporal resolution from different parts of the Polar Regions. Regional patterns of volcanic deposition flux are now based on composite records, built from several cores taken at both poles. However, it is worth mentioning that most of the time only a single record at a given site is used for such reconstructions. This implicitly assumes that transport and regional meteorological patterns are the only source of the dispersion of the volcanic-products. In the present work, we evaluate the local scale variability of a sulfate profile in a low accumulation site (Dome C, Antarctica), in order to assess the representativeness of one core for such reconstruction. We evaluate the depth variability, statistical occurrence, and sulfate flux deposition variability of volcanic eruptions detected on 5 ice cores, drilled 1 meter away from each other. Local scale variability, essentially attributed to snow drift and surface roughness at Dome C, can lead to a non-exhaustive record of volcanic events when a single core is used as the site reference with a bulk probability of 30 % of missing volcanic events and 60 % uncertainty on the volcanic flux estimation. Averaging multiple records almost erases the probability of missing volcanic events and can reduce by half the uncertainty pertaining to the deposition flux.

Introduction

When a large and powerful volcanic eruption occurs, the energy of the blast is sufficient to inject megatons of material directly into the upper atmosphere [Robock, 2000]. While ashes and pyroclastic materials fall rapidly on the ground by gravity, gases remain for longer. Among them, SO₂ is of a particular interest due to its conversion to tiny sulfuric acid aerosols, which can potentially impact the radiative budget of the atmosphere [Rampino and Self, 1982; Timmreck, 2012]. In the troposphere where turbulence, clouds formation, rain and downward transports are efficient processes to clean the atmosphere, the volcanic sulfuric acid layers rarely survive more than a few weeks and thus have a limited action on the Earth's climate. The story is different when the volcanic SO₂ reaches the stratosphere. There, the dry, cold and stratified atmosphere allows the sulfuric acid layers to remain in the atmosphere for years, slowly spreading an aerosols blanket around the globe. The tiny aerosols then act efficiently as reflectors and absorbers of the incoming solar radiations, significantly modifying the energy balance of the atmosphere [Kiehl and Briegleb, 1993] and the ocean [Gleckler et al., 2006; Miller et al., 2012; Ortega et al., 2015]. With a lifetime of 2 to 4 years, these aerosols of sulfuric acid ultimately fall into the troposphere to reach the ground within weeks.

In Polar Regions, the deposition of the sulfuric acid particles on pristine snow will generate an acidic snow layer, enriched in sulfate. The continuous falling of snow, the absence of melting and the ice thickness make the polar snowpack the best records of the Earth's volcanic eruptions. Hammer [1977] was the first to recognize the polar ice propensity to record such volcanic history. Built on the seminal work of Hammer et al., a paleo-volcanism science developed around this discovery with twofold aims. The first relies on the idea that the ice record can reveal past volcanic activity and, to a greater extent, its impact on Earth's climate history [Robock, 2000; Timmreck, 2012]. Indeed, at millennium time scale, volcanoes and the solar activity are the only two recognized natural climate forcings [Stocker et al., 2013]. Based on ice records, many attempts are made to extract the climate forcing induced by a volcanic eruption [Crowley and Unterman, 2013; Gao et al., 2008; Gao et al., 2007; Sigl et al., 2013; Sigl et al., 2014; Zielinski, 1995]. However, such an approach is inevitably prone to large uncertainty pertaining to the quality of the ice record and non-linear effects between deposition fluxes and source emissions [Pfeiffer et al., 2006]. The second aim of the paleo-volcanism is to provide an absolute dating scale when clear volcanic events in differently located ice cores can be unambiguously attributed

to the same dated event [Severi *et al.*, 2007]. Per se, the time synchronization of different proxy records is possible, allowing studying the phasing response of different environmental parameters to a climate perturbation [Ortega *et al.*, 2015; Sigl *et al.*, 2015] or estimating the snow deposition over time [Parrenin *et al.*, 2007]. Whatever the intent is, the paleo-volcanism should rely on robust and statistically relevant ice core records.

To date a core or to establish a volcanic index, the work assumes a clear identification of a volcanic event, without any confusion with background variations induced by other sulfur sources (eg marine, anthropogenic, etc). Besides seasonal layer counting whenever possible, bi-polar comparison of ice sulfate records is the method of choice to establish an absolute dated volcanic index [Langway *et al.*, 1988]. Known or unknown events can both be used to synchronize different cores. However, only a limited number of peaks, with characteristic shape or intensity, and known to be associated with a dated eruption, can be used to set a reliable time scale [Parrenin *et al.*, 2007]. This restriction is partly fueled by the poor and/or unknown representativeness of most of the volcanic events found in ice cores. Most of the time, a single core is drilled at a given site and used for cross comparison with other sites, which is clearly insufficient for ambiguous events. At a large scale, sulfate deposition is highly variable in space and mainly associated with atmospheric transport and precipitation patterns. At a local scale (ca. 1m), variability can emerge from post-deposition processes. While sulfate is a non-volatile species supposed to be well preserved in snow, spatial variability is induced by drifted snow, wind erosion leading to surface roughness heterogeneities [Libois *et al.*, 2014]. These effects are particularly amplified in low accumulation sites where most of the deep drilling sites are performed [EPICA-community-members, 2004; Jouzel, 2013; Lorius *et al.*, 1985]). To the best of our knowledge, one single study has used multiple drillings at a given site to analyze the representativeness of the ice core record [Wolff *et al.*, 2005]. This study took advantage of the two EPICA cores drilled at Dome C, 10 m apart (Antarctica, 75°06'S, 123°21'E, elevation 3220 m, mean annual temperature -54.5°C) [EPICA-community-members, 2004] to compare the dielectric profile (DEP) along the 788 m common length of the two cores. For the two replicate cores, statistical analysis showed that up to 50 % variability in the pattern of any given peak was encountered as a consequence of the spatial variability of the snow deposition. The authors concluded that ice-core volcanic indices from single cores at such low-accumulation sites couldn't be reliable and what was required was a network of close-spaced records. However, as mentioned in Wolff's conclusion, this statistical study relied only on two records. Additionally, DEP signals are known to be less sensitive than

sulfate signal for volcanic identification, and more accuracy is expected by comparing sulfate profiles. The authors thus encouraged conducting a similar study on multiple ice cores to see if the uncertainty could be reduced.

In the present study we took advantage of the drilling of 5 ice cores at Dome C, initially intended for the analysis of sulfur isotopes of the volcanic sulfate. Putting aside the number of records, our approach is similar in many points to Wolff's work. However, it has the advantage of relying on highly resolved sulfate profiles. In addition, the spatial scale is slightly smaller as the 5 cores were drilled 1-meter apart. The comparison of 5 identically processed cores is a chance to approach the representativeness of a single core reconstruction at a low accumulation site, the most prone to spatial variability. Therefore new constrains on sulfate deposition variability induced by spatial heterogeneity in such sites is expected from the present work. Even if recent publications [*Sigl et al.*, 2014], underline the need of using multiple records in low accumulation sites, to overcome the spatial variability issue, such records are not always available. This lack of records adds uncertainty in the volcanic flux reconstruction based on polar depositional pattern. Our study should help to better constrain the error associated with local scale variability, and ultimately, the statistical significance of volcanic reconstructions. The present study discusses the depth shift, occurrence of events and deposition flux variability observed in the 5 core drilled.

Experimental setup and Methods

Core drilling

The project "VolSol", initiated in 2009, aimed at constraining the estimation of the natural part of radiative forcing, composed of both volcanic and solar contributions using ice core records of sulfate and Beryllium-10. In order to build a robust volcanic index including a discrimination of stratospheric events based on sulfur isotopic ratios [*Baroni et al.*, 2008; *Savarino et al.*, 2003], 5 x 100 m-firn cores (dia. 10 cm) were drilled in 2010/2011 at 1m away from each other. The drilling took place at the French-Italian station Concordia (Dome C, Antarctica, 75°06'S, 123°21'E, elevation 3220 m, mean annual temperature -54.5°C) where the mean annual snow accumulation rate is about 25 kg m⁻² y⁻¹, leading to an estimated time-period covered by the cores of 2500 years. Cores were logged and bagged in the field, and temporarily stored in the underground core buffer (-50 °C) before analysis. The unusual number of ice core drilled at the same place was driven by the

amount of sulfate necessary to conduct the isotopic analysis. However, this number of replicate cores drilled 1m apart offers the opportunity to question the representativeness of a volcanic signal extracted from a single core per site.

Sampling, Resolution and IC Analyses

Analyses were directly performed on the field during two consecutive summer campaigns. Thirty meters were analyzed in 2011, the rest was processed the following year. The protocol was identical for each core and the steps followed were:

- Decontamination of the external layer by scalpel scrapping
- Longitudinal cut with a band saw of a 2 cm stick of the most external layer
- Sampling of the ice stick at a 2 cm-resolution (ca. 23 600 samples)
- Thawing the samples in 50 ml centrifuge tubes, and transfer in 15 ml centrifuge tubes positioned in an autosampler
- Automatic analysis with a Metrohm IC 850 in suppressed mode (NaOH at 7 mM, suppressor H₂SO₄ at 50 mM, Dionex AG11 column), in a fast IC configuration (2 min run) with regular calibration (every 60 samples) using certified sulfate reference solution (Fisher brand, 1000 ppm certified).

Due to the fragility of snow cores, the first 4 m were only analyzed on a single core (Figure 1). We will thus not discuss the variability of the Pinatubo and Agung eruptions present in these first 4 meters.

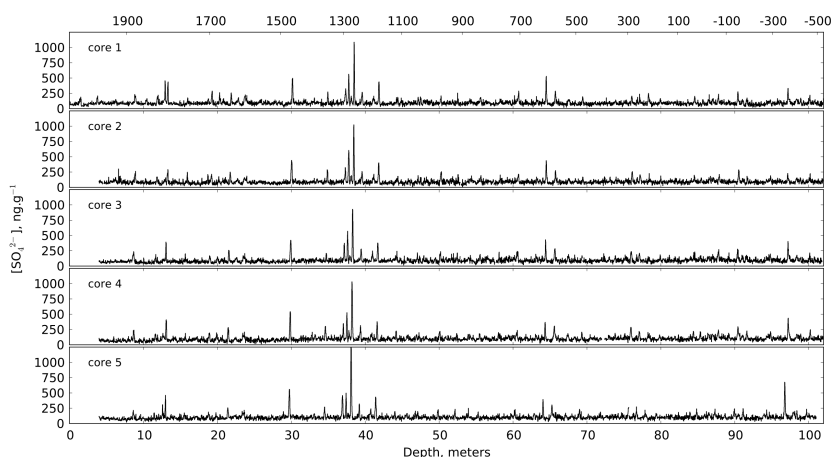


Figure 1 - Sulfate profiles of the 5 replicate cores obtained during a drilling operation at Dome C – Antarctica, in 2011.

Peaks discrimination method

As with most algorithms used for peak detection, the principle is to detect anomalous sulfate concentration peaks from a background noise (stationary or not), which could potentially indicate a volcanic event. The estimation of the background value should therefore be as accurate as possible. Using core 2 as our reference core, we observed a background average value stationary and close to $85 \text{ ppb} \pm 30 \text{ ppb}$ (1σ) at Dome C during the 2,500 years of the record. However, the variability is sufficient enough to induce potential confusion on small peaks detection. Therefore, a stringent algorithm using PYTHON language (accessible on demand) was developed to isolate each possible peak. The algorithm treats the full ice record by 1-meter section (ca. 45-50 samples). For each meter, a mean concentration (m) and standard deviation (σ) is calculated regardless of the presence or not of peaks in the section. Then, every value above the $m + 2\sigma$ is removed from the 1-meter dataset. A new mean and standard deviation is calculated and the same filtration is applied. Iteration runs until no more data above $m + 2\sigma$ is found. At that point, m represents the background mean concentration. The process runs for each 1-m section, starting from the surface sample and until the end of the core. Then, each 1-meter dataset is shifted by one sample; the process is reset and the peak detection run again on each new 1-m dataset. Sample shift is applied until the last sample of the first 1-meter section is reached so that no bias is introduced by the sampling scheme. Every concentration data point is thus compared approximately with its 100 neighbor data (50 of each side). Each

data point isolated by the algorithm is further tested. To be considered as a point belonging to a potential volcanic peak, the data should be detected in a given core (i.e. for being above the $m + 2 \sigma$ final threshold) in at least 50 % of the 50 runs. Additionally, the point has to be part of at least three consecutive points passing the same 50 % threshold detection. This algorithm was applied individually on each core, giving 5 different lists of peak. In total, 54, 51, 47, 50 and 47 peaks were detected on core 1, 2, 3, 4 and 5, respectively.

Cores synchronization and dating

Core 1 was entirely dated with respect to the recently published volcanic ice core database [Sigl *et al.*, 2015] using *Analyseries* 2.0.8 software (<http://www.lsce.ipsl.fr/Phoceca/Page/index.php>) and covers the time period of -588 to 2010 CE. Figure 2 shows the age-depth profile obtained for this core.

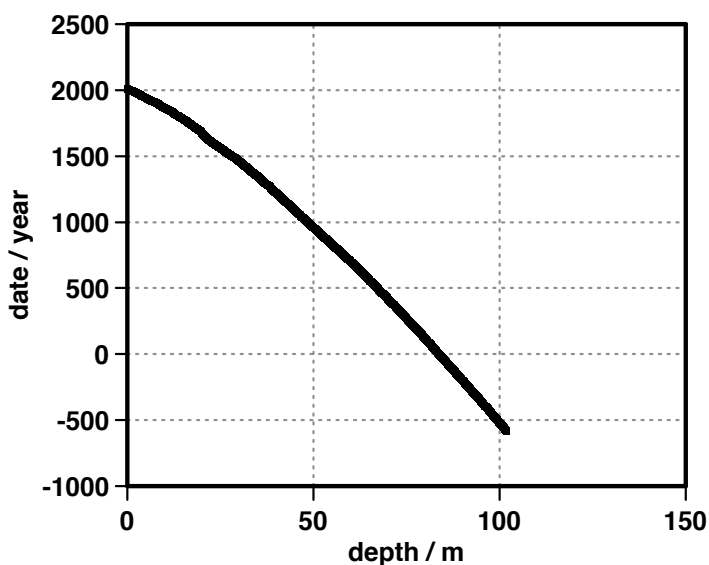


Figure 2 - Age versus depth in core 1, drilled in 2011 CE, Dome C – Antarctica.

A total of 13 major volcanic eruptions well dated were used as time markers to set a time scale (bold date in Table 1). Core 1 was entirely dated through linear interpolation between those tie points. Dated core 1 was then used as a reference to synchronize the remaining 4 cores, using the same tie points and 10 additional peaks (non-bold date in Table 1), presenting characteristic patterns common to each core. In total, 23 points were therefore used to synchronize the cores.

Eruption	core 1	core 2	core 3	core 4	core 5	date of deposition
Surface	0	0	0	0	0	2010
Pinatubo	1.53					1992
Krakatoa	8.82	8.92	8.67	8.71	8.63	1884
Cosiguina	11.98	11.83	11.65	11.62	11.46	1835
Tambora	12.85			12.6	12.57	1816
UE 1809	13.33	13.3	13.04	13.08	12.98	1809
ev 7	15.98	15.93	15.66	15.67	15.52	1762
Serua/UE	19.29	19.22	18.93	18.94	18.78	1695
UE 1621	21.87	21.74	21.53	21.48	21.4	1621
kuwae	30.18	30.04	29.92	29.85	29.73	1459
ev 16 - A	37.35	37.29	37.17	37.04	36.91	1286
ev 16 - B	37.77	37.77	37.62	37.52	37.4	1276
ev 16 - C	38.1	38.04		37.78		1271
Samalas	38.49	38.46	38.28	38.2	38.09	1259
ev 17	39.59	39.56	39.46	39.36	39.2	1230
ev 18	41.87	41.83	41.7	41.6	41.41	1172
ev 22	50.26	50.3	50.2	50.11	49.87	953
ev 27	60.77	60.72	60.66		60.27	682
ev 31	65.72	65.74	65.68	65.6	65.25	542
ev 35	76.06	76.13	76	75.94	75.64	240
ev 46	90.42	90.53	90.36	90.41	89.95	-207
ev 49	97.15	97.16	97.19	97.22	96.74	-427
ev 51	100.16	100.19		100.22	99.7	-525

Table 1 – Tie points used to set the time scale and synchronize the cores. Volcanic events are named "Ev x" if they are not assigned to a well-known eruption. Dating of the events is based on *Sigl et al.*, [2015].

Composite building from the 5 ice cores

Through the routine described above, the five cores are depth-synchronized using the 23 tie points and other potential volcanic events in each core cores are detected independently. Therefore, the number of peaks detected in each core is different (between 47 and 54) and their depth (with the exception of the tie points used) is slightly different to each other cores due to sampling scheme and position of the maximum concentration.

For clarity, let $P_{i,j}^k$ describes the j^{th} peaks detected in core i with k , the number of occurrence of $P_{i,j}$ in the five P_i cores ($1 \leq k \leq 5$). Therefore, $P_{i,j}^k$ describes the number of k time, the

peak j in core i has been found in the five cores. The goal of the algorithm (written in PYTHON) is to build a single composite global volcanic record, $\mathbf{P} = P_j^k = \sum_i P_{i,j}^1 - \sum_i^{k-1} P_{i,j}^k$, composite of the 5 cores, through the following routine. Peaks detected in the core 1 (defined by the depth and value of their maximum concentration) are used to set the initial composite record. At the beginning of the routine, $P_j^k = P_{1,j}^1$, the composite record is composed of the j peaks detected in core 1 with an occurrence of 1 for each. Then, each peak listed in core 2, $P_{2,j}^1$, is compared to the composite series $\mathbf{P} = P_{1,j}^1$. Sulfate peak $P_{2,j}^1$ is associated to the same event of \mathbf{P} if their respective depths are within ± 20 cm depth tolerance. This level of tolerance is consistent with the dispersion in width and shape observed on peaks introduced by the sampling resolution (ca. 2cm), spatial variability, and snow compaction (see Figure 3a,b for two basic situations).

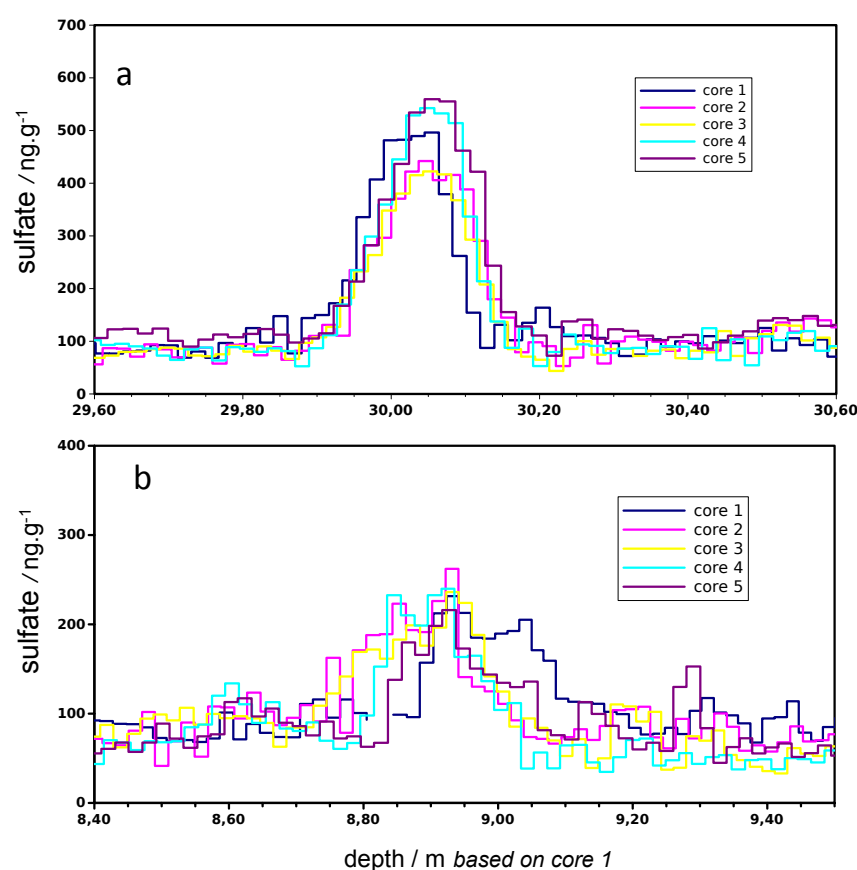


Figure 3 – Kuwae (a, top) and Krakatoa (b, bottom) sulfate concentration profiles after depth synchronization. All peaks are within a 20 cm uncertainty, enabling to clearly attribute each occurrence to a single event.

For each common occurrence, k is incremented. The process goes on until the five cores are compared. At the end of the process, \mathbf{P} contains the number of common and single peaks detected and their occurrence k (Figure 4).

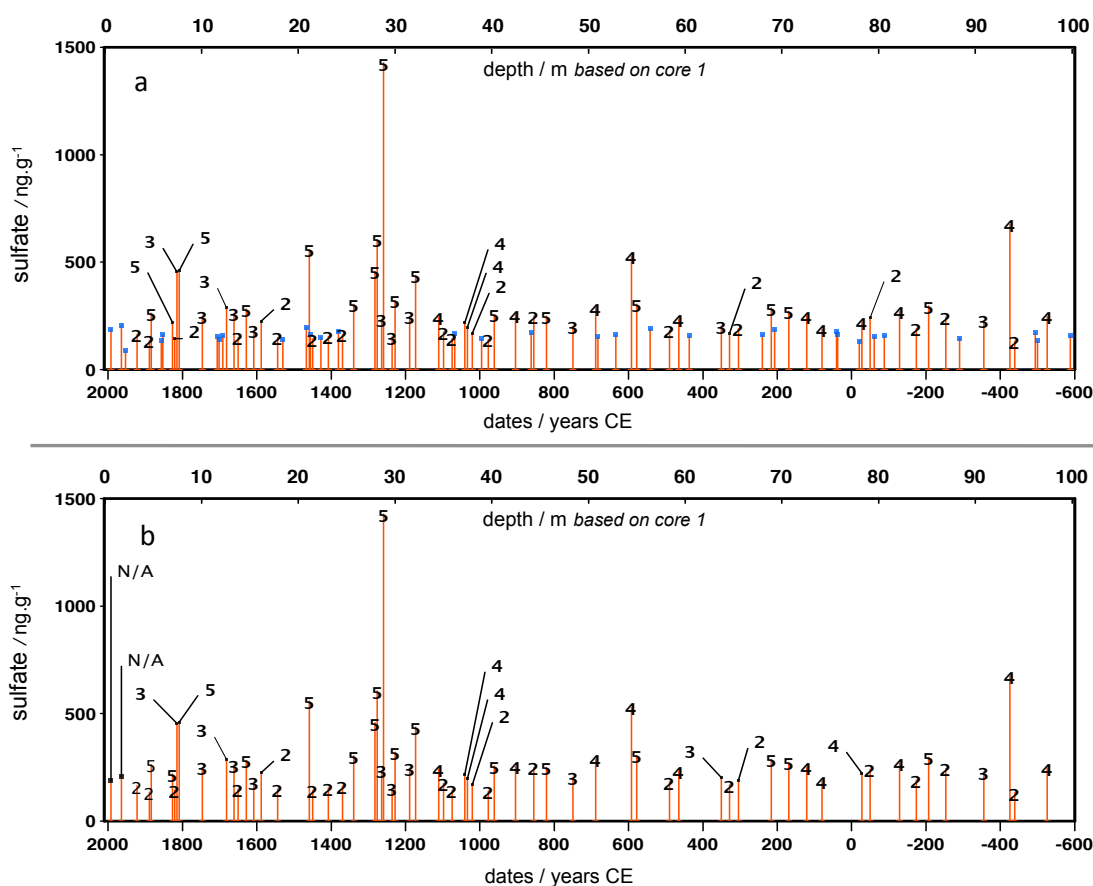


Figure 4 – a) Composite sulfate peak profile deduced from our statistical analysis of the 5 cores using our detection peak and synchronization algorithms (see text). The numbers indicate the number of time a common peak is found in the cores. Unnumbered peaks are peaks found in a single core. b) Same as a) without the single detected peaks. All the remaining peaks are considered as volcanic eruptions. See Table 2 for details.

Results and Discussions

Depth offset between cores

Depth offsets between cores are the result of the surface roughness at the time of drilling, variability in snow accumulation, heterogeneous compaction during the burying of snow layers and logging uncertainty. This aspect has been discussed previously, over a similar time-scale [Wolff *et al.*, 2005], and over a longer time-scale [Barnes *et al.* 2006] in Dome C. Surface roughness, attributed to wind speed, temperatures and accumulation rate, is highly variable in time and space. These small features hardly contribute to the depth offset

on a larger spatial scale, in which case glacial flow can control the offset between synchronized peaks, as it seems to be the case in South pole site [Bay *et al.*, 2010]. However, in Dome C, and at the very local spatial scale we are considering in the present work, roughness is significant regarding to the accumulation rate. It is therefore expected that synchronized peaks should be found at different depths. The offset trend fluctuates with depth, due to a variable wind speed [Barnes *et al.*, 2006]. To estimate the variability in the depth shift for identical volcanic events, we used the tie points listed in Table 1. For each peak maximum, we evaluate the depth offset of core 1, 3, 4 and 5, with respect to core 2. To avoid logging uncertainty due to poor snow compaction in the first meters of the cores and surface roughness at the time of the drilling, we used the UE 1809 depth in core 2 (13.30 m) as a depth reference horizon from which all other depth cores were anchored using the same 1809 event. For this reason, only eruptions prior to 1809 were used to evaluate the offset variability, that is 18 eruptions instead of the 23 used for the cores synchronization.

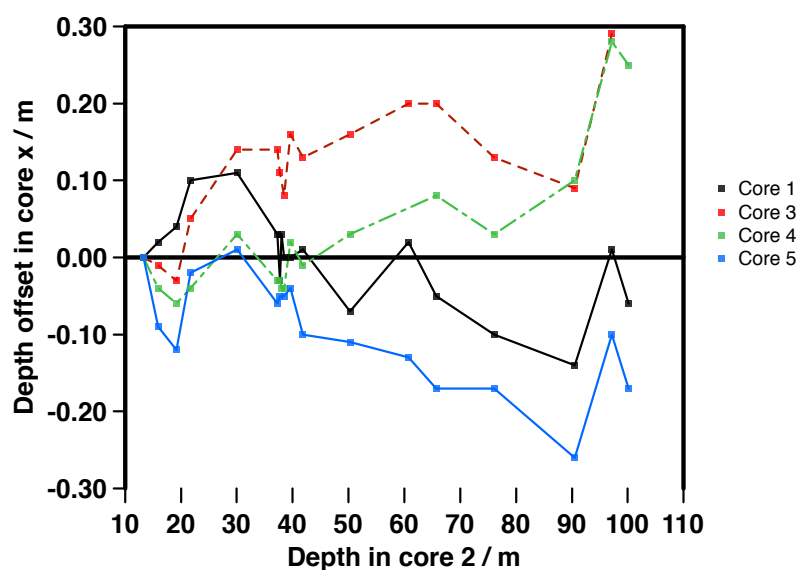


Figure 5 – Depth offset of 18 common and well-identified volcanic events in cores 1, 3, 4 and 5 relatively to core 2. To overcome the offset due to the drilling process and poor core quality on the first meters, UE 1809 (depth ca. 13 m) is taken as the origin and horizon reference.

Figure 5, shows the distribution of depth shift of the cores with respect to core 2. While the first 40 m appear to be stochastic in nature, a feature consistent with the random local accumulation variations associated with snow drift in Dome C site, it is surprising that at

greater depth, offset increases (note that the positive or negative trends are purely arbitrary and depends only on the reference used, here core 2). The maximum offset, obtained between core 3 and 5 is about 40 cm. Such accrued offsets with depth were also observed by *Wolff et al.*, [2005] and were attributed to the process of logging despite the stringent guidelines used during EPICA drilling. Similarly, discontinuities in the depth offset, observed by *Barnes et al.*, [2006] were interpreted as resulting from logging errors. As no physical processes can explain a trend in the offsets, we should also admit that the accrued offset is certainly the result of the logging process. In the field, different operators were involved but a common procedure was used for the logging. Two successive cores extracted from the drill were reassembled on a bench to match the non uniform drill cut and then hand sawed meter by meter to get the best precise depth core, as neither the drill depth recorder nor the length of the drilled core section can be used for establishing the depth scale. This methodology involving different operators should have randomized systematic errors but obviously this was not the case. Despite the systematic depth offset observed, synchronization did not pose fundamental issues as the maximum offset in rescaled profiles never exceeds the peak width (ca. 20 cm) thank to the 10 possible comparisons when pair of core are compared. Confusion or missing events are thus very limited in our analysis (see next section).

Variability in events occurrence

The variability in events occurrence in the 5 ice cores has been evaluated through the construction of a composite record (Figure 4) and the counting of events in each core as described in the method. By combining the five ice cores, we listed a total amount of 91 sulfate peaks (Pinatubo and Agung not included), which are not necessarily from volcanic sources. Some peaks can be due to post deposition effects affecting the background deposition, or even contamination. When it comes to defining a robust volcanic index, peak detection issues emerge. Chances to misinterpret a sulfate peak and assign it, by mistake, to a volcanic eruption, as well as chances to miss a volcanic peak, can be discussed through a statistic analysis conducted on our five cores.

We try to evaluate to what extent multiple cores comparison facilitates the identification of volcanic peaks, among all sulfate peaks that can be detected in a core. To do so, we assumed that a peak is of volcanic origin as soon as it is detected at least in two cores. In other words, the probability to have two non-volcanic peaks synchronized in two different cores is nil. It is expected that combining an increasing number of cores will increasingly

reveal the real pattern of the volcanic events. All possible combinations from 2 to 5 cores comparison were analyzed, totalizing 26 possibilities for the entire population. The results for each comparison were averaged, giving a statistic on the average number of volcanic peaks identified per number of cores compared. The results of the statistical analysis are presented in Figure 6.

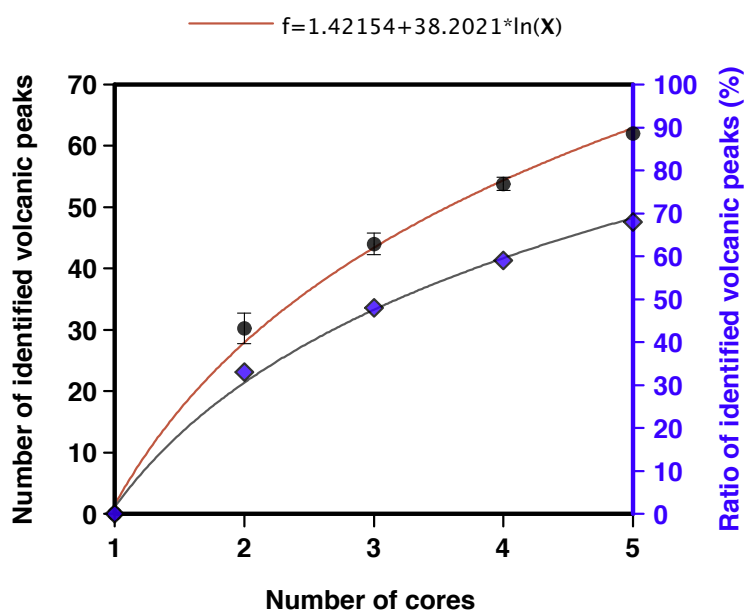


Figure 6 – Black dots (left axis) represent the number of sulfate peaks that can be identified as volcanic peaks in a composite profile, made of n cores (with n ranging from 1 to 5). A sulfate peak appearing simultaneously in at least two cores is considered to be a volcanic peak. As evidenced, the number of volcanic events in a composite increases with the number of contributing cores, with a progression well fitted by a logarithmic relation. Blue diamonds represent the ratio of identified volcanic peaks, i.e the number of identified volcanic peaks (plotted on the left axis), relatively to the total number of sulfate peaks (no discrimination criteria) in a composite made of 5 cores. In our case, the 5 ice-cores composite comprises 91 sulfate peaks (Agung and Pinatubo excluded). With two cores, only 33% of them would be identified as being volcanic peaks (detected in both cores), while 68% of them can be identified as volcanic events using 5 cores.

As expected, in a composite made of 1 to 5 cores, the number of sulfate peaks identified as volcanic peaks (for being detected at least twice) increases with the number of cores combined in the composite. Thus, while only 30 peaks can be identified as volcanic from a two cores study, a study based on 5 cores can yields 62 such peaks. The 5-cores comparison results in the composite profile given in Figure 4a. The initial composite of 93 peaks is reduced to 64 volcanic peaks (Pinatubo and Agung included) after removing the single

peaks (Figure 4b). Each characteristic of the retained peaks is given in Table 2.

Peak depth (m)	date (year)	<i>core 1</i>		<i>core 2</i>		<i>core 3</i>		<i>core 4</i>		<i>core 5</i>	
		[SO ₄ ²⁻] (ng.g ⁻¹)	Volcanic flux (kg-S / km ²)	[SO ₄ ²⁻] (ng.g ⁻¹)	Volcanic flux (kg-S / km ²)	[SO ₄ ²⁻] (ng.g ⁻¹)	Volcanic flux (kg-S / km ²)	[SO ₄ ²⁻] (ng.g ⁻¹)	Volcanic flux (kg-S / km ²)	[SO ₄ ²⁻] (ng.g ⁻¹)	Volcanic flux (kg-S / km ²)
1.52	1992	188	2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3.77	1964	207	2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6.24	1922	0	0	164	1	0	0	132	1	0	0
8.59	1889	0	0	0	0	0	0	134	0	117	0
8.92	1884	232	3	262	3	236	3	240	2	216	2
11.83	1827	220	3	173	2	190	1	177	1	173	1
12.08	1821	0	0	0	0	144	1	0	0	137	0
12.91	1815	455	4	0	0	0	0	188	1	307	2
13.3	1809	436	5	291	3	392	4	408	1	461	4
15.93	1747	176	1	248	2	201	1	0	0	0	0
19.29	1681	287	4	0	0	168	2	194	1	0	0
20.3	1661	261	3	0	0	0	0	196	1	178	1
20.7	1650	0	0	0	0	0	0	123	1	149	1
21.74	1628	257	3	249	3	259	4	282	2	257	4
22.72	1608	181	2	146	1	141	1	0	0	0	0
23.77	1588	225	4	0	0	170	1	0	0	0	0
25.78	1544	144	2	0	0	0	0	148	1	0	0
30	1459	496	10	442	9	422	9	543	2	559	12
30.56	1450	0	0	143	1	131	1	0	0	0	0
31.83	1408	0	0	0	0	0	0	155	1	148	1
33.51	1370	0	0	0	0	140	1	0	0	162	2
34.85	1339	273	4	288	4	209	2	303	3	269	4
37.29	1282	325	6	324	5	373	6	347	2	458	10
37.77	1276	563	9	605	12	570	10	525	2	497	7
38.04	1264	205	1	180	1	0	0	235	1	0	0
38.46	1259	1086	17	1022	18	928	17	1030	3	1428	30
39.25	1236	0	0	0	0	132	1	147	1	151	1
39.56	1228	268	5	260	5	279	4	315	3	320	5
41.17	1189	0	0	216	1	247	4	0	0	241	3
41.83	1173	437	9	401	9	377	8	378	3	433	10
44.4	1111	186	2	0	0	243	2	225	2	195	2
44.87	1098	174	1	0	0	0	0	153	1	0	0
45.81	1075	129	1	144	1	0	0	0	0	0	0
47.15	1041	187	1	193	1	217	2	0	0	203	2
47.5	1033	192	2	163	1	166	1	0	0	198	2
48	1020	0	0	155	1	168	1	0	0	0	0
49.63	977	132	1	0	0	139	1	0	0	0	0
50.3	961	209	3	256	5	236	4	220	2	227	4
52.49	904	254	1	0	0	215	1	184	1	233	3
54.35	855	0	0	0	0	0	0	155	1	249	4
55.65	821	184	3	193	2	191	2	181	2	249	2
58.26	750	155	1	202	1	0	0	201	2	0	0
60.72	688	287	4	216	6	243	3	0	0	230	3
64.49	592	528	11	0	9	430	8	367	2	393	7
65.74	578	287	6	274	4	283	6	306	3	304	6
68.41	490	132	1	0	0	182	1	0	0	0	0
69.41	465	194	3	168	1	0	0	207	2	233	3
72.38	350	0	0	172	2	203	2	0	0	188	2
73.13	328	0	0	169	2	152	1	0	0	0	0
73.95	304	0	0	0	0	171	1	190	2	0	0
76.13	216	205	4	258	6	237	7	287	3	262	5
77.17	169	179	2	206	5	211	4	219	3	272	5
78.31	121	250	5	0	0	156	1	203	1	219	3
79.98	80	165	2	187	1	0	0	162	1	167	3

84.5	-28	202	3	199	3	222	4	0	2	188	3
85.44	-50	0	0	155	1	0	0	0	0	240	3
87.89	-129	236	4	212	0	270	5	244	3	0	0
89.28	-174	0	0	0	0	0	0	190	1	164	1
90.53	-207	276	6	286	8	278	7	296	2	241	2
91.72	-253	0	0	0	0	0	0	227	2	244	5
94.83	-356	0	0	228	2	198	2	216	2	0	0
97.16	-426	331	6		0	403	9	436	5	675	21
97.31	-439	0	0	131	5	0	0	0	0	0	0
100.19	-526	219	4	224	2	0	0	247	3	235	3

Table 2 – Sulfate peaks (maximum concentration and mass of sulfate deposited) considered as volcanic eruptions based on the statistical analysis of the 5 cores. The flux is calculated by integrating the peak, assuming a constant snow accumulation of $25 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ and using the density profile obtained during the logging process. Flux values are corrected from background sulfate. 0 stands for non-detected events in the cores. Agung (3.77m) and Pinatubo (1.52m) were not included in the statistical analysis because they were analysed only in core 1, and thus are marked as not applicable (N/A).

The main conclusion observing the final composite record is that only 17 of the 64 peaks were detected in all of the 5 cores and 68 % of all peaks were at least present in two cores. At the other side of the spectrum, 2-cores analysis reveals that only 33 % (30 peaks on average) of the peaks are identified as possible eruptions. Two cores comparison presents still a high risk of not extracting the most robust volcanic profile at low accumulation sites, a conclusion similar to *Wolff et al.*, [2005]. Surprisingly, it can also be noticed that 5-cores comparison doesn't results in an asymptotic ratio of identified volcanic peaks, suggesting that 5 cores are not sufficient either to produce a steady state picture. High accumulation sites should be prone to less uncertainty; however, this conclusion remains an a priori that still requires a confirmation.

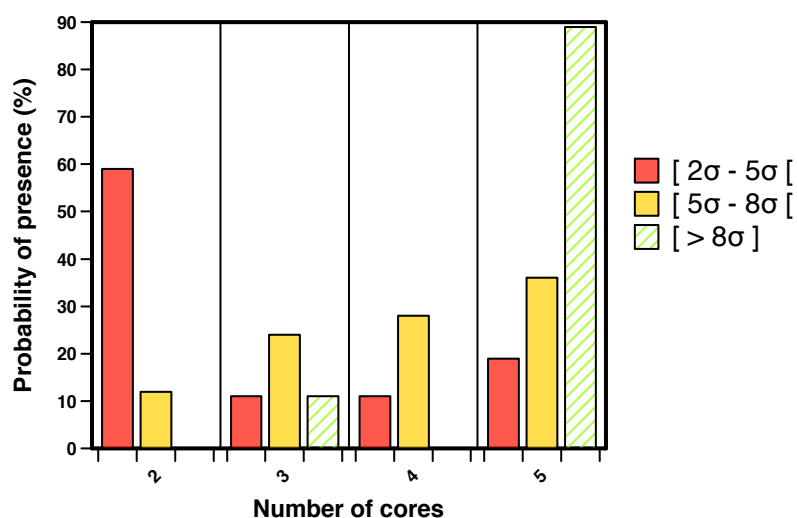


Figure 7 - Peaks probability to be detected in 2, 3, 4 or 5 cores, as function of their flux. The three categories of flux are defined by peaks flux value, relatively to the average flux, and quantified by n time (2, 5 and 8) the flux standard deviation, calculated for a 30 ppb standard deviation in concentrations.

Large and small events are not equally concerned by those statistics. Figure 7 shows that the probability of presence is highly dependent on peak flux and the chance to miss a small peak (maximum flux in the window $[f + 2\sigma : f + 5\sigma]$, f being the background average flux) is much higher than the chance to miss a large one (maximum flux above $f + 8\sigma$). However, it is worth noticing that major eruptions can also be missing from the record, as it has already been observed in other studies [Castellano *et al.*, 2005; Delmas *et al.*, 1992]. The most obvious example in our case is the Tambora peak (1815 AD), absent in 2 of our 5 drillings, while presenting an intermediate to strong signal in the others (Figure 8). The reason for the variability in event occurrence has been discussed already by Castellano *et al.*, [2005]. In the present case of close drillings, long-range transport and large-scale meteorological conditions can be disregarded due to the small spatial scale of our study; the snow drift and surface roughness is certainly the main reasons for missing peaks. The fact that two close events as UE 1809 and Tambora are so differently recorded indicates how punctual, in time and space post-depositional effects can affect the recording of eruptions.

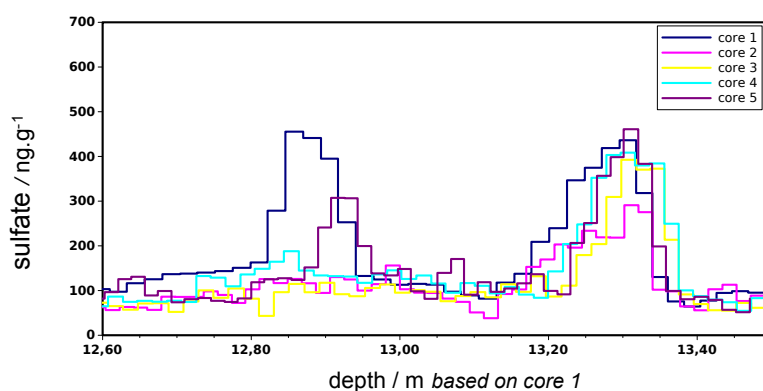


Figure 8: Close look at UE 1809 and Tambora (1815) events showing the absence of the Tambora event in 3 out of the 5 cores. This figure illustrates the possibility of missing major volcanic eruptions when a single core is used.

Variability in signal strength

To compare peak height variability, detected peaks were corrected by subtracting the background from peak maximum. We considered C_i/C_{mean} variations, C_i being the SO_4^{2-} maximum concentration in core i (1 to 5), and C_{mean} being the mean of those concentration for the event i . For concentration values, positive by definition, the log-normal distribution is more appropriate; geometric means and geometric standard deviations were used, as described by *Wolff et al.*, [2005] (Table 3). In our calculation, the geometric standard deviation based on 2 cores is 1.37; in other words, maximum concentrations are uncertain by a factor 1.37. This factor is slightly lower than the one obtained in *Wolff et al.*, [2005] (1.5). Our cores are drilled closer (one meter from each others, instead of 10 m for *Wolff et al.*), which might slightly reduce the uncertainty. The peaks height variability obtained by averaging 5 cores (1.21), matches *Wolff et al.* forecast. Based on a 50 % uncertainty on 2 cores, *Wolff et al.* predicted a 20 % uncertainty on a 5 cores study (consistent with a reduction of the standard deviation by a factor of $1/\sqrt{n}$, by averaging n values). Comparing the peaks maximums enables us to compare our study with *Wolff's* study, also based on peaks maximums. However, in our case, comparing maximums induces a bias related to the sampling method: with a two centimeters resolution on average, peak's height is directly impacted by the cutting, which tends to smooth the maximums. Comparing the total sulfate deposited during the event is more appropriate. Proceeding on a similar approach, but reasoning on mass of deposited sulfate rather than maximum concentration, the obtained

variability is higher than previously: 42 % uncertainty on volcanic deposited sulfate mass, on a 5-cores study (F_i/F_{mean} , F_i being the mass flux of peak i), and 61 % uncertainty on a 2-cores comparison (F_i/F_1). The difference in the signal dispersion between the two approaches rests on the fact that peak maximum has a tendency to smooth the concentration profile as a consequence of the sampling strategy. This artifact is suppressed when the total mass deposited is considered. In any case, uncertainty seems to be significantly reduced when comparing 5 cores instead of 2.

Study	Number of compared cores	Geom. std deviation based on maximum concentration	Geom std deviation based on deposition flux
Wolff and others	2	1.5	
This study	2*	1.37	1.61
This study	5	1.21	1.42

* : C_x/C_1 , with $x=2,3,4,5$

Table 3 – Statistics on sulfate signal for identical peaks in core 1, 2, 3, 4 and 5. Geometric standard deviations are calculated on peaks heights (i.e maximum concentration reached, in ng.g^{-1}) and on peaks sulfate flux (i.e total mass of volcanic sulfate deposited after the eruption). Background corrections are based on an average concentration value of 85 ng.g^{-1} .

Conclusion:

This study confirms in many ways previous work on multiple drilling variability [*Wolff et al.*, 2005]. As already discussed, peaks flux uncertainty can be significantly reduced (60 % to 40 %) by averaging 5 ice-cores signals instead of 2. A 5-cores composite profile has been built using the criteria that a peak is considered as volcanic if present at least in two cores. We observed that the number of volcanic peaks listed in a composite profile increases with the number of cores considered. With 2 cores, only 33 % of the peaks present in the composite profile are tagged as volcanoes. This percentage increases to 68 % with 5 cores. However, we did not observe an asymptotic value, even with 5 cores drilled. A record based on a single record in a low accumulation site is therefore very unlikely to be a robust volcanic record. Of course, peaks presenting the largest flux are more likely to be detected in any drilling, but the example of the Tambora shows that surface topography is

variable enough to erase even the most significant signal, although rarely. This variability in snow surface is evidenced in the depth offset between two cores drilled less than 5 meters from each other, as peaks can easily be situated 40 cm apart.

In low accumulation sites such as Dome C, where surface roughness can be on the order of the snow accumulation and highly variable, indices based on chemical records should be considered with respect to the time-scale of the proxy studied. Large time-scale trends are faintly sensitive to this effect. On the contrary, a study on episodic events like volcanic eruptions or biomass burning, with a deposition time in the order of magnitude of the surface variability scale should be based on a multiple-drilling analysis. A network of several cores is needed to obtain a representative record, at least in terms of recorded events. However, although lowered by the number of cores, the flux remains highly variable, and still uncertain by a factor of 1.4 with 5 cores. This point is particularly critical in volcanic reconstructions that rely on the deposited flux to estimate the mass of aerosols loaded in the stratosphere, and to a larger extent, the climatic forcing induced. Recent reconstructions largely take into account flux variability associated with regional pattern of deposition, but this study underlines the necessity of not neglecting local scale variability in low accumulation sites. Less variability is expected with higher accumulation rate, but this still has to be demonstrated. Sulfate flux is clearly one of the indicators of the eruption strength, but due to transport, deposition and post-deposition effects, such direct link should not be taken for granted.

With such statistical analysis performed systematically at other sites, we should be able to reveal even the smallest imprinted volcanoes in ice cores, extending the absolute ice core dating, the teleconnection between climate and volcanic events and improving the time-resolution of mass balance calculation of ice sheets.

References

- Baroni, M., J. Savarino, J. Cole-Dai, V. K. Rai, and M. H. Thiemens (2008), Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores, *J Geophys Res*, *113*(D20), D20112, doi: 10.1029/2008jd010185.
- Barnes, P. R. F., E. W. Wolff, and R. Mulvaney (2006), A 44 kyr paleoroughness record of the Antarctic surface, *J. Geophys. Res.*, *111*, D03102, doi:10.1029/2005JD006349.
- Bay, R. C., R. A. Rohde, P. B. Price, and N. E. Bramall (2010), South Pole paleowind from automated synthesis of ice core records, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *115*, doi:10.1029/2009jd013741.
- Castellano, E., S. Becagli, M. Hansson, M. Hutterli, J. R. Petit, M. R. Rampino, M. Severi, J. P. Steffensen, R. Traversi, and R. Udisti (2005), Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core, *J Geophys Res*, *110*(D6), D06114, doi: 10.1029/2004jd005259.
- Crowley, T. J., and M. B. Unterman (2013), Technical details concerning development of a 1200 yr proxy index for global volcanism, *Earth Syst. Sci. Data*, *5*(1), 187-197, doi: 10.5194/essd-5-187-2013.
- Delmas, R. J., S. Kirchner, J. M. Palais, and J. R. Petit (1992), 1000 years of explosive volcanism recorded at the South-Pole, *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, *44*(4), 335-350.
- EPICA-community-members (2004), Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, *429*, 623-628, doi: 10.1038/nature02599.
- Gao, C., A. Robock, and C. Ammann (2008), Volcanic forcing of climate over the past 1500 years: An improved ice core-based index for climate models, *J Geophys Res*, *113*(D23), D23111, doi: 10.1029/2008jd010239.
- Gao, C., L. Oman, A. Robock, and G. L. Stenchikov (2007), Atmospheric volcanic loading derived from bipolar ice cores: Accounting for the spatial distribution of volcanic deposition, *J Geophys Res*, *112*(D9), D09109, doi: 10.1029/2006jd007461.
- Gleckler, P. J., K. AchutaRao, J. M. Gregory, B. D. Santer, K. E. Taylor, and T. M. L. Wigley (2006), Krakatoa lives: The effect of volcanic eruptions on ocean heat content and thermal expansion, *Geophys Res Lett*, *33*(17), L17702, doi: 10.1029/2006gl026771.
- Hammer, C. U. (1977), Past Volcanism Revealed by Greenland Ice Sheet Impurities, *Nature*, *270*(5637), 482-486.

- Jouzel, J. (2013), A brief history of ice core science over the last 50 yr, *Climate of the Past*, 9(6), 2525-2547, doi: 10.5194/cp-9-2525-2013.
- Kiehl, J. T., and B. P. Briegleb (1993), The Relative Roles of Sulfate Aerosols and Greenhouse Gases in Climate Forcing, *Science*, 260(5106), 311-314, doi: 10.1126/science.260.5106.311.
- Langway, C. C., H. B. Clausen, and C. U. Hammer (1988), An inter-hemispheric volcanic time-marker in ice cores from Greenland and Antarctica, *Annals of Glaciology*, 10, 102-108.
- Libois, Q., G. Picard, L. Arnaud, S. Morin, and E. Brun (2014), Modeling the impact of snow drift on the decameter-scale variability of snow properties on the Antarctic Plateau, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(20), 11,662-611,681, doi: 10.1002/2014jd022361.
- Lorius, C., J. Jouzel, C. Ritz, L. Merlivat, N. I. Barkov, Y. S. Korotkevich, and V. M. Kotlyakov (1985), A 150,000-year climatic record from Antarctic ice, *Nature*, 316(6029), 591-596, doi: 10.1038/316591a0.
- Miller, G. H., et al. (2012), Abrupt onset of the Little Ice Age triggered by volcanism and sustained by sea-ice/ocean feedbacks, *Geophys. Res. Lett.*, 39(2), L02708, doi: 10.1029/2011gl050168.
- Ortega, P., F. Lehner, D. Swingedouw, V. Masson-Delmotte, C. C. Raible, M. Casado, and P. Yiou (2015), A model-tested North Atlantic Oscillation reconstruction for the past millennium, *Nature*, 523(7558), 71-74, doi: 10.1038/nature14518.
- Parrenin, F., et al. (2007), The EDC3 chronology for the EPICA dome C ice core, *Climate of the Past*, 3(3), 485-497, doi: 10.5194/cp-3-485-2007.
- Pfeiffer, M. A., B. Langmann, and H. F. Graf (2006), Atmospheric transport and deposition of Indonesian volcanic emissions, *Atmos Chem Phys*, 6, 2525-2537, doi:10.5194/acp-6-2525-2006.
- Rampino, M. R., and S. Self (1982), Historic eruptions of Tambora (1815), Krakatau (1883), and Agung (1963), their stratospheric aerosols, and climatic impact, *Quat. Res.*, 18(2), 127-143, doi: 10.1016/0033-5894(82)90065-5.
- Robock, A. (2000), Volcanic eruptions and climate, *Reviews of Geophysics*, 38(2), 191-219.
- Savarino, J., A. Romero, J. Cole-Dai, S. Bekki, and M. H. Thiemens (2003), UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Geophys Res Lett*, 30(21), 2131, doi: 10.1029/2003gl018134.

- Severi, M., et al. (2007), Synchronisation of the EDML and EDC ice cores for the last 52 kyr by volcanic signature matching, *Clim. Past*, 3(3), 367-374, doi: 10.5194/cp-3-367-2007.
- Sigl, M., et al. (2013), A new bipolar ice core record of volcanism from WAIS Divide and NEEM and implications for climate forcing of the last 2000 years, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(3), 1151-1169, doi: 10.1029/2012jd018603.
- Sigl, M., et al. (2014), Insights from Antarctica on volcanic forcing during the Common Era, *Nature Clim. Change*, 4(8), 693-697, doi: 10.1038/nclimate2293.
- Sigl, M., et al. (2015), Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years, *Nature*, doi: 10.1038/nature14565.
- Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, B. V., and M. P. M. (2013), IPCC, 2013: The Physical Science Basis, Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change 2013, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Timmreck, C. (2012), Modeling the climatic effects of large explosive volcanic eruptions, *Wiley Interdiscip. Rev.-Clim. Chang.*, 3(6), 545-564, doi: 10.1002/wcc.192.
- Wolff, E. W., E. Cook, P. R. F. Barnes, and R. Mulvaney (2005), Signal variability in replicate ice cores, *Journal of Glaciology*, 51(174), 462-468, doi: 10.3189/172756505781829197.
- Zielinski, G. A. (1995), Stratospheric loading and optical depth estimates of explosive volcanism over the last 2100 years derived from the Greenland- Ice-Sheet-Project-2 ice core, *J Geophys Res*, 100(D10), 20937-20955.

CHAPITRE IV. Description de la signature isotopique du sulfate stratosphérique

La signature isotopique caractéristique du sulfate volcanique d'origine stratosphérique, mise en évidence il y a une dizaine d'années (Savarino et al., 2003), a été par la suite étudiée plus en détail. En particulier, les travaux de Baroni et al. (2006, 2007) mettent en évidence une évolution temporelle de l'anomalie isotopique portée par le soufre au cours du dépôt du panache, grâce à l'étude détaillée des éruptions de l'Agung (1963 CE) et du Pinatubo (1991 CE). Il apparaît que l'étude d'une éruption échantillonnée en de manière globale (« bulk ») ne permet pas nécessairement de conclure sur la source volcanique dans la mesure où anomalies positives et négatives peuvent (et doivent) se compenser si le bilan de masse est respecté. Bien que basée sur un nombre restreint d'éruptions (une dizaine), cette étude pose les fondations de ce qui fut ce travail de thèse. En effet, afin de conserver la variation du signal au cours de son dépôt, chaque éruption identifiée dans les carottes de glace a été échantillonnée de façon à isoler début, milieu, fin de dépôt, ainsi qu'un bruit de fond propre à chaque événement. En procédant ainsi, il a non seulement été possible d'identifier les éruptions à caractère stratosphérique sans ambiguïté (dont le bilan sera dressé en chapitre 5), mais également d'obtenir des tendances isotopiques pour chaque événement isolément, et des tendances globales, considérablement contraintes par le nombre d'échantillons analysés (150 environ). Cette analyse temporelle du signal, les tendances isotopiques dégagées et l'interprétation possible en terme de chimie atmosphérique font l'objet d'un article en voie de soumission. Cet article est inséré dans le présent chapitre, précédé d'un court résumé français qui en reprend les principaux résultats.

Problématique de l'étude

Depuis l'identification d'anomalies isotopiques du soufre dans des échantillons d'origine terrestre (les roches archéennes et les sulfates stratosphériques) (Farquhar et al., 2000 ; Romero and Thiemens, 2003 ; Savarino et al., 2003), les recherches de laboratoires visant à comprendre l'origine de cette signature se sont multipliées (Farquhar et al., 2001 ; Hattori et al., 2013 ; Ono et al., 2006 ; Pavlov et al., 2005 ; Whitehill et al., 2015). Les résultats de laboratoires permettent d'alimenter les modèles atmosphériques (Claire et al., 2014 ; Halevy et al., 2010 ; Pavlov and Kasting, 2002 ; Zerkle et al., 2012), qui permettront, à terme, une interprétation plus approfondie du signal isotopique. A ce jour, notre compréhension des mécanismes à l'origine du fractionnement indépendant de la masse ne permet pas une telle interprétation du signal. Le processus générant l'anomalie n'est pas exactement identifié, bien que la photolyse du SO₂, éventuellement complétée par sa photoexcitation, soit l'hypothèse dominante, comme discuté dans le chapitre introductif. C'est la correspondance entre les observations sur des échantillons naturels, et les résultats obtenus en laboratoire, qui permettra *in fine* de valider les mécanismes testés.

Le nombre important d'échantillons analysés, et le niveau de détail de nos analyses, nous permettent de contraindre les tendances isotopiques associées au sulfate volcanique d'origine stratosphérique. Par ailleurs, nous utilisons un modèle basique prenant en compte photolyse, photoexcitation et oxydation par OH (chaque mécanisme étant explicité par des facteurs de fractionnements disponibles dans la littérature (Endo et al., submitted ; Whitehill et al., 2015 ; Whitehill and Ono, 2012)), afin de reproduire les tendances observées sur le sulfate volcanique, en intervenant sur les proportions respectives de chacun de ces mécanismes.

Caractérisation de la signature indépendante de la masse

Dans la stratosphère, les processus dépendants (oxydation par OH notamment) et indépendants de la masse (photolyse, photoexcitation) sont à l'œuvre. La signature isotopique observée dans le sulfate volcanique résulte du mélange de ces processus. L'oxydation par OH dilue la signature isotopique des processus indépendants de la masse pour l'isotopie du soufre, et modifie les relations entre les enrichissements. Ainsi, dans notre cas, les tendances isotopiques de ($\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{33}\text{S}$) ou ($\delta^{34}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$) se situent nécessairement entre la ligne de fractionnement dépendant de la masse et la ligne de fractionnement purement indépendant de la masse, de sorte que la pente observée reflète la proportion des différentes voies d'oxydation. Seule la pente $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\Delta^{36}\text{S}$ n'est pas

influencée par ces dilutions (puisque les deux termes sont dilués dans les mêmes proportions). Ce sont donc ces deux marqueurs qu'il convient d'étudier pour caractériser la photochimie stratosphérique à l'origine de l'anomalie.

L'évolution des anomalies isotopiques ($\Delta^{33}\text{S}$ & $\Delta^{36}\text{S}$) au cours du dépôt volcanique (Fig. 2) reflète l'évolution temporelle de la réaction de photochimie dans la stratosphère. Les premiers sulfates déposés sont caractérisés par un $\Delta^{33}\text{S}$ positif (et un $\Delta^{36}\text{S}$ négatif) qui reflète l'enrichissement en ^{33}S (et l'appauvrissement en ^{36}S) dans les premiers sulfates formés, et par conséquent, l'appauvrissement progressif du réservoir de SO_2 en ^{33}S (et son enrichissement en ^{36}S). Cette modification progressive du réservoir d'origine (de fractionnement nul au moment de l'émission) entraîne un changement de signe des anomalies dans les sulfates formés. Cette oscillation du signal, générée en un mois d'oxydation environ (Bekki and Pyle, 1994), est remarquablement préservée au cours des processus de transport et de dépôts, d'une durée typique de 2 à 4 ans. Ceci implique une séparation dans le temps et l'espace des aérosols au cours de leur formation. L'anticorrelation de $\Delta^{36}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ est caractérisée par une pente contrainte à $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -1.5$ (Fig. 3).

La comparaison de nos observations avec les résultats obtenus en laboratoire montre qu'à ce jour, aucun des mécanismes testés ne permet, à lui seul, de reproduire la pente de -1.5 que nous observons. Les pentes associées à la photolyse se situent entre -2 (Whitehill and Ono, 2012) et -4 (Whitehill et al., 2015). Les pentes de photoexcitation varient entre 0.6 et 2.5, selon les conditions des expériences menées en laboratoire. Un mélange entre photolyse et photoexcitation, dans les justes proportions, permet en revanche de reproduire la pente des sulfates volcaniques, comme nous permet de l'expliquer l'utilisation du modèle. (Fig. S4 SOM-1).

Implications pour la chimie stratosphérique

Les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$ dans les sulfates volcaniques se répartissent sur une droite de pente 0.09 (Fig. 4). Cette linéarité suggère que dans l'ensemble, la signature isotopique du soufre est déterminée au cours d'un processus, celui de l'oxydation du SO_2 . La reproductibilité et la linéarité de la pente indiquent par ailleurs que les processus dépendants et indépendants de la masse agissent dans des proportions constantes au cours du processus, et invariantes d'une éruption à l'autre (quelque soit l'altitude d'injection, sa

latitude, ou les conditions météorologiques) ce qui constitue en soit un résultat très surprenant.

L'utilisation du modèle montre que suivant les facteurs de fractionnement utilisés, les implications quant à la chimie atmosphérique sont très différentes. Ainsi, pour reproduire nos pentes en utilisant les résultats de Whitehill et al. (2015) pour la photolyse et la photoexcitation, et de ceux de Harris et al. (2012) pour l'oxydation par OH, la proportion d'oxydation par OH ne doit pas excéder 10 %, ce qui est en contradiction avec l'état actuel de nos connaissances. En utilisant les facteurs de fractionnements différents pour les processus indépendants de la masse (Endo et al., submitted ; Whitehill and Ono, 2012) nous parvenons à reproduire les pentes volcaniques dans des conditions plus attendues (80 % d'oxydation par OH, et 20 % par des voies indépendantes de la masse).

Si l'ensemble des résultats semble indiquer un processus commun à toutes les éruptions, il apparaît que l'amplitude du signal est quant à elle propre à chaque événement. Pour pouvoir lier cette donnée aux caractéristiques d'une éruption (très probablement à son altitude d'injection), l'utilisation d'un modèle de chimie-transport atmosphérique s'impose.

Isotopic signal description in volcanic sulfate; the stratospheric imprint

E. Gautier^{1,2}, J. Savarino^{1,2}, J. Erbland^{1,2} and J. Farquhar³

¹Univ. Grenoble Alpes, LGGE, F-38000 Grenoble, France

²CNRS, LGGE, F-38000 Grenoble, France

³University of Maryland, College Park, USA

Abstract

³³S and ³⁶S excess have been identified in two kind of terrestrial samples, one formed in the far past (Archean rocks), and one formed in current atmospheric conditions (stratospheric sulfates). In both cases, the anomaly is thought to be generated by UV interactions with sulfur dioxide (photolysis and/or photoexcitation), but the exact mechanisms are still debated. A great deal of laboratory studies were lead since these discoveries to document the chemistry involved, and ultimately allow for further interpretations of the mass independent fractionation. However, the lack of constrains on natural observations limits the progression of the investigations and their validation. In this work we provide a comprehensive assessment on mass independently fractionated sulfate of volcanic sources, sampled in Antarctica ice core records that covers the last 2600 years. Through a systematic time resolved sampling, operated on a large number of volcanic events, we evaluate the time-dependence of the isotopic signal. The large number of samples allows for better constraining the $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\Delta^{36}\text{S}$ slope, which directly reflects the feature of S-MIF mechanism in the stratosphere. Implications on current atmospheric chemistry are evaluated through the set of trends obtained in our samples. We use a simple model implemented with fractionation factors available in the literature to account for the isotopic pattern observed on volcanic sulfate deposition. Through this tool, we evaluate the significance of the different mechanisms assumed to take part in the oxidation process (mass dependent versus mass independent processes) needed to reproduce natural data, in the current state of experimental knowledge.

1. Introduction

1.1 S-MIF in natural samples

The discovery of sulfur mass independent fractionation in Archean rocks (Farquhar et al., 2000), in present-day aerosols (Romero et al. 2003) and in ice core sulfate associated with historic volcanic eruptions (Savarino et al., 2003) made it clear that a new atmospheric dimension of sulfur chemistry could be characterized using multiple sulfur isotopes.

^{33}S and ^{36}S excess ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}^{(1)} \neq 0$) were first documented in iron meteorites by Hulston & Thode (1965) and in subsequent meteoritic studies such as those by Rees et al. (1978), Gao and Thiemens (1991) and Cooper et al. (1997), but the recognition that the isotopic signature of mass-independent fractionation was not thought to be significant in terrestrial settings until these more recent studies. Intensive laboratory investigations have since been undertaken in efforts to understand how mass-independent sulfur isotope anomalies are generated and what conditions are necessary to preserve their signature in natural samples (Farquhar et al., 2001; Hattori et al., 2013; Ono et al., 2006; Pavlov and Kasting, 2002; Pavlov et al., 2005; Whitehill et al., 2015). They investigated different chemistry and conditions, and provide fractionation factors that have been implemented in atmospheric models (Claire et al., 2014; Halevy et al., 2010; Pavlov and Kasting, 2002; Zerkle et al., 2012). Understanding the origin of S-MIF in ancient and modern samples will be critical for improving understanding of the atmosphere in deep time in the case of Archean samples, and the stratospheric pathways of oxidation in today's atmosphere and in the past few thousand years, from aerosols and ice core sulfate. Here, we present results from a study of ice core sulfate that are used to examine the links between the S-MIF signal and volcanic events. We developed a conceptual model that explains features of the data and is constrained by published laboratory experiments. The model describes the evolution of S-MIF signal in ice core sulfate over time that is deposited in polar snow, and we use this model to constrain the contributions of photolysis and OH oxidation to the production of stratospheric sulfate immediately following these events.

¹ *Isotopic definitions used are: $\delta^{3x}\text{S} = [(\frac{^{3x}\text{S}}{^{32}\text{S}})_{\text{sample}} / (\frac{^{3x}\text{S}}{^{32}\text{S}})_{\text{ref}} - 1]$, $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - [(1 + \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}})^{0.515} - 1]$ and $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - [(1 + \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}})^{1.9} - 1]$*

1.2 Mechanisms at stake: state of the art

A number of laboratory experiments have been undertaken to investigate the connection between S-MIF and SO₂ photochemistry because of an inferred connection between the S-MIF anomaly seen in volcanic aerosols and UV-interactions during the conversion from SO₂ to H₂SO₄ in the stratosphere. The S-MIF signature seen in volcanic aerosols may arise as a result of several different types of mechanisms. First, the SO₂ absorption spectrum is highly structured, due to both rotational and vibrational states of the molecule. It displays two absorption bands that appear to produce mass independent fractionation in different ways. The first absorption band of SO₂ (180 to 235 nm), lies between the Schumann-Range absorption band of O₂ (174 - 200nm), and the Hartley bands of O₃ (230 – 300 nm) (Seinfeld and Pandis, 1998). In the stratosphere, the lowering of ozone and oxygen concentrations with altitude in the atmosphere exerts a first order control on the amount of radiation within these spectral windows.

SO₂ photolysis in the first absorption band (180 to 235 nm) can deliver S-MIF signature through two different mechanisms. Danielache *et al.*, (Danielache et al., 2008) argue that the highly structured absorption spectra of SO₂ is affected by an isotopic substitution in a complex way that results in wavelength shifts of spectral features (changes in peak position) and also changes in the amplitude of spectral features (peak to valley profile changes). The variation in peak width and magnitude is attributed to the Franck Condon effect (Danielache et al., 2008; Endo et al., 2015) and argue to directly impact photolysis rates of different SO₂ isotopologues, in turn producing a mass independent effect. A second mechanism known to produce mass independent fractionation is shielding. By this mechanism, molecules of SO₂ or of other gases absorbing radiation at higher altitude alter the spectrum of radiation available for photolysis, so that the incident light is filtered in way that favor minor SO₂ isotopologues photolysis over the most abundant one at depth. Typically, it is inferred that the photolysis rate will be preferentially reduced for the most abundant isotopologue (³²SO₂), while the rates for the lower abundance isotopologues (e.g., ³³SO₂ ³⁴SO₂ ³⁶SO₂) will not be influenced as much. This effect has been investigated in several studies (Lyons, 2009; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015).

In the second absorption band which occurs between 250 and 320 nm, photon energy is too low to directly dissociate SO₂, but it is high enough to yield photo-excited SO₂*.

Photoexcitation was suggested as a possible origin for S-MIF by (Savarino et al., 2003) and has recently received further study (Hattori et al., 2013; Whitehill et al., 2015; Whitehill and Ono, 2012). The S-MIF signature is hosted by SO_2^* and transmitted to the end-product, which is ultimately enriched in both ^{33}S and ^{36}S .

The importance of each of these three mechanisms associated with a photochemical production of S-MIF (a spectral isotope effect, self shielding effect, and SO_2 photoexcitation) are still under debate under various environmental conditions (Masterson et al., 2011; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015), but it is thought that some combination of these effects ultimately explains the experimental results and natural observations.

1.3 What ice core samples can provide

Geological records are probably a direct insight in past atmosphere, but the time-resolution of such samples is poor. Glaciological records concern recent periods of time (< 1 million years), and are inapplicable to study the Archean atmosphere, but they offer an incredibly detailed archive regarding volcanic eruptions (Hammer, 1977). The time resolution in ice cores offers a unique opportunity to describe the stratospheric signal (Baroni et al., 2007), and to define the mass independent signature. The isotopic signal evolves during the plume deposition, and $\Delta^{33}\text{S}$ goes from positive at the beginning of the deposition, to negative values at the end. Isotopic trends are currently based on a poor number of data points. For a better constraint, we must provide a more comprehensive data set. In this study, we have undertaken a systematic analysis of the isotopic composition of sulfate ascribed to volcanic events that are recorded in a series of five 100m-long ice cores collected in 2010 – 2011 at Dome C, Antarctica. This large number of replicate cores, all drilled along a 5 m traverse, and spaced approximately 1 m apart, provides enough ice to allow a time-resolved analysis of the sulfur isotopic composition of most of the volcanic events recorded. These records can be used to reconstruct the history of southern hemisphere stratospheric volcanism over the last 2500 years (Gautier et al. in preparation). The resultant data set is also valuable to reconstruct the time-dependence of the stratospheric sulfate isotopic signal ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) observed in ice-cores records, at a level that can be used for constraining model

simulations (Hattori et al., 2013; Pavlov et al., 2005) and processes that generate S-MIF in these archives.

2. Method and data

Multiple cores were necessary to guarantee enough sulfate for a time-resolved isotopic analysis of each volcanic events identified in the ice. For this reason, five cores were drilled 1m from each other, during 2010/2011 summer campaign in Dome C (Antarctica, 75°06'S, 123°21'E, elevation 3220 m, mean annual temperature -54.5°C). After decontamination by scrapping the outer surface of the core with a scalpel, a lamella is cut lengthwise, with a band saw, sampled with a 2cm-resolution. They were entirely processed for sulfate concentration profiles directly in Dome Concordia station. Analyses were performed on Metrohm IC (Professional 850), in a fast IC configuration (2 minutes run) to quantify sulfate. The mean annual snow accumulation rate at Dome C is 10 cm of snow/year (25 kg m⁻² a⁻¹); the estimated time-period covered by the cores is 2500 years.

Once obtained, the five sulfate profiles have been processed with an algorithm for peak detection. The algorithm allowed us to identify a total of 63 sulfate peaks above the sulfate background, attributed to potential volcanic events [for details see *Gautier et al.* 2015]. Once volcanic peaks identified, the ice sections containing the volcanic events were retrograded at LGGE (Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement) for further processing. After decontamination of the ice sections, the ice containing specific volcanic events was isolated from the rest of the core (sawed in cold room) and subsampled at least in 5 portions, composed of two backgrounds (before and after the peak) and at least 3 parts for the volcanic peak. The choice of sub-sampling meets two needs: Firstly, the background samples allows for the correction of the volcanic peak isotopic composition from the background contribution. Secondly, the peak subdivision allows following the time-evolution of the volcanic isotopic signal.

Each event has been subdivided the same way on the 5 replicate cores. The five logs of the same deposition stage were then gathered together and melted. In the resulting samples, of roughly two liters, sulfate was extracted with an ionic chromatography (Methrom *professional 850* IC) used in a semi preparative configuration. The sample is first loaded in a guard column (Dionex AG15 4x50mm) with a flow rate of 4 mL/min, for pre-

concentration of the anions. When the sample is entirely pre-concentrated, anions are separated in a second column (Metrosep A supp 16, 250/4) using a NaOH eluent in gradient mode (NaOH solution 10-50 mM). After the separation column, a H^+ cation-exchange column neutralizes the eluent. A conductivity detector follows the elution of the anions and when the sulfate elutes, the flow is diverted to collect the sulfate sample. In a single step, the sulfate sample is thus purified, converted to pure H_2SO_4 and concentrated in a volume lower than 10 ml.

H_2SO_4 samples, prepared in LGGE Grenoble, were then shipped to the University of Maryland, where they were converted to SF_6 using the standard method (Farquhar et al., 2001; Harris et al., 2013; Johnston et al., 2006; Romero and Thiemens, 2003). Briefly (see SOM for more details), the sulfate sample is reacted with an acidic Thode solution (Thode et al., 1961), to form H_2S which is precipitated in a silver nitrate solution ($AgNO_3$) to form silver sulfide (Ag_2S). The sample is then reacted with fluorine (F_2) to form SF_6 gas, purified through cryogenic distillation steps and gaseous chromatography. At that point, sulfur isotopes are analyzed on the dual inlet mass spectrometer (ThermoFinnigan Mat 253). Taking into account the small sulfur amount of the samples (between 0.8 and 2 μ mol, for most of them), SF_6 samples and reference gas were transferred and cryofocused in very small volumes, isolated from the bellows, in order to maximize the signal to noise ratio and to stay in the viscous flow regime. 3 to 4 runs of 10 analyses were conducted for each sample, and 127, 128, 129 and 131 mass ratios were measured (respectively $^{32}SF^{5+}$, $^{33}SF^{5+}$, $^{34}SF^{5+}$ et $^{36}SF^{5+}$).

3. Results

3.1 Corrections applied

The isotopic composition of our samples does not directly represent the isotopic composition of the volcanic plume. From formation to deposition, it can be modified in many ways.

First, in the atmosphere, volcanic sulfate is mixed with background sulfate. Samples isotopic composition has to be corrected from the background isotopic composition for further interpretation of the volcanic plume composition. Volcanic sulfate is, in a first time, mixed with background stratospheric sulfate from the Jung layer (Junge and Manson, 1961). This sulfate has been directly sampled in the stratosphere by Castleman and colleagues (Castleman et al., 1974) and reveals a steady $\delta^{34}\text{S}$ of $2.6 \pm 0.3\text{‰}$ in both hemispheres. Given the very low concentrations of stratospheric sulfate in times of volcanic quiescence (tenth of ppt), this contribution to the background in the ice is negligible. In fact, the sulfate background in Dome C is mainly attributed to biogenic sulfate (nssSO_4^{2-} coming from dimethyl sulfide oxidation). This signal is expected to undergo variations of $\delta^{34}\text{S}$ in the range 14 to 22 ‰ (Oduro et al., 2011; Patris et al., 2000). Although in minority in an inland site like Dome C, sea salt aerosols also contribute up to 10% to the sulfate background, with $\delta^{34}\text{S}$ of 21‰ (Rees et al., 1978). None of this two sources display any S-MIF signature. Consequently, a non-zero $\Delta^{33}\text{S}$ observed in ice can be attributed to stratospheric sulfate. However, background sulfate will tend to dilute the isotopic anomaly, and both $\Delta^x\text{S}$ and $\delta^x\text{S}$ presented here are corrected from background-sulfate contribution in order to characterize the post-stratospheric volcanic plume itself.

Secondly, the atmospheric transport of the aerosols, linked with the latitude and the elevation of the eruption, the time of the year, and the meteorological pattern at the time, can lead to a partial loss of the aerosols. This can be evidenced with a non-zero $\Delta^x\text{S}$ budget (see SOM table S4), for the bulk sulfate deposition of a given eruption.

Last, as a non-volatile compound, after its deposition in the ice, the main modifications of the sulfate signal are attributed to physical post-depositional processes (snow relocation by the wind). Physical removal can result in a loss, or gain, of material at one point, and can potentially induce a dilution of the isotopic signal by mixing with surrounding snow layers. The two latter processes, potentially modifying the signal, can hardly be considered in the corrections, given our ignorance of their associated fractionations. We therefore assume

that the measured value, after background correction, is representative of the volcanic plume (after passing the stratosphere). We will see in the following that we have good reasons to consider that mass dependent and mass independent fractionation of sulfur are happening simultaneously, in the stratosphere, and that every following processes faintly impact the isotopic signal.

Background concentration and isotopic composition has been characterized for each volcanic event individually. Its contribution to the measured isotopic results can therefore be subtracted to obtain the volcanic signal. For background calculation, we took the mean value of two background samples, taken before and after the eruption peak. All background concentrations and isotopic values are gathered in Table S3 (SOM-1; Annex A).

On average, background concentration is 89 ppb (with a 10 ppb standard deviation), and background isotopic composition is 15‰, 0.05‰ and 0.3 ‰, for $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ respectively. Although quiet steady, variability between the different background values is noticeable ($2\sigma = 2.7$; 0.1 and 1.3‰ for $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ respectively), hence the need to sample background for each volcanic event.

The sample is composed of a background fraction ($f_{bg} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{bg}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{total}}$) and a volcanic fraction ($f_v = 1 - \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{bg}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{total}}$). Background corrections are achieved through the following mass balance equation:

$$\delta_v = (\delta_{meas} - f_{bg} \cdot \delta_{bg}) / f_v$$

Where δ_v is the isotopic value of the volcanic plume (after passing the stratosphere), δ_{meas} is the measured isotopic value of our sample, δ_{bg} is the isotopic composition of the background.

Sample isotopic values (obtained from mass spectrometer measurement) are associated with an external error (arising from the physical and chemical transformations of the sample before its final analysis) and an internal error due to mass spectrometer measurement. We estimate the external error through measurements of internal standards, run through the entire process, from the sulfate concentration-step to its fluorination into SF_6 (see table S1 in SOM-1 (Annex A) for detailed results of the standards). The 1σ

uncertainty has been estimated at 0.6, 0.02 and 0.1‰, for $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ & $\Delta^{36}\text{S}$ respectively. External error is always dominant for $\delta^{34}\text{S}$. However, for $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$, the internal error is sometimes dominant, as we are dealing with very small samples. In any case, the highest error value has been taken.

These errors cannot be directly used for background corrected values. When correcting isotopic values from background contribution, error propagation has to be taken into account. We used a Monte-Carlo routine to calculate the uncertainty arising from these corrections (see SOM-1 Annex A for additional details). The resulting error bars depend on the volcanic fraction of the sample: Uncertainty increases with the background amount. With volcanic contributions lower than 10 %, the uncertainty on $\Delta^{33}\text{S}$ exceeds 0.5 ‰ (table S2 in SOM Annex A). For this reason, samples with a volcanic contribution lower than 10 % will not be corrected from their background contribution, and only samples with large volcanic contribution (above 65 %) will be used to set general trends. All data presented in the following are corrected from their background contribution.

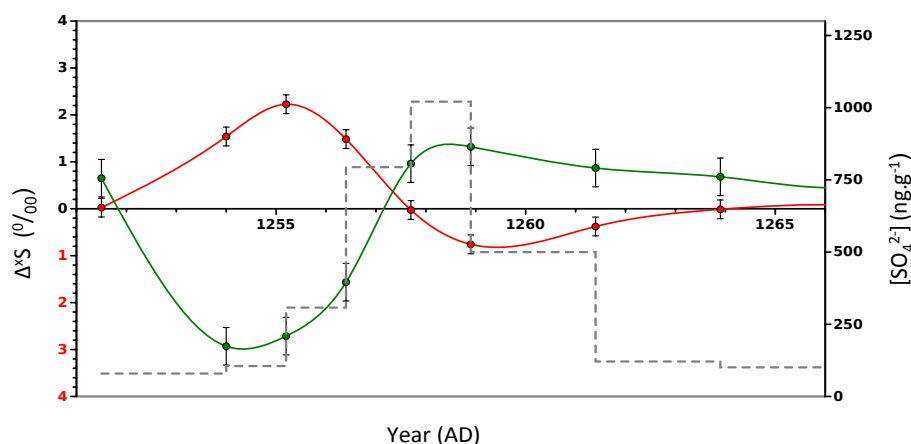
3.2 S-MIF feature

To properly define the sulfur MIF we need to be free from any artifact in the signal introduced by mass dependent processes. In the stratosphere, OH oxidation, thought to be the main oxidation pathway (Seinfeld and Pandis, 1998), will dilute the isotopic signal, and modify the relationships between the enrichments ($\delta^{3x}\text{S}$). Indeed, the slope observed in ($\delta^{3x}\text{S} / \delta^{3x}\text{S}$) cross plots or ($\Delta^{3x}\text{S}$ vs. $\delta^{3x}\text{S}$) cross plots necessarily lies between the mass fractionation line (followed by mass dependent processes involved) and the purely mass independent fractionation line, (which we do not know), in a way that reflects the proportion of each oxidation pathway. The only real insight into S-MIF from natural observations is the $\Delta^{36}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ values. The magnitude of this quantity is reduced due to dilution by any mass dependent processes that could take part in the process proportionally to the dilution factor, but the slope $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ is not impacted.

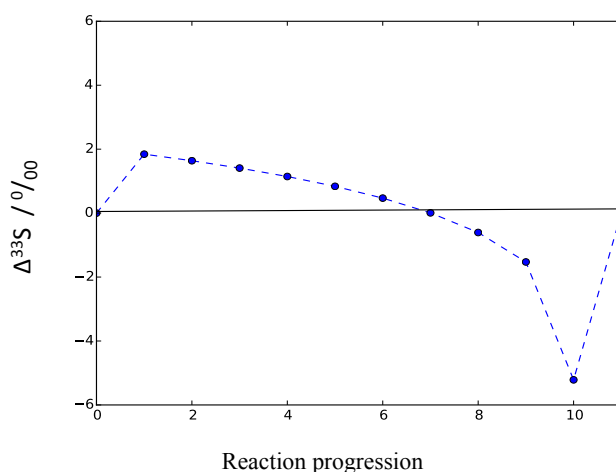
Signal time-evolution preserved in the ice

During the plume deposition $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ display opposite sign, with a clear time dependence already evidenced by Baroni et al. (2007). The first part of the deposited sulfate has positive $\Delta^{33}\text{S}$ (and negative $\Delta^{36}\text{S}$), which reflects the ^{33}S enrichment (and ^{36}S depletion) in first formed aerosols, while the SO_2 pool becomes more and more ^{33}S depleted (^{36}S

enriched), as a result of mass balance. The last formed, and thus deposited, H_2SO_4 aerosols, result from a ^{33}S -depleted pool, hence the sign shift at the end (Fig. 1.a).



a.



b.

Figure 1. a. $\Delta^{36}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$, plotted vs. time. Concentrations (grey dots) correspond to the mean concentration (in ppb) of each sulfate sample analyzed. Red squares are $\Delta^{33}\text{S}$ values, green dots are $\Delta^{36}\text{S}$, both are background corrected when volcanic sulfate is above 10% in the sample. b. Pattern obtained by simulating $\Delta^{33}\text{S}$ vs. time (time is virtually by models iteration steps and has no physical meaning. Progression 0 corresponds to the beginning of SO_2 reservoir oxidation; progression 11 marks the complete exhaustion of SO_2 reservoir. The pattern is clearly dissymmetric with a long and soft positive phase, and a short and sharp negative phase. The isotopic budget is zero.

This characteristic pattern is observed on every stratospheric eruption, even if the negative part is often fairly reduced, and can be reproduced in our conceptual model (Fig 1.b). The pattern is clearly asymmetric. While the positive phase is long, and smooth, the negative phase is short and sharp. This asymmetric pattern is a consequence of the mixing of the mass independent pathways with mass-dependent isotope fractionation through OH

oxidation pathway. At the beginning, SO_2 reservoir is hardly fractionated, and products of OH-oxidation dilute the $\Delta^{33}\text{S}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ generated by the photolysis processes. This occurs within a relatively long time scale, due to the size of the initial SO_2 reservoir. As the SO_2 reservoir decreases, it acquires a negative $\Delta^{33}\text{S}$ that evolves quickly. OH pathway therefore transfers a negative $\Delta^{33}\text{S}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ on a shorter time scale. The isotopic budget is obviously nil in the simulation for mass equilibrium reasons, but it is rarely nil in our observations (SOM-1 Annex A, table S4). It seems that most of the time, a large part of the negative signal is missing. Given the asymmetry of the signal, we have more chance to partly lose the negative component than the positive one during transport and after deposition. The most surprising aspect in this observation is that the oxidation of the SO_2 reservoir is assumed to be completed within a month (Bekki and Pyle, 1994). Therefore, the whole isotopic oscillation observed is also the result of 1-month photolysis reactions. It is therefore surprising that the time evolution of a signal created in one month could be preserved as so in a multiple years-long sulfate deposition. A physical separation (between SO_2 -gas and H_2SO_4 -aerosols) is thus needed right at the beginning to justify the preservation of the isotopic signal, through the repartition of positive and negative anomalies in distinct reservoirs. A separation in time and space of aerosols successively formed is then compulsory to account for the preservation of the oscillation pattern in ice-core records.

Trend $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$

As being unchanged by mass dependent reactions, $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ slope is the most appropriate proxy to identify S-MIF photochemical origin. It has been commonly used in recent studies (Hattori et al., 2013; Whitehill et al., 2015) that compare experimental slopes and natural slopes obtained from ice-core sulfate and to test assumed mechanisms. Due to the uncertainty in ^{36}S measurement, greatly enhanced by background corrections, and in order to obtain a trend as robust as possible, we chose to plot only data with a significant volcanic contribution (more than 65%). This allows for keeping uncertainties in $\Delta^{36}\text{S}$ at a reasonable level ($1\sigma < 0.5\text{‰}$), although keeping enough points to constrain the slope. The $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ slope thus obtained is **-1.5** ($1\sigma = \mathbf{0.2}$) (Fig. 2). Note that the background contribution only arises from mass dependent processes. As a result, corrected or uncorrected data do not change the $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ slope (a better constrained plot with more data points is available in SOM-1 Annex A. No minimal contribution of volcanic sulfate is required as we avoid additional uncertainties due to background corrections). Interestingly, the volcanic slope approaches the Archean slope, typically defined by a reference line of -0.9, sometimes rotating down to -1.5 (Kaufman et al., 2007; Zerkle et al., 2012), also plotted on Figure 2.

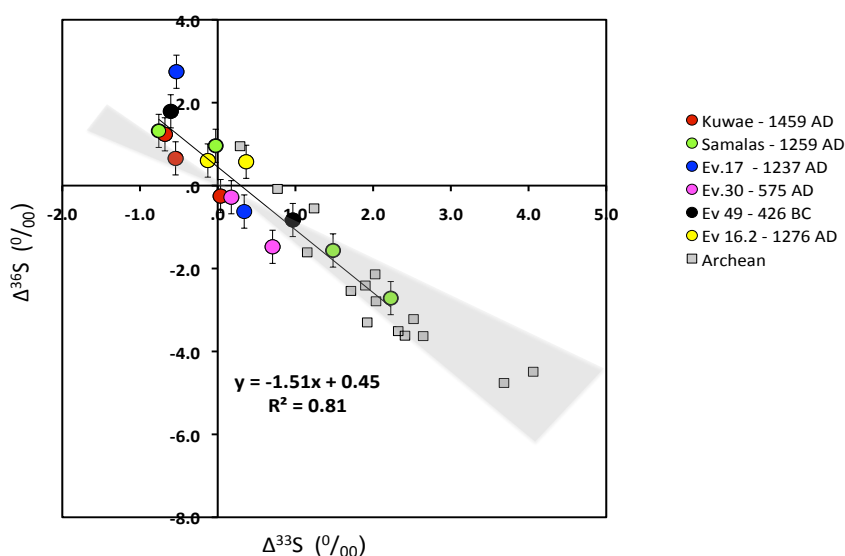


Figure 2. Cross plot of $\Delta^{36}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$. Plotted data points are background corrected values, with an initial volcanic contribution in total sulfate above 65 %. Uncertainty is included in the size of the point when invisible. Different even are plotted, with different colors. Archean array (grey shaded area) and archean data (from Kaufman et al., 2007, samples from the Campbellrand and Kuruman Iron formations in the AD-5 drill core from South Africa. Upper layer) are added for comparison. A similar plot with more, and uncorrected data is available in SOM-1 (Annex A) fig S3.

Comparison with experimentally obtained $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$

So far, lab experiment that better reproduce stratospheric sulfate composition observed in ice cores samples, as underline by *Lanciki et al.* [2012], are *Farquhar et al.* [2001] photolysis experiments with Xe lamp (<200nm) with a -1.2 trend for $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$. Such experiments are good indications of possible atmospheric mechanisms, but lab conditions are quite far from real stratospheric conditions.

Some recent photolysis experiments of Whitehill and colleagues [2015] seem closer to the real conditions in term of illuminating conditions (broadband radiations), but the pressure in the cell (SO_2 partial pressure above 10 mbar) is too high and might lead to amplification of the self shielding effects. The slope obtained (-3.8) is quite away from the volcanic trend. Photoexcitation yields positive $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$, but the exact slope is still uncertain and dependent on environmental conditions, such as the atmospheric pressure at which it occurs. Whitehill and Ono (2012) determine the $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ of SO_2 photoexcitation to be $\approx + 0.6$, while this value is determined to range between 1.3 and 2.25 in (Whitehill et al., 2013), and to be as high as + 2.5 in Whitehill et al., (2015).

For each mechanism mentioned above, there is as much fractionation factors as laboratory conditions of experiments, especially regarding pressure and illumination conditions. So far, no experiment truly reproduces conditions of current atmosphere, although efforts are made in this direction. A recent work from Endo et al. (Endo et al., submitted), tested optically-thin SO_2 photolysis (1-10 Pa) in reducing atmospheric conditions (presence of CO in the bath gas). They conclude on a relatively low contribution of the photolysis spectral effect, but a significant self-shielding effect ($\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S} \approx -2.4$), even in optically thin conditions. Their experiment refers to the Archean case rather than the stratospheric case. However the pressure condition is relevant in the frame of modern sulfate, and reducing conditions allow for avoiding mass-dependent oxidation artifacts.

3.3 Atmospheric implications of isotopic trends observed on volcanic sulfate

Analyzing the volcanic sulfate not only inform us on the characteristics of the sulfur mass independent fractionation. It also brings us precious indication concerning the atmospheric chemistry in the stratosphere. Using the complete set of trends provided by our results, including δ , we can in particular estimate the proportion between mass dependent and mass independent pathways. In the case of volcanic samples, it is currently considered that OH is the main oxidant of SO_2 in the stratosphere. OH oxidation does not create any S-MIF

(Harris et al., 2012) but it is important to note that if photochemistry and OH oxidation occur in at the same time, OH product will be formed from a depleted reservoir at some point. Thus, while not creating any S-MIF, it will transmit it to sulfate nonetheless. As a result, at some point all end products of the oxidation process, from both mass dependent and mass independent pathways, will be mass-independently fractionated.

Plotting $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ for each volcanic event analyzed allows us to identify a systematic evolution in the isotopic signature of the volcanic plume. The plot of $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ illustrates how the variability in the signal arises. No clear slope is observed when all data are plotted together; but a similar pattern is observed for each volcanic event analyzed: the isotopic signal traces a cyclic counter-clockwise path. The beginning (dot 1 on Fig. 3) and end (dot 9 on Fig. 3) of this path correspond to the background signal, situated around 15‰ for $\delta^{34}\text{S}$ (± 1.4 ‰), in agreement with biogenic sulfur isotopic composition (Oduro et al., 2011).

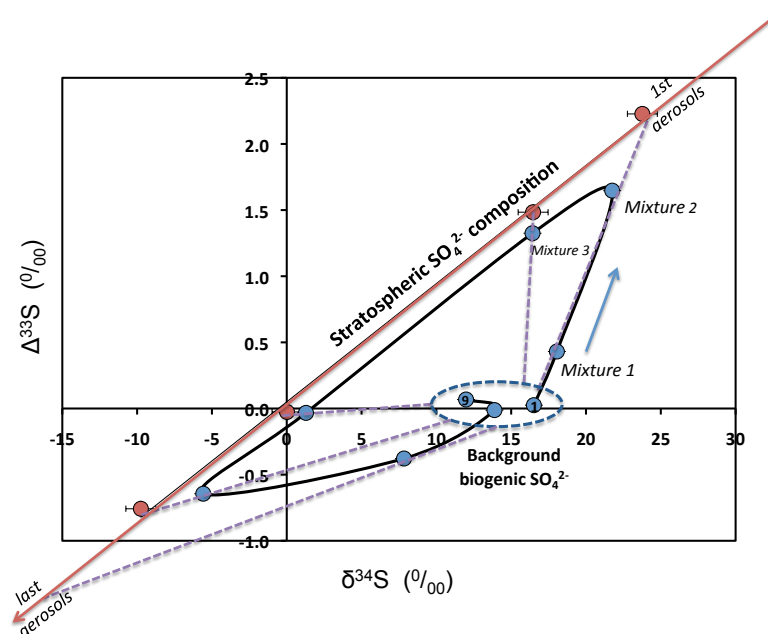


Figure 3. Cross plot of $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$ during one volcanic event displaying the time dependence of the isotopic signature. Blue data points are measured values of natural samples, dot 1 corresponds to the first deposited sulfate, 9 being the last. The isotopic signal traces a cyclic counter-clockwise path. The beginning (dot 1) and end (dot 9) of this path correspond to the background signal, situated around 15‰ for $\delta^{34}\text{S}$, compatible with biogenic sulfur emissions. Data corrected from their background contribution are plotted in red. Only points with more than 40% volcanic contribution are corrected. Volcanic data points forms a line with a slope of 0.9, which crosses the origin. The evolution of the isotopic signal reflects a physical mixing of a (stratospheric) volcanic sulfate pool with an ambient background aerosol pool that originates from (principally) biogenic sources. Invisible uncertainties are included in the size of the point.

The evolution of the isotopic signal reflects the physical mixing of a stratospheric volcanic sulfate pool with an ambient background aerosol pool that originates principally from biogenic sources. Higher values of ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$) correspond to first arrived aerosols, while down slope values are associated with the end of the volcanic deposition. The magnitude of the isotopic signal is not identical from event to event and its possible interpretation is beyond the scope of this manuscript.

$\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$

The $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ slope is very similar for various volcanic eruptions (see SOM-1, annex A, Fig. S1): $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ of volcanic sulfate aerosols all spread on a 0.09 slope ($1\sigma = 0.02$) (Fig. 4). The same slope although constrained by less data was obtained in previous studies led in very different locations (Antarctica: (Baroni et al., (2008) ; and Greenland: Lanciki et al., (2012)).

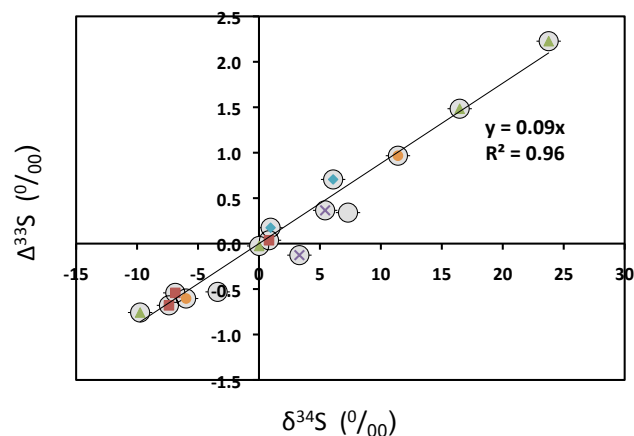


Figure 4. Cross plot of $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$. Plotted data points are background corrected values, with an initial volcanic contribution in total sulfate above 65%. Different colors correspond to different eruptions. Uncertainty is included in the size of the point.

This simultaneous time-evolution of $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ and robust correlation between these two variables strongly indicates that they arise during the same process. The absence of break in the slope leads to the conclusion that processes subsequent to the oxidation step (such as transport and depositional effect) play a minor role in the imprint of the isotopic composition of volcanic sulfate. More surprising, the very small variations in the slope (0.09 ± 0.02) highlights that OH oxidation is operating in almost the same proportion for every volcanic events. The linearity of the slope implies that this proportion is almost invariant during the whole oxidation step. Indeed, as already mentioned, this slope lies between MD and MI competing processes and directly represents their respective proportion in the oxidation process. The $\delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ plot (Fig 5-a) evidences that whatever the stratospheric eruption, slope is above the mass dependent fractionation line (0.515), which traduces systematic ^{33}S enrichment in the photolysis product (for positive $\delta^{34}\text{S}$), as observed in first deposited aerosols. On the contrary $\delta^{36}\text{S} / \delta^{34}\text{S}$ trend (Fig 5-b) lies below

the mass dependent fractionation line, whatever the eruption, which traduces a systematic ^{36}S depletion (for positive $\delta^{34}\text{S}$), in photolysis products (formed from a non fractionated reservoir). It is worth noticing that after background correction, lines cross the origin, which is in agreement with previous study on Mount Etna fumaroles (Liotta et al., 2012 ; Allard, 1978, 1983, 1986) reporting a $\delta^{34}\text{S}$ range of $0 \pm 1\text{‰}$ in emitted SO_2 . This composition is expected, given that the same value is found in lavas from the mantle (Labidi et al., 2013). However, further work is needed to confirm that fractionation in magma chambers is negligible, whatever the eruption, and that assuming a SO_2 isotopic composition equal to the magma composition is valid.

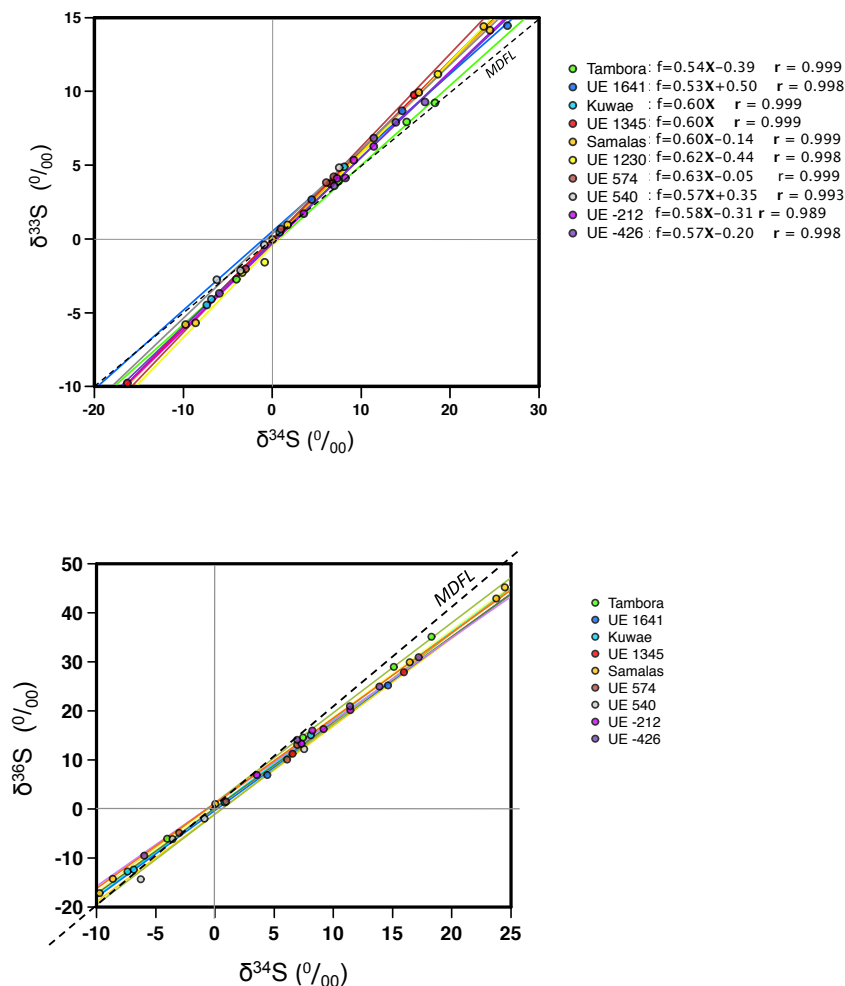


Figure 5. a : Cross plot of $\delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$. Slope of stratospheric aerosols are higher than the mass dependent fractionation slope. b : $\delta^{36}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ Slope of stratospheric aerosols are lower than the mass dependent fractionation line. Plotted data points are all background corrected values.

Inapplicability of Whitehill et al. (2015)

It is interesting to compare the observed slopes of 0.09 with what has been proposed recently in the literature. Photolysis experiments in presence of O₂ (Whitehill et al., 2015) gives a slope of 0.06. These values might seem in close agreement with our data, but in contradiction with Whitehill et al. who assume purely mass independent fractionation. Our sulfate composition results from a mixing between mass independent and mass dependent processes. Mass dependent processes ($\Delta^{33}\text{S} / \delta^{34}\text{S}$ slope = 0) tend to dilute the mass independent signal and induce a lowering $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ slope. The slope in natural samples should therefore logically lie below the lab experimental slope and the x-axis, which is not the case. This already points out that we are unable to reproduce our 0.09 slope using these fractionation factors if we assume that the Whitehill data are not subjected to mass dependent interferences. We suggest two possible explanations. First, mass dependent processes are also present in Whitehill's experiments, and the fractionation observed is not representative of the mass independent fractionation process. Second possibility, in the stratosphere, a third stratospheric process stands back up the slope of volcanic sulfate. As mentioned earlier, photoexcitation could be responsible for this.

Rayleigh approach to determine fractionation factors

To figure out the fractionation factor associated with mechanisms at stake, Rayleigh distillation approach was applied to different events (example on one event in SOM-1 (Annex A), Fig.S2). According to (Mariotti et al., 1981) in abscissa we represent the fraction of unreacted substrate SO₂, equal to 1 immediately after the eruption and decreasing until zero after exhaustion of the SO₂ pool. First formed and deposited sulfate has the highest anomaly, the isotopic value of the cumulated sulfate deposited then decreases. The three Rayleigh fractionation lines are very linear (SOM-1 Annex A), which supports that fractionation is led by one process. Fractionation factors (α) and therefore fractionation constant ($\varepsilon = \alpha - 1$) differ in each case.

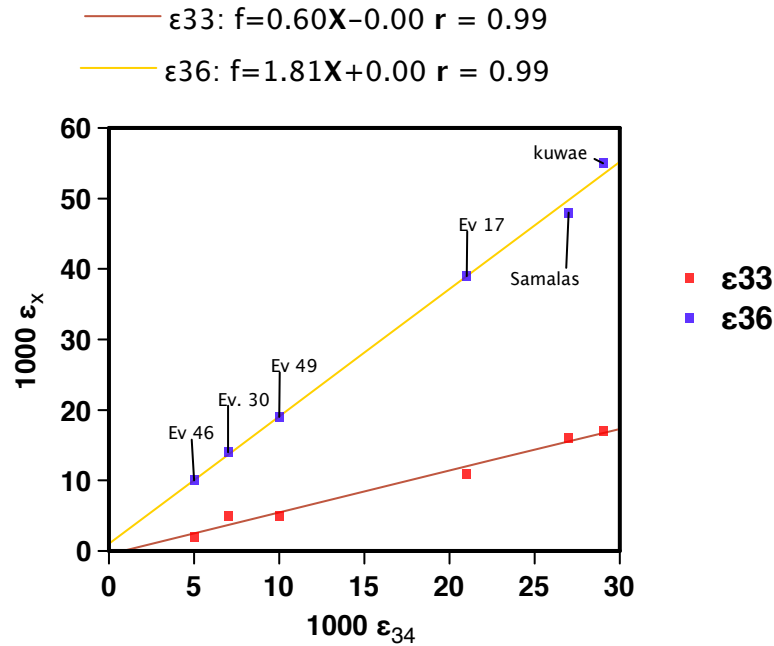


Figure 6 - Cross plot of ϵ_x vs. ϵ_{34} for 6 different volcanic eruptions. The slope obtained (θ_x), is the fractionation coefficient, from which can be defined the following mass independent relationships:

$${}^{33}\epsilon = 0.6 (\pm 0.025) {}^{34}\epsilon ; {}^{36}\epsilon = 0.81 (\pm 0.046) {}^{34}\epsilon$$

The fractionation constant is different for each eruption, and is thought to be linked with individual volcanic features that can impact on photolysis efficiency: SO_2 concentration, altitude of the plume (temperature, pressure and actinic flux).

Plotting ${}^x\epsilon$ versus ${}^{34}\epsilon$ (Fig. 6) shows a good correlation between them and provides the fractionation coefficient (slope of the trend), from which can be defined the following mass independent relationships:

$$\begin{aligned} {}^{33}\epsilon &= 0.6 (\pm 0.025) {}^{34}\epsilon \\ {}^{36}\epsilon &= 1.81 (\pm 0.046) {}^{34}\epsilon \end{aligned}$$

The fractionation constant associated with each eruption is thought to be linked with individual volcanic features that can impact on photolysis efficiency: SO_2 concentration, and more probably altitude of the plume, that has a direct impact on the temperature, the pressure and the actinic flux. That would explain the reason why the fractionation coefficient is unique for all the eruptions, but the fractionation factors differ. In that sense,

we foresee that the magnitude of the isotopic signal can be used as a proxy to characterize some aspect of the eruption, like the amount of gas emitted, or the plume elevation. An empirical assessment is provided in (Gautier et al, to be submitted).

4. Discussion

In light of our results, we can assess that none of the experimental trends obtained in lab experiment can strictly reproduce both $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ slope (-1.5) and $\Delta^{33}\text{S} / \delta^{34}\text{S}$ slope (0.09) observed in stratospheric sulfate. That does not discredit any of the mechanisms thought to be at stake (photolysis, through spectral effect and/or self-shielding effect, photoexcitation and mass dependent OH oxidation), but it shows that in the present state of knowledge, none of them is likely to be the only mechanism at stake. However, they can all contribute, in different proportions, to the observed isotopic composition.

Using the fractionation factors for OH oxidation, photolysis and photoexcitation available in the literature, we can model the sulfur isotopic composition in the oxidation product, during the stratospheric process. By involving them in different proportion, it is possible to see what combination is needed to reproduce the natural data. The detailed parameters and calculation are given in details in SOM-1 (Annex A). The starting assumption is that initial SO_2 reservoir is not fractionated ($^{33}\delta = ^{34}\delta = ^{36}\delta = 0$). Relative contributions of photolysis, photoexcitation and radical oxidation are tuned. We basically try to find out which respective contributions can explain our set of trends, assuming that fractionation factors used in the calculation are indeed representative of each mechanism. One of the key points is to decide which fractionation factors must be used. We present here the results obtained for two sets of fractionation factors taken from Harris et al. (2012), Whitehill et al. (2015), Whitehill et al. (2012), Endo et al., (submitted).

Using Whitehill et al. (2015) fractionation factors for both photolysis and photoexcitation, and Harris et al. (2012) for OH oxidation, it emerges that to reproduce the set of trends we observe in volcanic sulfate (Fig. S4 in SOM-1, annex A), photolysis and photoexcitation must contribute with a (6:1) proportion (this mixing controls the $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ slope), and only 10% of OH oxidation versus 90% of mass independent processes (this mixing controls the $\Delta^{33}\text{S} / \delta^{34}\text{S}$ slope) is needed. This result is very surprising, as OH oxidation is so far considered as being the main oxidation pathway in the stratosphere (Bekki, 1995; Seinfeld and Pandis, 1998). The result obtained brings two possible explanations: 1. The

fractionation factors used in the simulation are not correct. The low fractionations suggest a dilution by mass dependent processes in the experimental cell in Whitehill et al. setup (likely due to the presence of O₂, and probably H₂O and OH). If the fractionation factors used are already diluted, it would explain why we need such a proportion of mass independent processes to reproduce the volcanic slopes. 2. We do not apprehend well, since the beginning, the stratospheric chemistry, and OH-oxidation role has been largely overestimated. Stratospheric ozone can be severely depleted after an eruption (Cadoux et al., 2015; von Glasow, 2010), due to volcanic halogen emissions (chlorine and bromine). OH would in that case be largely depleted during a few month after the eruption (Bekki, 1995; von Glasow, 2010; Hattori et al., 2013), and could, under these conditions, play a less important role in sulfur dioxide oxidation. Even under such conditions, it would be surprising to have only 10% of OH oxidation, but the possibility is not nil. In our results, the slopes linearity and reproducibility would in fact be easily explained if a single oxidation process, mass-independent, was operating in the stratosphere after volcanic eruptions. This does not seems likely in the present state of the art, but that hypothesis might deserve more thoughts and work.

Using (Endo et al., submitted) fractionation factors for photolysis, Whitehill et al. (2012) fractionation factors for photoexcitation, and (Harris et al., 2012) results for OH oxidation leads to more expected results: 80% of OH oxidation, and 20% of photolysis plus photoexcitation (in a 8:1 ratio), and the magnitude of $\Delta^{33}\text{S}$ that could possibly be found in volcanic sulfate collected in the ice (note that all our $\Delta^{33}\text{S}$ values are diluted due to the time resolution of the sampling. Each samples cover two years on average).

Fractionation factor for photolysis (source)	Fractionation factor for photoexcitation (source)	OH propotion / %	Photolysis proportion / %	Photoexcitation proportion / %
Endo <i>et al.</i>	Whitehill <i>et al.</i> 2015	79	20	1
Endo <i>et al.</i>	Whitehill <i>et al.</i> 2012	77	20	3
Whitehill <i>et al.</i> 2015	Whitehill <i>et al.</i> 2015	9	80	11
Whitehill <i>et al.</i> 2015	Whitehill <i>et al.</i> 2012	47	40	13

Table 1: Proportion of the three mechanisms hypothesised needed to produce the volcanic slope, obtained using different fractionation factors (given in SOM-1 (Annexe A) table S5).

Between both cases presented here, and the fourth possible combination of fractionation factors (results presented in table 1), we found that the ratio the proportion of mass dependent (vs. mass independent) process is ranging from 10% to 80% following the combination used as a model input. Choosing one fractionation factor rather than an other can therefore drastically change the interpretations we can yield concerning the atmospheric chemistry. This exercise highlights the need of conducting more laboratory experiments to precisely determine the fractionation factors associated with the SO₂ photo-oxidation with a set up as close as possible as the natural conditions. In particular, none of the lab experiments used in the present study have used a radiation spectrum matching the solar radiation. Since it will be really difficult to match the solar spectrum in the laboratory, experiments should be designed to obtain results that could be extrapolated to the solar spectrum. In that sense, laboratory experiment should be conducted in association with at least 1D atmospheric chemistry transport model incorporating a precise atmospheric radiative transfer module.

5. Conclusion

To fully interpret the mass independent indication, and use it as a proxy to quantify any eruption strength and impact, the mechanism behind has to be understood. It is beyond the scope of this study to decide which mechanism is leading the stratospheric MIF. Nonetheless, this study provides a description of the signal, and well-constrained isotopic trends, to guide further investigations in that area.

1. $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ display opposite sign during the plume deposition and evolve in a characteristic pattern for all the eruptions. Its general pattern can be well reproduced when a combination of OH- and photo-oxidation pathways are active simultaneously. The non-zero isotopic budget of a volcanic deposit reflects a missing part in the signal, and therefore a partial deposition of the plume (due to transport, meteorological conditions or post depositional processes). The most surprising observation is that the oxidation end-products are transported and deposited during several years after the eruption, with a preservation of a temporal isotopic signal formed following the first months of emissions.

2. $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ of volcanic sulfate aerosols all spread on a well constrained 0.09 slope. This linearity suggests that the processes behind the sulfate isotopic final composition are mostly operating at the same time, during the oxidation of SO_2 into H_2SO_4 . Additionally, the reproducibility and the linearity of the slope indicate that mass dependent and mass independent fractionation are occurring in the same proportions, regardless to the eruptions latitude, elevation, or meteorological conditions. This proportion does not seem to evolve during the oxidation process.
3. A better constrain of the $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\Delta^{36}\text{S}$ slope yields a slope of -1.5. None of the experimental trends obtain in lab experiments can reproduce both $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$ slope and $\Delta^{33}\text{S} / \delta^{34}\text{S}$ slope observed in stratospheric sulfate. However, it seems that different mechanisms, acting in different proportions, can potentially explain the observed slope. Depending on the fractionation factors available in the literature, proportions needed to reproduce the natural slopes are not the same. Considering (Whitehill et al., 2015) data, we obtain a disturbingly low amount of OH oxidation relatively to mass independent processes. Using (Endo et al., submitted) fractionation factors for photolysis, leads to more expected results (80% of OH oxidation, and 20% of mass independent processes) in the current state of knowledge. However, none of these studies used a radiation spectrum matching the solar spectrum.

While slopes seem to point out a photochemical process common to all eruptions, the magnitude of the isotopic anomaly differs following a few variables, such as the elevation of the eruption or the amount of gas emitted. To establish a relation between isotopic anomalies magnitude and one of those parameters, and link the isotopic signal to the climatic impact of an eruption, a model is needed. Empirical correlation could be used, but a set of well-known volcanoes (in terms of identified location, column elevation, and sulfate amount), and their associated isotopic signal magnitude are needed to reduce the uncertainties.

References

- Baroni, M., Thiemens, M. H., Delmas, R. J. and Savarino, J.: Mass-Independent Sulfur Isotopic, *Science* (80-.), (January), 2007.
- Baroni, M., Savarino, J., Cole-Dai, J., Rai, V. K. and Thiemens, M. H.: Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 113(D20), 1–12, doi:10.1029/2008JD010185, 2008.
- Bekki, S.: Oxidation of volcanic SO₂: a sink for stratospheric OH and H₂O, *Geophys. Res. Lett.*, 22(8), 913–916, 1995.
- Bekki, S. and Pyle, J. A.: A two-dimensional modeling study of the volcanic eruption of Mount Pinatubo of SO₂ and aerosol data (aerosol absence of homogeneous nucleation in the model seems to lead to significant discrepancies in the timing of the peak in aerosol loading and the ma, , 99, 1994.
- Cadoux, A., Scaillet, B., Bekki, S., Oppenheimer, C. and Druitt, T. H.: Stratospheric Ozone destruction by the Bronze-Age Minoan eruption (Santorini Volcano, Greece), *Sci. Rep.*, 5(April), 12243, doi:10.1038/srep12243, 2015.
- Castleman, A. W. J., Munkelwitz, H. R. and Manowitz, B.: Isotopic studies of the sulfur component of the stratospheric aerosol layer ", *Tellus*, 1–2, 1974.
- Claire, M. W., Kasting, J. F., Domagal-goldman, S. D., Stu, E. E., Buick, R. and Meadows, V. S.: Modeling the signature of sulfur mass-independent fractionation produced in the Archean atmosphere, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 141, 365–380, doi:10.1016/j.gca.2014.06.032, 2014.
- Danielache, S. O., Eskebjerg, C., Johnson, M. S. and Ueno, Y.: High-precision spectroscopy of ³²S , ³³S , and ³⁴S sulfur dioxide : Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects, , 113, 1–14, doi:10.1029/2007JD009695, 2008.
- Endo, Y., Danielache, S. O., Ueno, Y., Hattori, S., Johnson, M. S., Yoshida, N. and Kjaergaard, H. G.: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, , 2546–2557, doi:10.1002/2014JD021671.Received, 2015.
- Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H.: Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites, , 404(March), 50–52, 2000.

- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S. and Thiemens, M. H.: Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 106(E12), 32829, doi:10.1029/2000JE001437, 2001.
- Von Glasow, R.: Atmospheric chemistry in volcanic plumes., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(15), 6594–6599, doi:10.1073/pnas.0913164107, 2010.
- Halevy, I., Johnston, D. T. and Schrag, D. P.: Explaining the structure of the Archean Mass-Independent Sulfur Isotope record, *Science* (80-.), 329, 204–207, doi:10.1126/science.1190298, 2010.
- Hammer, C. U.: Past volcanism revealed by Greenland Ice Sheet impurities, *Nature*, 270, 482–486, 1977.
- Harris, E., Sinha, B., Foley, S., Crowley, J. N., Borrmann, S. and Hoppe, P.: and Physics Sulfur isotope fractionation during heterogeneous oxidation of SO₂ on mineral dust, , 4867–4884, doi:10.5194/acp-12-4867-2012, 2012.
- Harris, E., Hoppe, P. and Ono, S.: High-Precision Measurements of ³³S and ³⁴S Fractionation during SO₂ Oxidation Reveal Causes of Seasonality in SO₂ and Sulfate Isotopic Composition, 2013.
- Hattori, S., Schmidt, J. a, Johnson, M. S., Danielache, S. O., Yamada, A., Ueno, Y. and Yoshida, N.: SO₂ photoexcitation mechanism links mass-independent sulfur isotopic fractionation in cryospheric sulfate to climate impacting volcanism., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 110(44), 17656–61, doi:10.1073/pnas.1213153110, 2013.
- Hulston, J. R. and Thode, H. G.: Variations in the S³³, S³⁴, and S³⁶ Contentes of Meteorites and Their Relation to Chemical and Nuclear Effects, *J. Geophys. Res.*, 70(14), 3475–3484, 1965.
- Johnston, D. T., Poulton, S. W., Fralick, P. W., Wing, B. A., Canfield, D. E. and Farquhar, J.: Evolution of the oceanic sulfur cycle at the end of the Paleoproterozoic, , 70, 5723–5739, doi:10.1016/j.gca.2006.08.001, 2006.
- Junge, E. and Manson, J. E.: Stratospheric Aerosol Studies, *J. Geophys. Res.*, 66(7), 1961.
- Kaufman, A. J., Johnston, D. T., Farquhar, J., Masterson, A. L., Lyons, T. W., Bates, S., Anbar, A. D., Arnold, G. L., Garvin, J. and Buick, R.: and Atmospheric Evolution, , (September), 1900–1904, 2007.
- Labidi, J., Cartigny, P. and Moreira, M.: Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle, *Nature*, 501(7466), 208–211, doi:10.1038/nature12490, 2013.

- Lanciki, A., Cole-dai, J., Thiemens, M. H. and Savarino, J.: Sulfur isotope evidence of little or no stratospheric impact by the 1783 Laki volcanic eruption, , 39(November 2011), 1–5, doi:10.1029/2011GL050075, 2012.
- Liotta, M., Rizzo, A., Paonita, A., Caracausi, A. and Martelli, M.: Sulfur isotopic compositions of fumarolic and plume gases at Mount Etna (Italy) and inferences on their magmatic source, , 13(5), doi:10.1029/2012GC004118, 2012.
- Lyons, J. R.: Atmospherically-derived mass-independent sulfur isotope signatures , and incorporation into sediments, Chem. Geol., 267(3-4), 164–174, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.027, 2009.
- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. and Tardieux, P.: Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes, Plant Soil, 62, 413–430, 1981.
- Masterson, A. L., Farquhar, J. and Wing, B. A.: Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide : Pressure and third body effects, Earth Planet. Sci. Lett., 306(3-4), 253–260, doi:10.1016/j.epsl.2011.04.004, 2011.
- Oduro, H., Harms, B., Sintim, H. O., Kaufman, A. J., Cody, G. and Farquhar, J.: Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction, , doi:10.1073/pnas.1108112108, 2011.
- Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J. and Rumble, D.: Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles, , 70, 2238–2252, doi:10.1016/j.gca.2006.01.022, 2006.
- Ono, S., Whitehill, A. R. and Lyons, J. R.: Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis, , 118(October 2012), 2444–2454, doi:10.1002/jgrd.50183, 2013.
- Oppenheimer, C.: Ice core and palaeoclimatic evidence for the timing and nature of the great mid-13th century volcanic eruption, Int. J. Climatol., 23(4), 417–426, doi:10.1002/joc.891, 2003.
- Patris, N., Delmas, R. J. and Jouzel, J.: Isotopic signatures of sulfur in shallow Antarctic ice cores, , 105, 7071–7078, 2000.
- Pavlov, A. A. and Kasting, J. F.: Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes in Archean Sediments: Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere, Astrobiology, 2002.

- Pavlov, A. A., Mills, M. J. and Toon, O. B.: Mystery of the volcanic mass-independent sulfur isotope fractionation signature in the Antarctic ice core, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 32–35, doi:10.1029/2005GL022784, 2005.
- Rees, C. E., Jenkins, W. J. and Monster, J.: The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42(65)**, 377–381, 1978.
- Romero, A. B. and Thiemens, M. H.: Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **108**, doi:10.1029/2003JD003660, 2003.
- Savarino, J., Romero, A., Bekki, S. and Thiemens, M. H.: UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **30(21)**, 9–12, doi:10.1029/2003GL018134, 2003.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-Interscience publication., 1998.
- Thode, H. ., Monster, J. and Dunford, H. .: Sulphur isotope geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25(3)**, 159–174, doi:10.1016/0016-7037(61)90074-6, 1961.
- Whitehill, a. R., Jiang, B., Guo, H. and Ono, S.: SO₂ photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, **15(4)**, 1843–1864, doi:10.5194/acp-15-1843-2015, 2015.
- Whitehill, A. R. and Ono, S.: Excitation band dependence of sulfur isotope mass-independent fractionation during photochemistry of sulfur dioxide using broadband light sources, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **94**, 238–253, 2012.
- Whitehill, A. R., Xie, C., Hu, X., Xie, D., Guo, H. and Ono, S.: Vibronic origin of sulfur mass-independent isotope effect in photoexcitation of SO₂ and the implications to the early earth 's atmosphere, *PNAS*, doi:10.1073/pnas.1306979110, 2013.
- Zerkle, A. L., Claire, M. W., Domagal-Goldman, S. D., Farquhar, J. and Poulton, S. W.: A bistable organic-rich atmosphere on the Neoproterozoic Earth, *Nat. Geosci.*, **5(5)**, 359–363, doi:10.1038/ngeo1425, 2012.

CHAPITRE V. Reconstruction du volcanisme stratosphérique des 2600 dernières années

La construction d'un index des éruptions stratosphériques à l'aide de l'outil isotopique constitue l'objet premier de cette thèse. C'est dans ce but qu'ont été échantillonnés dans des carottes de glace 63 événements volcaniques, et qu'a été conduite une analyse systématique de la composition isotopique des événements. Nous rappelons que l'intégralité des échantillons (320 au total), n'ont pu être traités, une telle quantité d'analyses n'étant pas compatible avec la durée d'une thèse. Cependant, les pics les plus significatifs de l'enregistrement ont été intégralement analysés, de sorte que bruit de fond, début, milieu, fin de pics, ont été caractérisés. Grâce à ces événements il a été possible de décrire l'évolution temporelle du signal isotopique, et de caractériser la signature photochimique des sulfates volcaniques (chapitre IV). Les événements n'ayant pas pu être analysés au cours de mon séjour à l'Université du Maryland ont pu en grande partie être analysés par la suite : 1 à 2 échantillons de chaque pic volcanique ont été envoyés sur place et analysés par Joost Hoek, « lab manager » du laboratoire de James Farquhar. A ce jour, 48 événements volcaniques ont été soumis à l'analyse isotopique du soufre. La liste des événements stratosphériques (35 dénombrés) ainsi dressée n'est pas exhaustive. D'une part, nous ne pouvons pas fournir de résultats isotopiques pour l'intégralité des 63 événements échantillonnés. D'autre part, certains événements volcaniques, mentionnés comme tropicaux par Sigl et al., (2015), n'ont pas été détectés dans nos carottes de glace. Ceci n'est pas très surprenant étant donnée la faible accumulation de neige à Dôme C, et la probabilité importante de manquer un pic volcanique à cause de la redistribution de neige par le vent (voir chapitre III). Les échantillons les plus concentrés ont été divisés en deux, afin d'être analysés en isotopes du soufre et de l'oxygène. Les échantillons pour les mesures d'oxygène ont été traités au cours du mois de juillet 2015 par Nicolas Caillon au Tokyo Institute of Technology, en collaboration avec le Dr. Shohei Hattori.

La reconstruction du volcanisme stratosphérique réalisée au cours de cette thèse fait l'objet d'un article en cours de préparation, inséré dans le présent chapitre. Les résultats obtenus sur l'oxygène ont été associés au projet de cet article ; ils constituent une perspective intéressante en soulignant la complémentarité des analyses couplées du soufre et de

l'oxygène. A l'image des chapitres III et IV, l'article est précédé d'un court résumé en français qui en reprend les principaux résultats, et renvoie aux figures disposées dans l'article.

Revue des évènements stratosphériques détectés par voie isotopique ; comparaison à la méthode bipolaire

Au total, 35 évènements ont été identifiés de source stratosphérique sur les 48 évènements analysés (Fig. 1 de l'article), ce qui confirme que les évènements enregistrés à Dôme C sont majoritairement d'origine stratosphérique. Les résultats obtenus sont généralement en accord avec la classification des évènements volcaniques établie par Sigl et al. (2015), et les volcans signalés comme bipolaire présentent effectivement une anomalie isotopique du soufre non nulle, à l'exception de 4 éruptions (de dépôts datés en -346, -465, -470 et -487 BCE), supposées tropicales et présentant pourtant un signal isotopique nul. Il peut s'agir d'une erreur de synchronisation et d'attribution du caractère bipolaire par Sigl et al. Il peut également s'agir d'un cas où l'anomalie isotopique n'est pas applicable : si l'injection a eu lieu dans la basse stratosphère (sous la couche d'ozone), la signature peut être inexistante bien que les aérosols soient répartis dans les deux hémisphères.

Parmi les évènements identifiés dans nos carottes de glace, et labellisés unipolaires par Sigl et al. (2015), on recense 4 évènements à caractère stratosphérique, sans ambiguïté dans le résultat isotopique (datés en 1039, 960, 819, -7 BCE). Ceci ne contredit pas nécessairement leur caractère unipolaire, mais pourrait indiquer des éruptions stratosphériques de haute latitude, qui par conséquent n'ont pas affecté les deux hémisphères, tout en ayant sans doute un impact climatique significatif dans l'hémisphère sud.

Au delà de ces quelques contradictions, la corrélation entre les 2 méthodes utilisées pour l'identification d'évènements stratosphériques est satisfaisante, et valide d'une part le travail de synchronisation effectué par Sigl et al., et d'autre part l'utilisation de la méthode isotopique pour l'identification d'éruptions à fort impact climatique.

Interprétation climatique du signal isotopique

Si la caractérisation du caractère isotopique est en soi une information indispensable pour évaluer l'impact climatique d'une éruption, elle n'est pas suffisante. En effet, les impacts des éruptions stratosphériques se répartissent sur une large gamme, et la portée climatique d'un Pinatubo ou d'un Toba sont clairement assez peu comparables. La taille des pics de sulfate déposé donne sans aucun doute des informations concernant l'importance de

l'éruption, mais les incertitudes auxquelles sont soumises les flux de dépôts rendent l'estimation assez délicate et hasardeuse. L'idée d'évaluer les caractéristiques d'une éruption en se basant sur l'amplitude du signal isotopique a été évoquée au chapitre précédent. Ici nous avons tenté de corréler forçages et anomalies isotopiques. Aucun résultat probant n'a été obtenu (voir Fig. 2 de l'article). Etant donné le caractère photochimique des processus stratosphériques générant l'anomalie, on peut s'attendre à ce que l'anomalie soit très dépendante de l'altitude de formation des sulfates. Cependant, là encore, il s'agit d'une hypothèse non vérifiée et de telles interprétations sont bloquées en l'absence de modèles robustes capables de lier dynamique du panache et signature isotopique.

Apport des résultats de l'analyse isotopique de l'oxygène

Contrairement à l'anomalie isotopique du soufre, formée dans la stratosphère uniquement, l'anomalie isotopique de l'oxygène ($\Delta^{17}\text{O}$) est non nulle dans la troposphère et la stratosphère. Dans le cas d'une atmosphère non perturbée, les anomalies mesurées dans la troposphère et la stratosphère sont relativement proches (entre 2 et 5‰). Le principal résultat obtenu à l'issue de ces analyses est l'observation d'anomalies singulièrement basses (< 2‰) sur 3 éruptions identifiées comme ayant eu un fort impact climatique (Samalas 1259 ; 575, -426 BC) (Fig. 3 et 4). En nous appuyant sur les résultats de Zahn et al., (2006), nous suggérons que la valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ est liée à l'altitude de formation des aérosols. Les plus faibles anomalies pourraient en ce sens être liées à une altitude d'injection supérieure à 40 km. Nous émettons comme alternative l'hypothèse que la chute de l'anomalie, notamment transmise par les radicaux OH, révèle une fermeture momentanée de cette voie d'oxydation. Celle-ci pourrait être provoquée par l'injection de larges quantités d'halogènes ayant conduit à une destruction de l'ozone (Cadoux et al., 2015 ; von Glasow, 2010).

Dans son principe, l'utilisation de l'outil isotopique pour l'identification d'éruptions stratosphériques semble validée par cette étude. Cette méthode offre un avantage logistique non négligeable : il est plus simple, et moins coûteux, de s'affranchir de forages bipolaires pour identifier les éruptions à forts impacts climatiques. De plus, la synchronisation des carottes bipolaires est délicate et la difficulté de datation s'accroît en profondeur. Une reconstruction du volcanisme stratosphérique basée sur l'outil isotopique offre donc de

précieuses perspectives pour étendre l'investigation à de plus larges échelles temporelles. En contrepartie, il est difficile d'établir un inventaire du volcanisme stratosphérique à partir d'un seul site (en particulier sur un site de faible taux d'accumulation tel que Dôme C).

Stratospheric volcanism over the last 2600 years evidenced by the sulfate isotopic composition

**E. Gautier^{1,2}, J. Savarino^{1,2}, J. Hoek³, J. Erbland^{1,2},
N. Caillon^{1,2}, S. Hattori⁴ and J. Farquhar³**

¹Univ. Grenoble Alpes, LGGE, F-38000 Grenoble, France

²CNRS, LGGE, F-38000 Grenoble, France

³University of Maryland, College Park, USA

⁴Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan

Abstract

In ice core chemistry, identification of volcanic events with a potential effect on the climate (i.e. stratospheric volcanic eruption) is essentially based on synchronous sulfate deposition on both polar ice sheets, as only low tropical stratospheric eruptions can spread their products worldwide. In this study, we determine stratospheric volcanic eruptions with a different approach, eliminating the need of bipolar comparison. We use the isotopic signature ($\Delta^{33}\text{S}$) of volcanic sulfate to identify stratospheric volcanic eruptions, recorded in Dome C, Antarctica, over the last 2600 years. Through this method, we confirm most of the time the tropical origin of volcanic events as reported in Sigl et al. (2013, 2015). Few discrepancies reveal high latitude stratospheric events, but the synchronization between North and South Pole records is not questioned and we globally validate Sigl's data. We also present oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of the largest peaks recorded in our cores, and confirm that large volcanic eruptions can be associated with significant changes in the oxygen isotopic composition, probably in relation with the altitude of injection.

1. Introduction

Volcanic eruptions spread on a wide range of explosivity. In Earth's history, dramatic events able to trigger extinction events or civilization collapse (Wignall, 2005) remain extremely sporadic and exceptional. However, at the Holocene scale, the number of eruptions that although not being cataclysmic had noticeable climatic, human and societal impacts is more significant (Rampino and Self, 1982). In particular, the role of volcanism in climate variability led to an increasing number of volcanic reconstructions over the last decades (Zielinski, 1995; Gao et al., 2007, 2008; Sigl et al., 2013, 2014; Crowley and Unterman, 2012). They mostly rely on ice core records, where sulfate peaks are measurable volcanic footprints (Hammer et al., 1981; Delmas et al., 1985). Such reconstructions build a history of past volcanic events as exhaustive as possible based on sulfate records, and intend to estimate the radiative forcing induced by the larger ones. The forcing results from the emission of sulfurous gases (mainly sulfur dioxide, SO_2), rapidly oxidized in sulfuric acid aerosols (H_2SO_4) once in the atmosphere (within a month (Bluth et al., 1992)). If they are formed high enough, i.e, above the tropopause, such aerosols can stay in the stratosphere for some time: typically 1 to 4 years. Once in the upper atmosphere, aerosols spread around the globe, reducing the incoming solar radiation at ground level, and ultimately leading to a cooling effect. In the troposphere, sulfuric acid layers are removed within a few weeks by efficient cleaning processes, such as turbulence, precipitations and vertical transport. Their actions on the Earth's climate are therefore very limited.

The amount of SO_2 emitted is of primary importance because it controls the attenuation of solar radiation, expressed in terms of Aerosol Optical Depth (AOD) and climate forcing (W/m^2) in the reconstructions. The altitude of injection, on the other hand, determines the lifetime of aerosols, and therefore, the time-scale of the climatic impact.

In volcanic reconstructions, the stratospheric aerosol loading is determined starting from the sulfate flux deposited in the ice; an undeniable source of uncertainty given the sulfate flux variability, on both local (Wolff et al. 2005 ; Gautier et al. 2015), and regional scale (Delmas et al., 1985). Such a bias can be reduced by considering multiple records composite and averaging a large number of flux (Gao et al., 2008; Sigl et al., 2013). A stratospheric eruption is presumed when synchronized peaks are identified on both polar ice sheets, as only tropical stratospheric eruption can cover such an area. This method needs

well-synchronized ice cores to be robust. Beside, two simultaneous tropospheric eruptions, in both poles, can bias such an interpretation. Synchronization has significantly improved recently (Sigl et al., 2013, 2015, cited as Sigl13 and Sigl15 in the following), giving much better confidence in the stratospheric nature of volcanic eruptions. In the same study, sudden variations of temperatures recorded in tree rings (Baillie and McAneney, 2014; D'Arrigo et al., 2013) are used to support the idea that the largest eruptions identified have a significant climatic impact beyond the short duration of the stratospheric aerosol layer, concluding that the decennial climate variability is mainly driven by volcanic perturbations. Tree rings data are one way to infer the climatic impact of volcanic eruptions, but the number of volcanic eruptions for which such assessment can be yield is quite limited.

In the present study, we propose a past occurrence of stratospheric volcanic eruptions record in ice using a different approach than the common bipolar methodology (Crowley and Unterman, 2013; Langway et al., 1995; Sigl et al., 2013, 2015; Zielinski, 2000). We use different isotopic fingerprints to identify stratospheric volcanic eruptions and their potential dynamic, using ice cores collected at a single location (Dome C, 75°06'S, 123°21'E, Antarctica) and covering the last 2600 years. The isotope methods are based on the fact that SO₂ emitted at any the point source is mass-dependently fractionated (i.e. $\Delta^{17}\text{O}$, $\Delta^{33}\text{S} = 0$) that will turn into a mass-independently fractionated H₂SO₄ (i.e. $\Delta^{17}\text{O}$, $\Delta^{33}\text{S} \neq 0$) during (photo)oxidation of SO₂ in the atmosphere. Because of the high stability of sulfate in snow, such particular isotopic compositions are well preserved in the glaciological records and allow retrieving pertinent information on the dynamic of the eruption. The non-zero $\Delta^{33}\text{S}$ is imprinted in H₂SO₄ when SO₂ is exposed to short UV radiations (Farquhar et al., 2000; Thiemens, 1999) present only above the tropopause. This isotope fingerprint thus provides an interesting tool for the identification of eruptions very likely to be stratospheric, with potential climatic impact, regardless to the ice core location, the age or the magnitude of the recorded event. As already mentioned in previous studies (Baroni et al. 2007, Gautier et al., in preparation), the $\Delta^{33}\text{S}$ varies the deposition time beginning by a positive phase ($\Delta^{33}\text{S} > 0$) and ending with a negative phase ($\Delta^{33}\text{S} < 0$). The exact stratospheric photochemistry generating the sulfur excess is still under debate, but SO₂ photolysis is so far the main and best candidate to generate such mass independent fractionation (Whitehill et al., 2015). The non-zero $\Delta^{17}\text{O}$ results from the propagation of the $\Delta^{17}\text{O}$ of ozone through oxidation and radicals formation. In the troposphere, only SO₂ oxidation in water by ozone is susceptible to generate significant non-zero $\Delta^{17}\text{O}$ of H₂SO₄

(Savarino and Thiemens, 1999; Savarino et al., 2000). In the stratosphere, lack of liquid water prevents such chemistry. Instead, OH radicals as the main oxidant of SO₂ in the stratosphere control the $\Delta^{17}\text{O}$ of stratospherically-produced H₂SO₄. The unexpected findings by Savarino et al., (2003), later confirmed by (Baroni, 2006) that the large Samalas eruptions (1257 CE) were associated with smaller $\Delta^{17}\text{O}$ anomalies (below 1 ‰) than regular stratospheric eruptions (≈ 4 ‰) suggested a significant modification of the assumed stratospheric oxidation pathways.

We present in the following a history of stratospheric volcanism, recorded in Dome C during the last 2600 years. For the first time, a volcanic record is associated with a systematic sulfur and oxygen isotopic analysis of the detected events.

2. Method and data

Multiple cores were necessary to guarantee a time-resolved isotopic analysis with the necessary amount of sulfate needed for the isotopic analysis. For this reason, five cores were drilled along a 5 m traverse, and spaced approximately 1 m apart, during 2010/2011-summer campaign at Dome C (Antarctica, 75°06'S, 123°21'E, elevation 3220 m, mean annual temperature -54.5°C). After decontamination by scrapping the outer surface of the core with a scalpel, a lamella is cut lengthwise with a band saw and sampled at 2cm-resolution. All samples were entirely processed for sulfate concentration profiles directly at Concordia station. Analyses were performed on Metrohm IC (Professional 850), in a fast IC configuration (2 minutes run) to quantify sulfate (Fig.1). With a mean annual snow accumulation rate at Dome C of 10 cm of snow/year (25 kg m⁻² a⁻¹), the 100 m cores cover ca. 2600 years of accumulation history. A precise dating of the cores performed by Michael Sigl using his latest Antarctic time scale (WD2014, Sigl et al., 2015) allowed us to obtain a reliable and synchronous dating with his work, extending from 588 BCE to 2010 CE. All volcanic eruptions dates in the following correspond to the date of the sulfate deposition in the ice.

Once obtained, the five sulfate profiles have been processed with an algorithm for peak detection. The algorithm allowed us to identify a total of 91 sulfate peaks above the sulfate background, by combining the 5 core records (see details in *Gautier et al.* 2015). Through manual sorting taking into account the shape, the occurrence of the peak in the records, and

the mass deposited, we established an inventory of 65 peaks considered as being relevant to build a stratospheric index. Presently, we can provide isotopic results for 48 of them. The remaining events were not prioritized for analyzing because they had the lowest amounts of sulfate, which does not imply any conclusion regarding their stratospheric origin, but can impact the relevance of the isotopic results for analytical reasons. Agung and Pinatubo event have been identified on the only core analyzed from bottom to top (5 first meters were not analyzed on the four others), but were not sampled for isotopic analyzing due to the fragility of the core at small depth. Isotopic results concerning these two events are taken from (Baroni et al., 2007) and are added to the 48 results obtained in the frame of this work.

Cores containing volcanic events detected on the field were retrograded to Grenoble and further processed at LGGE (Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement), Grenoble. Due to the positive and negative oscillation of the $\Delta^{33}\text{S}$, any eruption analyzed as a bulk sample can end up as a nil signal, if mass balance is preserved. To avoid such sample bias and assess the atmospheric compartment reached by the volcanic ejecta, each volcanic peak was subsampled in order to dissociate the different stages of the deposition. Proceeding as so, we can reveal with a high level of confidence the volcanic nature of an eruption and its link with climate variability.

The first and last sections sampled are used to evaluate and correct the background surrounding each event. The peak itself is divided in 3 parts minimum. The choice of subsampling meets three needs. Firstly, a quantitative and isotopic characterization of the samples surrounding the events allows for the correction of the volcanic peak isotopic composition from its background contribution. Secondly, the peak splitting allows following the isotopic signal time-evolution of a given event (Gautier et al., in preparation). Last, as already pointed out by (Baroni et al., 2007), it is the only way to assign a stratospheric character of a volcano by revealing the $\Delta^{33}\text{S}$ sign change. Each event present in each of the 5 cores has followed the same treatment. In order to obtain enough sulfate (above 1 μmol) for the isotopic analysis, identical ice samples of each 5 cores were grouped together in a sealed container and melted. Each grouped sample (1 to 2 L) resulting from ice melting was run on a ion chromatography, used in a semi preparative configuration producing concentrated and purified H_2SO_4 in 10 ml of pure water solution (for details see Gautier et al., 2015, in preparation). Samples with enough H_2SO_4 (above 3 μmol) were split

in two parts for separate oxygen and sulfur isotopes analysis (1 μmol saved for oxygen analysis, the rest of the sample used for sulfur analysis). Samples with insufficient H_2SO_4 were given priority to sulfur isotopic analysis. As a result, oxygen analysis was conducted on 18 volcanic peaks, most of them being stratospheric.

Oxygen isotopes were analyzed using the standard Ag_2SO_4 procedure (Savarino 2001, Schauer et al., 2012 Geng et al., 2013) at the Tokyo Institute of Technology, whereas sulfur isotopes were processed at the University of Maryland using the classic SF_6 standard methods (Farquhar et al., 2001; Harris et al., 2013; Johnston et al., 2006; Romero and Thiemens, 2003). Isotope measurements were performed on ThermoFinnigan Mat 253 mass spectrometer.

Isotopic ratios are expressed using the conventional δ scale:

$$\delta^A X = \left[\frac{{}^A R_{\text{sample}}}{{}^A R_{\text{STD}}} - 1 \right]$$

where ${}^A R$ denotes the ratio of the heavy to the light isotope (e.g. ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ or ${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$, etc) and R_{sample} and R_{STD} are the ratios in the sample and the standard (VCDT for sulfur and SMOW for oxygen), respectively. The mass independent nature of a sample is quantified with the Δ notation, which compares two different isotope ratios of the same system using the power definition:

$$\Delta^A X = \delta^A X - [(1 + \delta^{\text{ref}} X)^{\theta_A} - 1]$$

where $\delta^{\text{ref}} X$ being either $\delta^{34}\text{S}$ or $\delta^{18}\text{O}$ according to the system used and θ_A is the mass-dependent fractionation exponent, set to 0.515, 1.9 and 0.52 for $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ and $\delta^{17}\text{O}$ respectively.

Because the samples are composed of a background fraction ($f_{\text{bg}} = m_{\text{SO}_4^{2-}\text{bg}} / m_{\text{SO}_4^{2-}\text{tot}}$) and a volcanic fraction ($f_v = 1 - f_{\text{bg}}$), for accurate interpretation of the volcanic signal, sulfur data were background corrected using the classical mass balance equation:

$$\delta_v = (\delta_{\text{meas}} - f_{\text{bg}} \times \delta_{\text{bg}}) / f_v$$

Where δ_v is the isotopic value of the volcanic sulfate formed in the atmosphere, δ_{meas} is the measured isotopic value of our sample and δ_{bg} is the average isotopic composition of the background surrounding the event. The correction and error calculations are detailed in Gautier et al., (in preparation). The error assigned to uncorrected isotopic data is at maximum 0.6, 0.02 and 0.1 ‰ (1σ) for $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ respectively. For corrected values, the error depends on the background amount in the sample, and error is calculated through error propagation Monte Carlo routine. (Table S1 in SOM-2 (Annex B)).

Oxygen data were not corrected because background samples were too small to be split, and they were used for sulfur only. Background values used for corrections in Savarino et al., (2003) can vary by 1‰; we chose to do not induce uncertainties by correcting our data with approximate background values.

3. Results

3.1 Identified stratospheric events

Global overview

In total 48 volcanic signals have been analyzed in the frame of this work, covering the period from -588 BCE to 1900 CE. Pinatubo and Agung isotopic signal from Baroni et al. (2007, 2008) are added to our results. Among these 48 events, only seven are clearly identified as tropospheric (blue squares on Fig.1). Four others are presumed tropospheric (green squares on Fig. 1) but with no guarantee as the isotopic signal is unclear and fall within the uncertainty of the method (^{33}S -excess smaller than the uncertainty obtained on background samples: $2\sigma = 0.1$ (Gautier et al., to be submitted); or event incompletely analyzed). The sulfur isotope identification reveals 35 stratospheric eruptions. The largely dominating stratospheric activity is not surprising giving the isolated location of Dome C. The remoteness of this site, away from any volcanic source, favors stratospheric inputs contrary to coastal sites or Greenland cores more prone to record low altitudes eruptions (Zielinski et al., 1994).

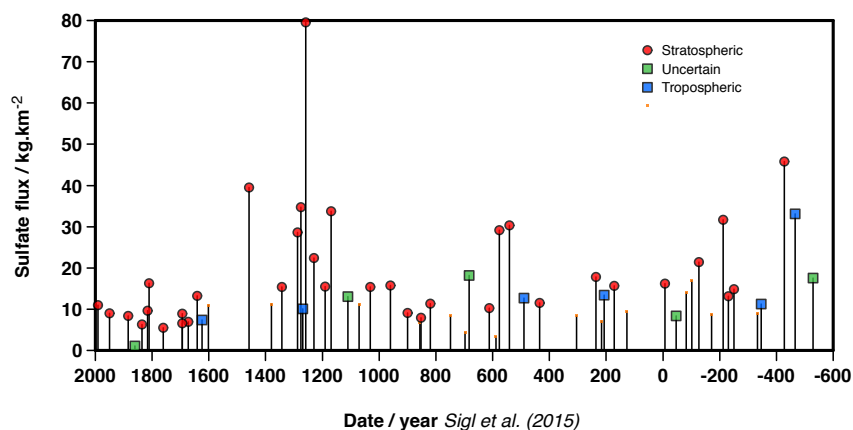


Figure 1 – Red dots are stratospheric eruptions identified based on $\Delta^{33}\text{S}$ proxy. Blue squares are eruptions that do not display any sulfur isotope anomalies, and therefore are presumed to be tropospheric eruptions. Green squares are uncertain events either because the isotopic signal falls in the uncertainty of the method or samples are missing. Unmarked peaks are eruptions of non-identified nature (not applicable results or not analyzed samples).

Validation / discrepancies with Sigl15

Recently Sigl15 and Sigl13 have produced the most accomplished volcanic record from ice cores. Among the 65 events recorded in our record, 13 are presumably tropospheric (they are listed as high latitude southern hemisphere eruptions in Sigl15). Among them, 4 were not analyzed, 5 display a clear tropospheric signal (no ^{33}S -excess), but four of them display a clear non-zero excess (Events 21, 22, 25 and 40, dated respectively at 1039, 960, 819, -7 CE) (Table 1). This is not strictly speaking a discrepancy with Sigl's work as such identification could simply point out four high southern latitude stratospheric eruptions that did not reach the northern polar latitudes. Indeed, exchanges between both hemispheres are slow even in the stratosphere, and stratospheric eruptions happening in the mid to high latitude of a hemisphere have been observed to be confined in its proper hemisphere (e.g. Novarupta eruption, Alaska, 1912 CE).

More surprising, for 4 events at the bottom of the cores (dated in -346, -465, -470 and -487 BCE), the $\Delta^{33}\text{S}$ proxy points towards tropospheric events in contradiction with Sigl15, who listed them as tropical events. An error of synchronization in Sigl15, leading to a misattribution of a bipolar attribute at greater depth could be at the origin of this discrepancy. If no dating issue is to be blamed, we can imagine that if these three eruptions

stayed confined in the lower stratosphere and below the ozone layer, and thus would not display any ^{33}S -excess while being technically of stratospheric events. The event 40 would correspond to the large event dated in 44 BCE by Sigl et al. (2015). Interestingly, this event does not display any sulfur excess, suggesting a tropospheric eruptions rather than a stratospheric one. However, only one sample was run for the whole event. More results are necessary to confirm this specific discrepancy between the sources attributions.

When comparing with high accumulation sites, a possible bias may exist for low accumulation site such as Dome C. It is very likely that some eruptions, even stratospheric ones, will not be properly recorded at Dome C. Comparing with the latest established Sigl15 bipolar record, our reconstruction reveals that 31 events inventoried as tropical bipolar events by Sigl15 are not even present in the Dome C ice over the same period of time. However, comparing what is present in DC cores, bipolar events in Sigl15 and stratospheric events identified in this study are generally in very good agreement, which supports the quality of core records synchronization and the methodologies to establish the stratospheric or tropospheric characters of a historical eruption. Our findings confirm in many ways what was proposed earlier. Thus, we obtain large anomalous signals for eruptions already mentioned as being of stratospheric origin: 1641 CE, 1676 CE, 426 BCE. The Samalas (1259 CE in ice) displays by far the largest ^{33}S -excess, of 2.2 ‰ after background correction.

Event	Date / year (based on Sig115)	Flux / kg.km-2	$\Delta^{33}\text{S}$ / ‰	Source
1 Pinatubo	1991	0	1.2	Stratospheric
2 Agung	1963	0	1.3	Stratospheric
3.1	1890	1	N/A	N/A
3.2 Krakatau	1884	9	0.77	Stratospheric
4	1860	2	0.09 (R)	?
5 Cosigüina	1835	10	0.31	Stratospheric
6.1 Tambora	1816	13	-0.71	Stratospheric
6.2 UE 1809	1810	18	0.16	Stratospheric
7	1761	5	0.67	Stratospheric
8	1694	11	0.37	Stratospheric
9	1672	7	0.62	Stratospheric
10	1640	16	1.16	Stratospheric
11	1623	7	0.03 (R)	Tropospheric
12.1 Huainaputina	1601	9	N/A	N/A
12.2 Ruang	1594	6	2.20	Stratospheric
13 Kuwae	1458	42	-0.72	Stratospheric
14	1380	7	N/A	N/A
15	1343	15	1.53	Stratospheric
16.1	1287	30	-1.47	Stratospheric
16.2	1276	34	-0.76	Stratospheric
16.3	1269	10	0.07 (R)	Tropospheric
16.4 Samalas	1259	85	2.2	Stratospheric
17	1230	30	1.57	Stratospheric
18.1	1190	22	0.18	Stratospheric
18.2	1169	45	0.76	Stratospheric
19	1110	14	-0.09 (R)	?
20	1070	9	N/A	N/A
21.1	1039	5	0.35	Stratospheric*
21.2	1031	5	0.81	Stratospheric
22	960	13	0.58	Stratospheric*
23	900	7	1.58	Stratospheric
24.1	857	6	N/A	N/A
24.2	852	6	1.35	Stratospheric
25	819	9	0.51	Stratospheric*
26	748	7	N/A	N/A
27.1	698	2	N/A	N/A
27.2	683	15	-0.08 (R)	?
28	612	12	0.61	Stratospheric
29	589	2	N/A	N/A
30	576	22	0.68	Stratospheric
31	541	18	0.92	Stratospheric
32	490	12	0.05 (R)	Tropospheric
33	434	9	0.56	Stratospheric
34	305	10	N/A	N/A
35	236	17	0.57	Stratospheric
36	216	6	N/A	N/A
37	208	10	-0.07 (R)	Tropospheric

38	171	8	-0.41	Stratospheric
39	127	6	N/A	N/A
40	-7	8	0.43	Stratospheric*
41	-47	8	0.05 (R)	?
42	-81	11	N/A	N/A
43	-102	9	N/A	N/A
44	-126	20	0.60	Stratospheric
45	-171	7	N/A	N/A
46.1	-212	30	0.69	Stratospheric
46.2	-230	19	0.16	Tropospheric
46.3	-250	20	-0.94	Stratospheric
47	-333	5	N/A	N/A
48	-346	7	0.02 (R)	Tropospheric*
49	-428	40	0.95	Stratospheric
50.1	-465	19	0.07 (R)	Tropospheric*
50.2	-470	7	-0.02 (R)	Tropospheric*
50.3	-487	11	0.07 (R)	Tropospheric*
51	-529	15	0.09 (R)	?

Table 1 – Listing of identified volcanic events. Blue and red dates indicate event identified as high latitude volcanic eruptions and tropical eruptions in Sig115, respectively. Grey dates are not mentioned in Sig115. The event dated in 612 is assumed to be the one dated in 607 in the tropical eruptions index in Sig115. The flux is the volcanic sulfate flux, corrected from background. $\Delta^{33}\text{S}$ is the maximum ^{33}S -excess (in absolute value) observed on the event, it has been corrected from background, unless otherwise indicated (by (R), standing for “Raw value”). The fifth column is the volcanic source (Stratospheric/Tropospheric) inferred through the isotopic result. N/A, “?” stand for non-analyzed and uncertain source (ambiguous isotopic signal) respectively. Sources marked with an asterisk (*) are discordant with Sig115 index.

3.2 Climatic and volcanic interpretations

$\Delta^{33}\text{S}$ physical interpretation

It is likely that the magnitude of the isotopic signal can be related to the dynamic features of the eruption such as the aerosol mass loading or the altitude of injection (Gautier et al., in preparation). However, such interpretations are still highly hypothetical and do not rely on quantitative findings: no clear correlation is observed between flux, forcing (when such data are available) and $\Delta^{33}\text{S}$ beside the fact that the highest flux is associated with the higher ^{33}S -excess (Samalas). However, such observation is not confirmed with the rest of the record (Fig. 2). If by any way in the atmosphere a correlation would exist between the dynamic characteristics for a stratospheric eruption and the $\Delta^{33}\text{S}$ proxy, different following processes could have masked such correlation.

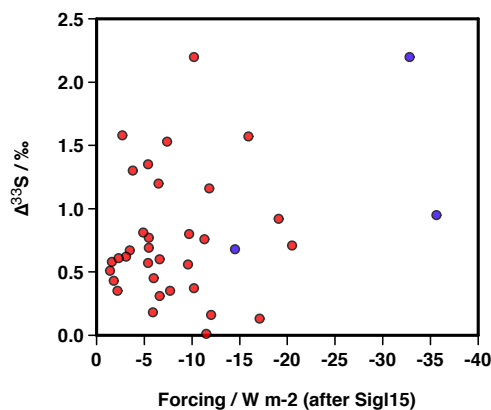


Figure 2 – Maximum anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ versus global volcanic forcing as estimated by Sig15. No correlation between the volcanic forcing and the ^{33}S -excess is visible on the basis of these results. The three blue dots are data from Samalas (1259 CE), 575 CE and 426 BCE events, highlighted on the graph because they display unusually low $\Delta^{17}\text{O}$.

First, a wrong estimation of the climate forcing of the events is always possible given the poor constrain on the dynamics of the eruption that is available for most the eruptions listed. Secondly, the sampling strategy could have biased the $\Delta^{33}\text{S}$ record. Indeed, each volcanic peak was subdivided in at least three equal sections. Each samples analyzed represents more or less 3 years of deposition. The signal is therefore expected to be significantly smoothed. To avoid this sampling bias, an integration of the isotopic signal (the positive component for example) is feasible. However, correlation between the measured flux and $\Delta^{33}\text{S}$ positive budget (integration of the positive part of $\Delta^{33}\text{S}$, in ‰ x year) was investigated and does not evidence any concrete relationship. The sampling issue could be hardly avoided given that the sulfur amount needed for isotopic analysis is incompatible with high time-resolved isotopic analysis (except near the surface where pits instead of cores can be used as done in (Baroni et al., 2007)). However, even if the sampling did not introduce any bias, the quantified interpretation of the ^{33}S -excess, in terms of volcanic physical features, would still be tricky. Indeed, depending on the chemistry involved, and the precise chemical origin of the mass independent fractionation, the signal can be interpreted in different ways. For example, if the mass independent signature results from self-shielding effect, as suggested in several studies (Lyons, 2009; Ono et al., 2013), then the magnitude of the isotopic signal can probably be related to the mass of sulfur dioxide emitted. Indeed, shielding is produced when a layer of molecule is dense enough to prevent specific solar radiation from reaching the layers below. To be effective, this

phenomenon requires high SO₂ column density that can be estimated from the $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$ relationship (Ono et al., 2013). On the other hand, we know that SO₂ photolysis occurs between 180 to 235 nm, the SO₂ absorption band that lies between the Schumann-Range absorption band of O₂ (174 - 200nm), and the Hartley bands of O₃ (230 – 300 nm) (Seinfeld and Pandis, 1998). The lowering of ozone and oxygen concentrations with atmospheric elevation determines the availability of this spectral window, sufficiently open in the stratosphere to allow SO₂ photolysis (Farquhar et al., 2001). Actinic flux will also increase with the altitude, and we can expect the elevation to control the photolysis process, at least partly. This interpretation might seem unlikely regarding the isotope fractionation observed on Taupo event (New Zealand, event 35, dated around 235 CE, displaying $\Delta^{33}\text{S} = 0.17 \pm 0.03$ ‰, and 0.57 ± 0.17 after background corrections), which is quite small relatively to the estimation made by (Wilson, 1993) of the maximum injection height (50 km). The sampling bias as already mentioned can cause the discrepancy. Sigl13 made an assessment on the reason for the surprisingly low sulfate flux found in ice cores, for an eruption of such a size, and suggest a long lasting eruption with a moderate flux. However, estimation of the plume elevation is not necessarily accurate either. First, the column height is calculated with 20 % uncertainty (Céline Vidal, personal communication). Secondly, this height corresponds to the highest elevation reached by the plume, when the eruption is the most violent. Most of the time, sulfur accumulates in the gas phase of the magmatic chamber. This gaseous reservoir, which contains approximately 80% of the sulfur emitted, is released at the very beginning of the eruption, which is not necessarily the most violent stage of the eruption. Therefore, it is reasonable to think that most of the SO₂ emissions is emitted well below the maximum 50 km altitude reached. This could also explain why the sulfate flux deposited in Antarctica for this mega eruption is so small, regarding to the eruption size estimation and its location relatively close to Antarctica.

The case of the Tambora is also quite hard to interpret, as the ³³S-excess is surprisingly low for an eruption of such a size. However, as discussed in Gautier et al., 2015, the Tambora peak was completely absent in two out of 5 cores, and almost indistinguishable in one of them, while being very significant on the two others, therefore the signal may have been disturbed by post depositional processes, limiting the robustness of any interpretation. As seen in the discussion above, it clearly appears that a quantitative interpretation of the $\Delta^{33}\text{S}$ in terms of eruption dynamics is far beyond our present knowledge. No further interpretation of the sulfur excess will be possible without a better constrain of the

mechanism generating $\Delta^{33}\text{S}$, interlinked with state-of-the-art atmospheric chemistry-transport models.

3.3 Additional data brought by oxygen isotopes

Fig. 3 shows the $\Delta^{17}\text{O}$ of 18 stratospheric events measured. While most of them display oxygen isotope anomalies usually observed in the stratosphere (between 2 and 5 ‰) which possess a similar range than tropospheric observations (Alexander et al., 2002; Savarino et al., 2003), three very low $\Delta^{17}\text{O}$ are observed for three large eruptions: the Samalas (1259 CE), the 575 CE and the 426 BCE, whose global impact were evaluated by Sigl15. The Samalas and the 426 BCE in particular are identified as unusually large volcanic events and display anomalies below 1 ‰. This observation confirms a previous study (Savarino et al., 2003) reporting a near zero excess for the Samalas. This unexpected feature was attributed to the size of the eruption, and reports that large amount of SO_2 can lead to the shutdown of OH oxidation pathway in the stratosphere, and the emergence of new oxidation pathways associated with lower (or nil) $\Delta^{17}\text{O}$. The 426 BCE newly identified is analysed for the first time and similar oxygen excess for this event and the Samalas supports the fact that they might be comparable regarding the event significance (Sigl et al., 2015). Taking a closer look at the 575 AD and 426 BCE events, Fig. 4 provides the first published dynamic of $\Delta^{17}\text{O}$ evolution during a volcanic sulfate deposition. We can clearly observe the decrease of $\Delta^{17}\text{O}$, which seems to start at the beginning of the eruption, and reaches its minimum right in the sulfate peak. Two events are however not enough to draw a conclusion regarding the temporal pattern of $\Delta^{17}\text{O}$ during a strong SO_2 emission, and more events should be analysed with a higher temporal resolution for accurate interpretation.

We propose below a new interpretation of the low $\Delta^{17}\text{O}$ for the most powerful volcanic eruptions.

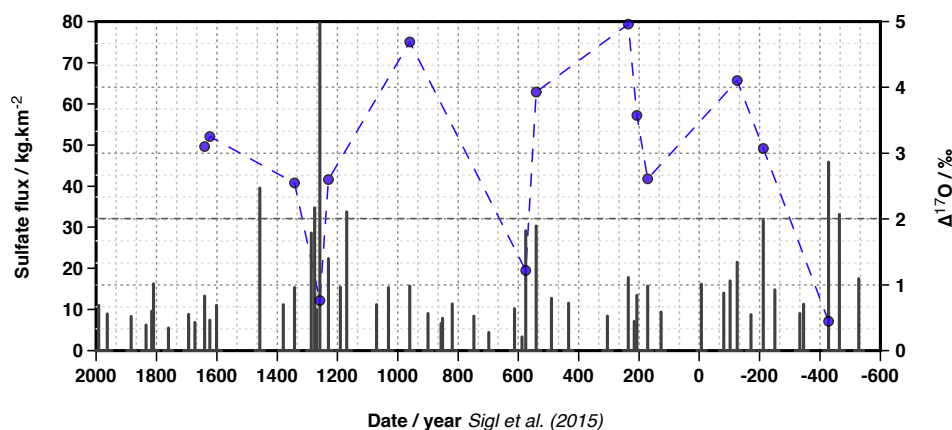
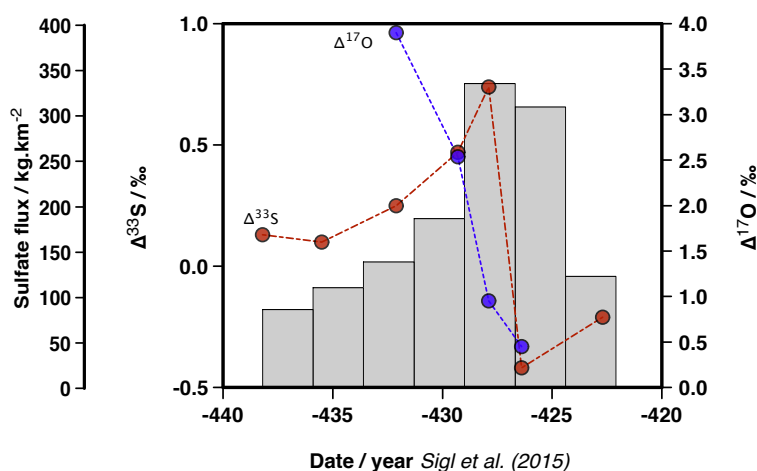


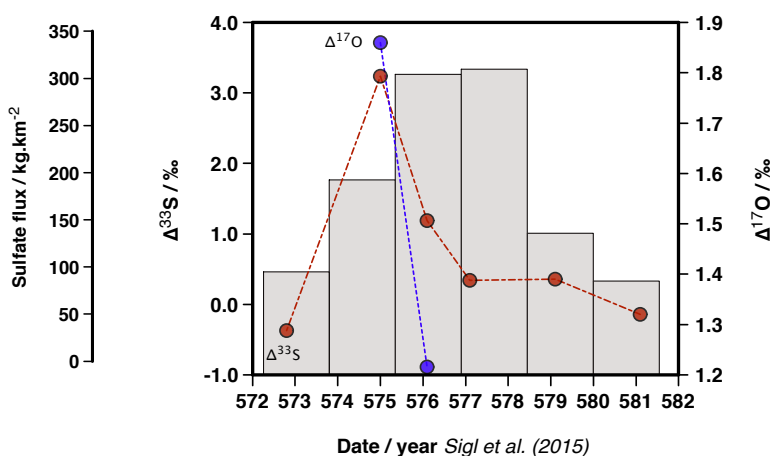
Figure 3 - $\Delta^{17}\text{O}$ (in per mill) on 14 stratospheric events (blue dots). Three significantly low (below 2‰) $\Delta^{17}\text{O}$ are reported. They coincide with three large volcanic eruptions (Sigl et al., 2015) : The Samalas (1259), the 575 AD and the 426 BC.

Sulfur excess is only created in the stratosphere, while both tropospheric- and stratospherically-produced sulfate display an $\Delta^{17}\text{O} \neq 0$. However, sulfate inherits this ^{17}O -excess from distinct processes whether it was formed in the lower or in the upper atmosphere. In the troposphere, the three main pathways of oxidation are OH-oxidation in the gas phase, and O_3 and H_2O_2 oxidation in the liquid phase. (Savarino et al., 2000) showed that only these two latter processes are responsible for the positive $\Delta^{17}\text{O}$ in the troposphere. Indeed, OH and H_2O are constantly exchanging atoms in the atmosphere. Any ^{17}O -excess inherited from O_3 by OH is erased by these multiple exchanges (H_2O possesses no ^{17}O -excess) if the kinetics of the exchange is much faster than the total sink of OH radicals (Morin et al., 2011). This situation is almost always true in the troposphere given the high H_2O concentration usually found in the lower atmosphere. Exceptions exist for polar atmospheres where the dryness prevents a complete isotope equilibrium between OH and H_2O (Morin et al., 2007). As a result, in the troposphere, the ^{17}O -excess observed in sulfate mainly reflects the proportion between these different oxidation pathways. In the stratosphere however, exchanges between OH and H_2O are extremely limited due to the extremely dry conditions of this atmospheric layer ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 2$ ppmv). Additionally, H_2O is ^{17}O enriched in the stratosphere, because of its chemical pathways of production (Zahn et al., 2006). OH radicals, formed from H_2O and $\text{O}(^1\text{D})$ (itself formed during ozone photolysis) thus display a non-zero $\Delta^{17}\text{O}$ that changes with altitude (Zahn et al., 2006), increasing from ≈ 20 ‰ to ≈ 35 ‰ between 20 and 30 km altitude. However, above 30 km $\Delta^{17}\text{O}$ of OH decreases again to a ≈ 5 ‰ above 40 km. This decreases results from further

isotopic exchange between OH and the NO_x family (Zahn et al., 2006) (Fig S1 in SOM-2 (Annex B)). Assuming that OH radicals remain the main SO₂ oxidant in the upper atmosphere even under heavy load of SO₂, the OH excess is potentially transmitted to SO₂ during its oxidation into sulfuric acid. As a result of the oxidation mechanism (see Fig. S2 in SOM-2), H₂SO₄ contains at least 1 oxygen-atom from OH, the additional ones are either from initial SO₂, H₂O or O₂ (Savarino et al., 2000). Assuming that only OH carries a ¹⁷O-excess in a first approximation, $\Delta^{17}\text{O}$ (H₂SO₄) in the stratosphere should equals $\frac{1}{4}$ of $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$. Taken the $\Delta^{17}\text{O}$ values predicted by (Zahn et al., 2006) for OH, this brings $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ between $\approx 6 \text{ ‰}$ for H₂SO₄ produced between 20 and 40 km and $\approx 1 \text{ ‰}$ above, a range broadly consistent with the observed range from the volcanic events. These values could be slightly increased if H₂O is considered as mass independently fractionated in the stratosphere as predicted by Zahn's model base run (Fig. S2 in SOM-2). Since $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ variation with altitude follows the same trend of $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$ but with a much lower amplitude and magnitude, taking into account H₂O in the $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ budget will not change the general decreasing trend with altitude. We propose that the low values $\Delta^{17}\text{O}$ observed on sulfate for the biggest eruptions is a transcription of their higher altitude of injection. However, alternative explanations may exist. One of them may lean on the recent inclusions of the halogen chemistry in volcanic plume (Cadoux et al., 2015; von Glasow, 2010) which can cause severe ozone depletion and thus shut down the OH oxidation channel, opening new and unknown oxidation pathways with the consequence of lowering the $\Delta^{17}\text{O}$.



a.



b.

Figure 4 - $\Delta^{17}\text{O}$ (blue line), $\Delta^{33}\text{S}$ (red line) and sulfate concentration evolution (grey shade) as function of time, for two large events: 426 BCE and 575 AD. In both cases a sharp decrease of $\Delta^{17}\text{O}$ is observed in the volcanic sulfate peak.

4. Conclusion

In the framework of this study, sulfur isotopic analyses were systematically conducted on a volcanic sulfate record from Dome C, Antarctica. The results allow a clear discrimination between stratospheric and tropospheric pathways of oxidation, and allows for assessing such conclusion regardless of any dating and synchronization issue, avoiding multiple core comparison from different sites. Our results are in good agreement with recent identifications of tropical and high latitude eruptions: On the 35 events presently identified as stratospheric, 31 events are listed as tropical eruptions in Sigl15. We suspect the four others are high latitude stratospheric eruptions that remained in the southern hemisphere and are therefore absent of Sigl15 bipolar record. Among nine events identified as tropospheric eruptions (based on the sulfur isotopic composition), 4 of them were attributed as tropical in Sigl15. Dating issues in Sigl15 or inapplicability of the isotopic tool (sulfate formed in the low stratosphere, below the ozone layer) are two hypotheses that are worth considering. Of course, our results do not include high latitude eruptions of the northern hemisphere, and some tropical eruptions are missing from Dome C record, probably in relation with the very low accumulation rate at this site.. No convincing correlation could be established between the volcanic forcing estimated in Sigl15 and the magnitude of $\Delta^{33}\text{S}$

and further interpretation will be compromised in the absence of atmospheric models able to link the isotopic signal with volcanic features.

We provide additional oxygen isotopic data for the most significant volcanic signatures of our record. We suggest the ^{17}O excess provides information on the altitude of formation of the aerosols, as it could directly reflect $\Delta^{17}\text{O}$ (in OH) profile in the stratosphere (Zahn et al., 2006). The sizable decrease of $\Delta^{17}\text{O}$ (below 1‰) that is associated with the two most violent volcanic eruptions of our record (Samalas and -426 BCE) would therefore be a transcription of their higher altitude of injection. As an alternative, we suggest that an ozone depletion caused by halogen chemistry in the volcanic plume (Cadoux et al., 2015; von Glasow, 2010) can shut down the OH oxidation channel, opening new and unknown oxidation pathways, with different isotopic signatures.

Regarding the use of the isotopic proxy to identify stratospheric eruptions, the study confirms the reliability of the method, which has a high potential for long-term stratospheric records. The difficulty to accurately synchronize bipolar records will increase with the period of time considered. Besides, the use of the isotopic characterization allows single site drilling, which greatly simplifies the logistic and field aspect of the study. Choosing a site with a higher accumulation rate would probably decrease the probability to miss a stratospheric event. The isotopic analysis of sulfur and oxygen from volcanic sulfate bring different and complementary pieces of information. For further quantitative interpretations of both signals, accurate atmospheric models are needed.

References

- Alexander, B., Savarino, J., Barkov, N. I., Delmas, R. J. and Thiemens, M. H.: Climate driven changes in the oxidation pathways of atmospheric sulfur, *Geophys. Res. Lett.*, 29(14), 14–17, 2002.
- Baillie, M. G. L. and McAneney, J.: Tree ring effects and ice core acidities clarify the volcanic record of the 1st millennium, *Clim. Past Discuss.*, 10(2), 1799–1820, doi:10.5194/cpd-10-1799-2014, 2014.
- Baroni, M.: Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires, 2006.
- Baroni, M., Thiemens, M. H., Delmas, R. J. and Savarino, J.: Mass-Independent Sulfur Isotopic, *Science* (80-.), (January), 2007.
- Baroni, M., Savarino, J., Cole-Dai, J., Rai, V. K. and Thiemens, M. H.: Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 113(D20), 1–12, doi:10.1029/2008JD010185, 2008.
- Bluth, G. J. S., Doiron, S. D., Schnetzler, C., Krueger, A. J. and Walter, S.: Global tracking of the SO₂ clouds from the June, 1991 Mount Pinatubo Eruptions, *Geophys. Res. Lett.*, 19(2), 151–154, 1992.
- Cadoux, A., Scaillet, B., Bekki, S., Oppenheimer, C. and Druitt, T. H.: Stratospheric Ozone destruction by the Bronze-Age Minoan eruption (Santorini Volcano, Greece), *Sci. Rep.*, 5(April), 12243, doi:10.1038/srep12243, 2015.
- Crowley, T. J. and Unterman, M. B.: Technical details concerning development of a 1200-yr proxy index for global volcanism, *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, 5(1), 1–28, doi:10.5194/essdd-5-1-2012, 2012.
- Crowley, T. J. and Unterman, M. B.: Technical details concerning development of a 1200 yr proxy index for global volcanism, *Earth Syst. Sci. Data*, 5(1), 187–197, doi:10.5194/essd-5-187-2013, 2013.
- D'Arrigo, R., Wilson, R. and Anchukaitis, K. J.: Volcanic cooling signal in tree ring temperature records for the past millennium, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118(16), 9000–9010, doi:10.1002/jgrd.50692, 2013.
- Delmas, R. J., Legrand, M., Aristarain, A. J. and Zanolini, F.: Volcanic deposits in antarctic snow and ice, *J. Geophys. Res.*, 90(D7), 901–920, 1985.
- Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H.: Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites, *Geophys. Res. Lett.*, 27(3), 404(March), 50–52, 2000.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S. and Thiemens, M. H.: Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 106(E12), 32829, doi:10.1029/2000JE001437, 2001.

- Gao, C., Oman, L., Robock, A. and Stenchikov, G. L.: Atmospheric volcanic loading derived from bipolar ice cores: Accounting for the spatial distribution of volcanic deposition, *J. Geophys. Res.*, **112**, 1–18, doi:10.1029/2006JD007461, 2007.
- Gao, C., Robock, A. and Ammann, C.: Volcanic forcing of climate over the past 1500 years: An improved ice core-based index for climate models, *J. Geophys. Res.*, **113**, 1–15, doi:10.1029/2008JD010239, 2008.
- Von Glasow, R.: Atmospheric chemistry in volcanic plumes., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **107**(15), 6594–6599, doi:10.1073/pnas.0913164107, 2010.
- Hammer, C. U., Clausen, H. B. and Dansgaard, W.: Past volcanism and climate revealed by Greenland ice cores, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **11**(1), 3–10, doi:10.1016/0377-0273(81)90071-8, 1981.
- Harris, E., Hoppe, P. and Ono, S.: High-Precision Measurements of ^{33}S and ^{34}S Fractionation during SO_2 Oxidation Reveal Causes of Seasonality in SO_2 and Sulfate Isotopic Composition, 2013.
- Johnston, D. T., Poulton, S. W., Fralick, P. W., Wing, B. A., Canfield, D. E. and Farquhar, J.: Evolution of the oceanic sulfur cycle at the end of the Paleoproterozoic, *J. Geophys. Res.*, **70**, 5723–5739, doi:10.1016/j.gca.2006.08.001, 2006.
- Langway, C. C., Osada, K., Clausen, H. B., Hammer, C. U. and Shoji, H.: A 10-century comparison of prominent bipolar volcanic events in ice cores, *J. Geophys. Res.*, **100**(D8), 16241, doi:10.1029/95JD01175, 1995.
- Lyons, J. R.: Atmospherically-derived mass-independent sulfur isotope signatures, and incorporation into sediments, *Chem. Geol.*, **267**(3-4), 164–174, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.027, 2009.
- Morin, S., Savarino, J., Bekki, S. and Gong, S.: Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 1451–1469, doi:10.5194/acp-7-1451-2007, 2007.
- Morin, S., Sander, R. and Savarino, J.: Simulation of the diurnal variations of the oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of reactive atmospheric species, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 3653–3671, doi:10.5194/acp-11-3653-2011, 2011.
- Ono, S., Whitehill, A. R. and Lyons, J. R.: Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis, *J. Geophys. Res.*, **118**(October 2012), 2444–2454, doi:10.1002/jgrd.50183, 2013.
- Rampino, M. R. and Self, S.: Historic eruptions of Tambora (1815), Krakatau (1883), and Agung (1963), their stratospheric aerosols, and climatic impact, *Quat. Res.*, **18**(2), 127–143, doi:10.1016/0033-5894(82)90065-5, 1982.
- Romero, A. B. and Thiemens, M. H.: Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, **108**, doi:10.1029/2003JD003660, 2003.

- Savarino, J. and Thiemens, M. H.: Analytical procedure to determine both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ of H_2O in natural water and SO_2 measurements, *J. Geophys. Res.*, **104**, 33, 1999.
- Savarino, J., Lee, C. C. W. and Thiemens, M. H.: Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation: Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth, *J. Geophys. Res.*, **105**(D23), 29,079–29,088, 2000.
- Savarino, J., Bekki, S., Cole-dai, J. and Thiemens, M. H.: Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions, *J. Geophys. Res.*, **108**(D21), 4671, doi:10.1029/2003JD003737, 2003.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics, Wiley-Interscience publication., 1998.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Layman, L., Maselli, O., Mcgwire, K., Pasteris, D., Dahl-jensen, D., Steffensen, J. P., Vinther, B., Edwards, R., Mulvaney, R. and Kipfstuhl, S.: A new bipolar ice core record of volcanism from WAIS Divide and NEEM and implications for climate forcing of the last 2000 years, *J. Geophys. Res.*, **118**, 1151–1169, doi:10.1029/2012JD018603, 2013.
- Sigl, M., McConnell, J. R., Toohey, M., Curran, M., Das, S. B., Edwards, R., Isaksson, E., Kawamura, K., Kipfstuhl, S., Krüger, K., Layman, L., Maselli, O. J., Motizuki, Y., Motoyama, H. and Pasteris, D. R.: Insights from Antarctica on volcanic forcing during the Common Era, *J. Geophys. Res.*, **119**, D07101, doi:10.1038/NCLIMATE2293, 2014.
- Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J. R., Welten, K. C., Plunkett, G., Ludlow, F., Büntgen, U., Caffee, M., Chellman, N., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Kostick, C., Maselli, O. J., Mekhaldi, F., Mulvaney, R., Muscheler, R., Pasteris, D. R., Pilcher, J. R., Salzer, M., Schüpbach, S., Steffensen, J. P., Vinther, B. M. and Woodruff, T. E.: Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years, *Nature*, **523**(7562), 543–549, doi:10.1038/nature14565, 2015.
- Thiemens, M. H.: Mass-Independent Isotope Effects in Planetary Atmospheres and the Early Solar System, *J. Geophys. Res.*, **104**(January), 341–346, 1999.
- Whitehill, a. R., Jiang, B., Guo, H. and Ono, S.: SO_2 photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, **15**(4), 1843–1864, doi:10.5194/acp-15-1843-2015, 2015.
- Wignall, P.: The Link between Large Igneous Province Eruptions and Mass Extinctions, *Elements*, **1**(5), 293–297, doi:10.2113/gselements.1.5.293, 2005.
- Wilson, C. J. N.: Stratigraphy, chronology, styles and dynamics of late Quaternary eruptions from Taupo volcano, New Zealand, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **343**, 205–306, 1993.
- Wolff, E. W., Cook, E., Barnes, P. R. F. and Mulvaney, R.: Signal variability in replicate ice cores, *J. Glaciol.*, **51**(174), 462–468, doi:10.3189/172756505781829197, 2005.
- Zahn, a., Franz, P., Bechtel, C., Groß, J.-U. and Röckmann, T.: Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**(8), 2073–2090, doi:10.5194/acp-6-2073-2006, 2006.

Zielinski, G. A.: Stratospheric loading and optical depth estimates of explosive volcanism over the last 2100 years derived from the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core, *J. Geophys. Res.*, 1995.

Zielinski, G. A.: Use of paleo-records in determining variability within the volcanism–climate system, *Quat. Sci. Rev.*, 19(1-5), 417–438, doi:10.1016/S0277-3791(99)00073-6, 2000.

Zielinski, G. A., Mayewski, P. a., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twickler, M. S., Morrison, M., Meese, D. A., Gow, A. J. and Alley, R. B.: Record of Volcanism Since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland Ice Core and Implications for the Volcano-Climato System, *Science* (80-.), 1994.

Acknowledgements

The authors thank Michael Sigl for kindly dating our core 1, allowing us to establish a robust comparison between the bipolar records already established and our own results. Part of this work would not have been possible without the technical support from the C2FN (French National Center for Coring and Drilling, handled by INSU. Financial supports were provided by LEFE-IMAGO, a scientific program of the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU/CNRS), the Agence Nationale de la Recherche (ANR) via contract NT09-431976- VOLSOL and by a grant from Labex OSUG@2020 (Investissements d'avenir – ANR10 LABX56). E. G. deeply thanks the Fulbright commission for providing the PhD Fulbright fellowship. The Institute Polaire Paul-Emile Victor (IPEV) supported the research and polar logistics through the program SUNITEDC No. 1011. We would also like to thank all the field team members present during the VOLSOL campaign and who greatly help us.

Conclusion

Ce travail de thèse a été consacré à l'analyse isotopique de sulfates d'origine volcanique, déposés à Dôme C, Antarctique, au cours des 2600 dernières années. Il constitue la première analyse systématique de ce type, menée dans le but ultime de reconstruire une histoire du volcanisme stratosphérique. Une partie du travail nécessaire a été réalisée en amont de ma thèse ; le projet a physiquement débuté sur le terrain par le forage des 5 carottes VolSol à Dôme C, en 2010/2011, suivi de l'obtention des profils de sulfate, l'identification des événements volcaniques à échantillonner, et le tri des carottes à rapatrier à Grenoble. La préparation des échantillons et l'analyse des compositions isotopiques ont occupé les deux premières années de ma thèse, entièrement consacrées au travail expérimental. L'approche adoptée m'a permis d'aborder le sujet de la reconstruction volcanique sous différents angles. J'ai utilisé l'opportunité unique d'avoir 5 enregistrements de sulfates géographiquement très proches pour commenter la variabilité d'un enregistrement glaciaire à l'échelle locale, et juger de la représentativité d'un forage unique à Dôme C vis à vis d'une reconstruction volcanique. D'autre part, le niveau de détail des analyses isotopiques réalisées, destiné avant tout à identifier sans ambiguïté les événements stratosphériques ($\Delta^{33}\text{S} \neq 0$), a été mis à profit pour décrire et contraindre la signature des processus indépendants de la masse, et discuter de la place qu'ils occupent au sein des voies d'oxydation stratosphériques. Enfin, l'analyse isotopique systématique des événements a permis d'établir un historique du volcanisme stratosphérique enregistré à Dôme C, et de comparer la méthode isotopique à celle usuellement utilisée, qui repose sur l'identification de dépôts bipolaires.

L'approche statistique des 5 enregistrements de sulfate, explicitée dans le chapitre 3, m'a permis d'évaluer la variabilité à l'échelle locale des flux volcaniques déposés. Ainsi, nous avons constaté qu'un événement de taille importante tel que l'éruption du Tambora pouvait être totalement absent d'un enregistrement, bien que significatif dans une carotte voisine. Le flux de sulfate volcanique est incertain d'un facteur 1.6 si l'on considère deux carottes ; on peut diminuer cette incertitude à 1.4 en moyennant les flux de 5 carottes. La quantité de pics détectés augmente avec le nombre de carottes utilisées pour établir un enregistrement composite ; sur la base d'un composite issu de la combinaison des 5 forages, il apparaît qu'environ 30% des pics volcaniques sont manquants sur chaque carotte prise isolément.

Les reconstructions volcaniques actuelles prennent en compte un large nombre de forages issus de régions différentes, afin de tenir compte de la variabilité globale et régionale des dépôts. Nous confirmons que dans un site de faible accumulation tel que Dôme C, avec d'importantes variabilités de surface, un unique forage ne peut être jugé représentatif du site pour l'étude d'évènements d'échelle temporelle brève (1 à 4 années), et que les variabilités locales doivent également être prises en compte. Dans des sites d'une telle configuration, plusieurs forages sont nécessaires pour assurer l'exhaustivité de la reconstruction.

Afin de déterminer sans ambiguïté la nature stratosphérique ou troposphérique des éruptions, chaque éruption a été échantillonnée de façon détaillée. Le nombre important d'échantillons analysés en isotopie du soufre (environ 150) permet de contraindre la signature indépendante de la masse acquise par le soufre dans la stratosphère. L'évolution anti-corrélée de $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ au cours du dépôt reflète directement l'évolution des réservoirs de dioxyde de soufre et d'acide sulfurique au cours du processus d'oxydation, qui s'opère dans le mois suivant l'éruption volcanique. La pente $\Delta^{36}\text{S} / \Delta^{33}\text{S}$, contrainte à -1.5, est quant à elle représentative du ou des mécanismes indépendants de la masse, et c'est vers la reproduction de cette tendance que doivent tendre les expériences de laboratoires entreprises pour expliquer l'origine de l'anomalie. Si la pente semble commune à toutes les éruptions, l'amplitude du fractionnement est elle relativement variable, et les résultats de $\Delta^{33}\text{S}$ obtenus s'échelonnent entre -1.3 et 2.2‰. Cette amplitude est très probablement liée à l'altitude de formation des aérosols, puisque l'efficacité de la photochimie du SO_2 augmente avec l'altitude (et le flux actinique). Si l'effet de self-shielding a réellement lieu, la densité de la colonne de SO_2 , et donc la quantité de gaz émis, influence sans doute aussi l'amplitude du signal. Seule une connaissance précise des mécanismes à l'œuvre permettra d'élaborer de solides interprétations. Dans les sulfates volcaniques, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$ se répartissent sur une pente reproductible de 0.09. Cette pente reflète directement les proportions entre les processus d'oxydation dépendants (oxydation du SO_2 par les radicaux OH), et indépendants de la masse (réactions photochimiques : photolyse et photoexcitation du SO_2). La linéarité et la reproductibilité de la pente pour chaque éruption indique que d'une part, les proportions de chaque voies d'oxydation évoluent peu au cours de l'oxydation, mais également d'une éruption à l'autre, quelles qu'en soit les caractéristiques (altitude d'injection, quantité de gaz émise, dynamique du panache volcanique). Dans la littérature, aucun résultat obtenu en laboratoire ne reproduit ces observations, il est donc

trop tôt pour conclure sur l'origine exacte du fractionnement indépendant de la masse dans la stratosphère. Certains facteurs de fractionnements ont été testés à travers un modèle simple de chimie isotopique, qui nous permet d'évaluer les conditions atmosphériques qu'implique l'utilisation d'un jeu de facteurs de fractionnement donné. Il semble évident que les expériences menées en laboratoire sont encore trop éloignées des conditions stratosphériques pour pouvoir être directement comparables à nos observations. En particulier, les pressions partielles de SO₂ sont généralement trop élevées dans les cellules expérimentales, ce qui peut accentuer l'effet de self-shielding, et les conditions d'illumination ne reproduisent pas le spectre solaire.

L'analyse isotopique menée de façon systématique sur les événements volcaniques détectés permet d'établir une reconstruction du volcanisme stratosphérique enregistré à Dôme C au cours des 2600 dernières années. Les résultats obtenus sont globalement en très bon accord avec les dernières reconstructions basées sur le caractère bipolaire des signaux volcaniques. Ainsi, à 4 exceptions près, les événements caractérisés par une anomalie isotopique non nulle (35 événements au total), que l'on attribue à une oxydation stratosphérique, sont répertoriés comme éruptions tropicales dans la littérature récente (Sigl et al., 2015). Par ailleurs, l'outil isotopique permet de mettre en évidence 4 éruptions stratosphériques de haute latitude, confinées dans l'hémisphère sud, et présentant par conséquent un signal unipolaire malgré leur nature stratosphérique. Notre reconstruction ne prétend cependant pas être exhaustive. D'une part, 30 événements répertoriés comme tropicaux dans la littérature n'ont pas été détectés sur nos profils de sulfate. Il n'est pas étonnant que certains événements soient absents d'un site de faible accumulation, qui cumule variabilités régionales et locales. Par ailleurs, 15 des 65 événements détectés n'ont pu être analysés au cours de la thèse, faute de temps. Cependant, sur la base des événements analysés, nous sommes en mesure de confirmer à la fois les dernières synchronisations bipolaires établies, et la robustesse de l'outil isotopique pour la détection d'événements volcaniques à forts impacts climatiques.

Perspectives:

Les perspectives apportées par les mesures d'isotopes de l'oxygène réalisées sur un petit nombre d'échantillons sont prometteuses. Elles confirment les travaux de Savarino et al., (2003) mettant en évidence un très faible $\Delta^{17}\text{O}$ dans les sulfates volcaniques issus d'éruption majeures. Les observations alors conduites sur le Samalás sont reproductibles et confirmées par l'analyse des échantillons de cette thèse. Par ailleurs, l'événement volcanique daté en -426, récemment identifié (Sigl et al., 2015) et d'un impact estimé comparable au Samalás, montre une signature identique ($\Delta^{17}\text{O} < 1\text{‰}$). Nous proposons deux explications ; l'une est liée à l'altitude de formation des aérosols : la valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ dans le sulfate volcanique refléterait l'évolution de $\Delta^{17}\text{O}$ dans les radicaux OH avec l'altitude (Zahn et al., 2006). Ainsi, les plus faibles anomalies mettraient en évidence une hauteur d'injection supérieure à 40 km d'altitude. L'autre possibilité est la fermeture des voies d'oxydation traditionnelles, notamment l'oxydation par les radicaux OH (transmettant l'anomalie isotopique dans la stratosphère) suite à une destruction de l'ozone par les espèces halogénées d'origine volcanique. Cependant, l'isotopie du soufre a montré que les voies d'oxydations stratosphériques agissaient dans des proportions quasiment constantes et invariantes quelque soit l'éruption. Si donc les recherches s'orientaient vers la seconde hypothèse (une destruction de l'ozone) elles devraient justifier de nouvelles voies d'oxydation conservant les proportions entre procédés dépendants et indépendants de la masse. Si comme les résultats le suggèrent, l'isotopie de l'oxygène apporte des résultats complémentaires à ceux du soufre, avec notamment une information relative à l'altitude, il serait intéressant de poursuivre l'analyse des sulfates volcaniques de façon couplée soufre-oxygène, et intégrer ces deux paramètres au sein des modèles chimie-transport atmosphériques.

Malgré l'évidente disparité des amplitudes de fractionnement du soufre ($\Delta^{33}\text{S}$) entre les différentes éruptions volcaniques (potentiellement liée à l'altitude d'injection, à la quantité de gaz émis, et donc, à l'impact climatique), nous n'avons pu mettre en évidence de lien tangible entre amplitude de fractionnement et impact climatique (basé sur les estimations de forçage disponibles dans la littérature). Il est à noter d'une part que l'échantillonnage tend à

diluer l'amplitude de la signature isotopique, que les processus de transport, dépôts et post dépôts peuvent entraîner une perte partielle du signal, et qu'enfin, les données de forçage auxquelles nous comparons nos résultats sont elles mêmes relativement incertaines puisque basés sur les flux de sulfate déposés. Considérant l'ensemble de ces incertitudes, il n'est pas surprenant de ne pas avoir pu établir de corrélation entre forçage et anomalies, et nous ne sommes pas en mesure de dire si une telle corrélation existe ou non. Au même titre que l'oxygène, la signature isotopique du soufre formé dans la stratosphère ne pourra pas être interprétée en l'absence d'un modèle atmosphérique robuste, capable de simuler les réponses isotopiques en fonction des différentes caractéristiques d'un panache volcanique. La robustesse d'un tel modèle nécessite elle-même une meilleure connaissance des mécanismes générant l'anomalie isotopique du soufre dans la stratosphère. A ce jour, l'origine photochimique du fractionnement fait consensus dans la communauté scientifique, mais le débat portant sur le processus précis générant l'anomalie, tout en permettant sa conservation dans les aérosols, reste ouvert. La photolyse (par effet de self-shielding ou par effet spectral) et la photoexcitation du SO₂ sont les deux hypothèses actuellement retenues et discutées. Les recherches en laboratoire s'attachent à approfondir notre compréhension de ces phénomènes, et les contraintes apportées sur les tendances isotopiques fournies par cette thèse permettront d'orienter, valider ou invalider ce type d'investigations.

La méthode isotopique pour établir une reconstruction volcanique a prouvé son efficacité. Le potentiel de la méthode isotopique est particulièrement intéressant si l'on cherche à établir des reconstructions sur de plus longues échelles de temps. En effet, la méthode d'identification bipolaire demande une excellente synchronisation des carottes, qui se complexifie avec la profondeur (et la baisse de résolution) des forages. La méthode isotopique ne nécessite qu'un seul lieu de forage, ce qui limite la complexité logistique des forages multi-sites. L'exhaustivité de la reconstruction dépend des caractéristiques du site, et elle peut être améliorée sur un site de plus forte accumulation. La nécessité de forer 5 carottes de glace identiques, et la lourdeur expérimentale de l'analyse isotopique du soufre sont sans doute un frein à la systématisation de cette méthode. Les développements analytiques futurs, ou l'utilisation de méthodes alternatives, pourraient permettre d'alléger ce long processus. Une méthode d'analyse plus rapide et réalisable sur de faibles quantités de matières (l'ICPMS) pourrait par exemple être envisagée dans ce cadre. Cette méthode ne permet pas de mesurer le soufre 36. Celui-ci étant lié de façon anti-corrélé au soufre 33, la mesure du soufre 36 n'est pas indispensable à la détermination du caractère stratosphérique

d'une éruption. En contrepartie, la description de la signature indépendante de la masse est bien moins riche. Pour finir, il sera bien sûr intéressant de compléter mon étude en terminant l'analyse des événements volcaniques échantillonnés. Le projet de construction au LGGE d'une ligne de fluoration et d'un spectromètre dédié à l'analyse du soufre devrait faciliter cette tâche. Nous serons alors à même de proposer, en combinaison avec les analyses de Sigl et al. une reconstruction du volcanisme stratosphérique de référence, pour les dernières 2600 années, alliant éruptions stratosphériques de basses et hautes latitudes.

Annexes

Annexe A: Supplementary Online Materials (SOM-1)

1. Detailed protocol for isotopic analysis

H₂SO₄ samples, concentrated in a total liquid volume below 10ml, were reacted with a heated Thode solution, consisting of a (3.3:2:1) mixture of concentrated hydrochloric, hydroiodic and hypophosphorous acids (Thode et al., 1961) flushed by a N₂ flux, during 4 hours. Sulfate, reduced to hydrogen sulfide (H₂S), was carried by the N₂ stream through a Milli-Q water trap, and finally precipitated in a 0.03M AgNO₃ solution to form silver sulfide (Ag₂S). This precipitate would stand in the capture solution and be aged in the dark for a week to dissolve impurities. After several rinsing steps in 1M NH₄OH and Milli-Q water, Ag₂S was dried and loaded in a handmade aluminum capsule. Introduced in heated nickel bombs previously pumped, the sample was reacted overnight with fluorine (F₂ gas), introduced in excess in the bombs. The resulting SF₆ gas was separated from F₂ and HF through cryogenic distillation steps. After a last purification step, through gas chromatography, the SF₆ sample was collected in a glass manifold and brought to the dual inlet mass spectrometer ThermoFinnigan Mat 253.

2. Reproducibility of the method

To estimate the method reproducibility, from the concentration to the isotopic analysis, internal standards went the same way as volcanic samples: A Na₂SO₄ solution was run through the IC to make H₂SO₄ standards of different concentrations. These sulfate standards were then reduced, fluorinated, purified and analyzed in the usual conditions. We thus obtained the external error. Values are quite high, which is not surprising given the number of steps in the analysis.

$n(\text{SO}_4^{2-})$ (μmol)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
3	-1.58	-3.00	-5.64	-0.04	-0.11
6	-1.73	-3.33	-6.09	-0.02	0.05
4	-1.24	-2.36	-4.47	-0.03	-0.16
4	-1.98	-3.89	-7.38	0.01	-0.18
std. dev. σ (‰)	0.31	0.64	1.20	0.02	0.11
2σ	0.62	1.27	2.41	0.05	0.21

Table
S1:

Isotopic measurements of internal standards that underwent the entire process, from the IC concentration step to SF₆ obtention. These measurements allow getting $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ or $\delta^{36}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ standard deviations, i.e the external error specific to our analysis chain that must be taken into account for our samples isotopic measurements.

3. Error propagation

Volcanic fraction	$1\sigma - \delta^{34}\text{S}$	$1\sigma - \Delta^{33}\text{S}$	$1\sigma - \Delta^{36}\text{S}$
0.9	0.68	0.02	0.24
0.8	0.82	0.03	0.30
0.7	1.03	0.04	0.41
0.6	1.34	0.05	0.55
0.5	1.80	0.06	0.78
0.4	2.53	0.09	1.13
0.3	3.75	0.13	1.69
0.2	6.21	0.23	2.87
0.1	13.70	0.52	6.49

Table S2: Uncertainties arising in isotopic values with decreasing volcanic contribution in total sulfate, obtained through Monte Carlo error propagation method.

When correcting isotopic values from background contribution (Table S3), error propagation has to be taken into account. For error propagation calculation, un-corrected samples errors were assumed to be under the following values: ($1\sigma = 0.6, 0.02$ and 0.1%) for $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ respectively.

The determination of the isotopic composition of the background biogenic sulfate, is also a source of error. When comparing all background measured from the different events, it appears that variability among them is ($2.1, 0.08$ and 0.4%) for $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ respectively. This variability is not surprising given that the background is a natural contribution that activity and nature can vary in time.

We used a Monte-Carlo routine to build a synthetic dataset of 10 thousands dual isotopic compositions sample – blank, leading to a dataset of 10000 volcanic isotopic compositions,

on which uncertainties were estimated. Considering uncertainties previously described for samples and background, we estimated uncertainties arising from background correction for different volcanic fractions in total sample. All samples with a volcanic contribution above 10% were corrected from their background contribution. However, given uncertainties arising from such corrections (table S2), and to avoid significant bias in trends, samples at least 65% volcanic were plotted when considering $\Delta^{36}\text{S}$ trend (figure 3), and $\Delta^{33}\text{S}$ trend (figure 4).

Event	d33	d34	d36	D33	D36	Concentrations
Ev 06 BGD	7.885	15.238	29.805	0.066	0.654	74
Ev 10 BGD	6.422	12.68	24.533	-0.088	0.303	70
Ev 13 BGD	7.279	14.041	27.534	0.072	0.687	94
Ev 15 BGD	8.495	16.567	32.388	-0.003	0.677	81
Ev 16 BGD	8.342	16.087	31.148	0.09	0.362	81
Ev 17 BGD	7.831	15.148	26.809	0.058	-2.169	76
Ev 22 BGD	7.559	14.528	28.757	0.103	0.974	91
Ev 30 BGD	7.397	14.262	27.838	0.077	0.566	101
Ev 31 BGD	7.842	15.151	29.478	0.068	0.495	103
Ev 35 BGD	7.625	14.756	28.788	0.052	0.566	87
Ev 37 BGD	7.062	13.627	26.798	0.067	0.748	97
Ev 38 BGD	7.148	13.911	27.315	0.008	0.72	108
Ev 44 BGD	6.379	12.312	23.705	0.057	0.182	92
Ev 46 BGD	8.121	15.696	30.492	0.068	0.459	94
Ev 48 BGD	7.859	15.256	29.633	0.031	0.447	84
Ev 49 BGD	8.318	15.934	30.528	0.143	0.036	97
Ev 50 BGD	8.692	16.813	32.362	0.068	0.176	90
Ev 51 BGD	8.953	17.366	33.537	0.047	0.283	91
average	7.73	14.97	28.97	0.05	0.34	89
standard dev.	0.71	1.36	2.63	0.05	0.67	10
2 σ	1.42	2.72	5.27	0.10	1.34	20

Table S3: Background compositions

4. Isotopic budget

Event	Positive weighted isotopic budget	Total weighted isotopic budget
6.1	0.40	-1.45
6.2	0.47	0.37
10	4.89	4.35
16.4	9.12	4.96
17	5.02	-0.48
22	3.06	3.06
30	2.79	1.71
31	3.41	3.25
46.1	4.30	4.07
49	5.28	0.28

Table S4: Isotopic budget on volcanic events completely analysed (no missing sample). The budget calculated here is the isotopic value integrated over time (% x year). Very frequently a large part of the negative signal is missing in the global budget.

5. Modeling sulfate isotopic composition

5.1. Principle

The model used to simulate the isotopic composition of stratospheric sulfate is encoded in python language. In the initial conditions, the SO₂ is not fractionated ($^{33}\delta = ^{34}\delta = ^{36}\delta = 0$), and is a limited reservoir. At each iteration, a given amount of SO₂ is oxidized through 3 different pathways, with different fractionation factors. Fractionation factors for photochemical processes are taken from Whitehill et al. (2015, 2012) and Endo et al. (submitted).

Fractionation factor α^{34} of OH oxidation pathway is obtained through the temperature dependent relation from Harris et al. (2012) ($0.0089 - 0.00004 \cdot T/^{\circ}\text{C}$), and a temperature of -40°C, representative of stratospheric conditions at 30km height. α^{36} and α^{33} are deduced through MD relationships ($\alpha^{33} = (\alpha^{34})^{0.515}$; $\alpha^{36} = (\alpha^{34})^{1.9}$).

<i>Fractionation factor</i>	<i>OH - oxid</i>	<i>Photolysis whitehill15 / Endo</i>	<i>Photoexcitation Whitehill15 / Whitehill12</i>
α^{34}	1.0105	1.08924 / 1.054	1.00733 / 1.0184
α^{33}	1.0054	1.05085 / 1.03481	1.02529 / 1.0248
α^{36}	1.02	1.15093 / 1.0866	1.06439 / 1.0454

Table S5: fractionation factors used in the study

5.2 Script of the routine:

Input data:

1. Temperature

$$T = -40^{\circ}\text{C}$$

2. Fractionation factors as follows:

- OH : *Harris et al., 2012*

$$\text{OH}_{34} = 1.0089 - 0.00004 * T$$

$$\text{OH}_{33} = \text{OH}_{34}^{0.515}$$

$$\text{OH}_{36} = \text{OH}_{34}^{1.9}$$

- Photolysis fractionation factors: *Whitehill et al. 2015, pO₂=10kPa*

$$\text{ph}_{34} = 1.08924$$

$$\text{ph}_{33} = 1.05085$$

$$\text{ph}_{36} = 1.15093$$

- Photoexcitation : *Whitehill et al. 2015*

$$\text{ex}_{34} = 1.00733$$

$$\text{ex}_{33} = 1.02529$$

$$\text{ex}_{36} = 1.06439$$

3. Initial state of SO₂ reservoir:

$$\delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})0} = 0$$

$$\delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})0} = 0.515 * \delta^{34}\text{S}$$

$$\delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})0} = 1.9 * \delta^{34}\text{S}$$

$$\Delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})0} = \delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})0} - 0.515 \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})0}$$

$$\Delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})0} = \delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})0} - 1.9 \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})0}$$

4. Initial quantity of SO₂ emitted: (*Amount without any quantitative signification*)

$$N_{\text{substrat}_0} = 10$$

5. Proportions of the different mechanism:

$$R_{\text{ph}}, R_{\text{ex}}, \text{ and } R_{\text{OH}}, \text{ with } (R_{\text{ph}} + R_{\text{ex}} + R_{\text{OH}}) = 1$$

Routine description:

At each iteration, the composition of the instantaneous product is calculated, as so:

1. Sulfate resulting from 3 different pathways:

- From OH:

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_{\text{OH}_i} &= \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{OH}_{34} - 1) \\ \delta^{33}\text{S}_{\text{OH}_i} &= \delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{OH}_{33} - 1) \\ \delta^{36}\text{S}_{\text{OH}_i} &= \delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{OH}_{36} - 1) \\ \Delta^{33}\text{S}_{\text{OH}_i} &= \delta^{33}\text{S}_{\text{OH}_i} - 0.515 \delta^{34}\text{S}_{\text{OH}_i} \\ \Delta^{36}\text{S}_{\text{OH}_i} &= \delta^{36}\text{S}_{\text{OH}_i} - 1.9 \delta^{34}\text{S}_{\text{OH}_i} \end{aligned}$$

- From photolysis

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_{\text{ph}_i} &= \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{ph}_{34} - 1) \\ \delta^{33}\text{S}_{\text{ph}_i} &= \delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{ph}_{33} - 1) \\ \delta^{36}\text{S}_{\text{ph}_i} &= \delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{ph}_{36} - 1) \\ \Delta^{33}\text{S}_{\text{ph}_i} &= \delta^{33}\text{S}_{\text{ph}_i} - 0.515 \delta^{34}\text{S}_{\text{ph}_i} \\ \Delta^{36}\text{S}_{\text{ph}_i} &= \delta^{36}\text{S}_{\text{ph}_i} - 1.9 \delta^{34}\text{S}_{\text{ph}_i} \end{aligned}$$

- From photoexcitation

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_{\text{ex}_i} &= \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{ex}_{34} - 1) \\ \delta^{33}\text{S}_{\text{ex}_i} &= \delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{ex}_{33} - 1) \\ \delta^{36}\text{S}_{\text{ex}_i} &= \delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})i} + (\text{ex}_{36} - 1) \\ \Delta^{33}\text{S}_{\text{ex}_i} &= \delta^{33}\text{S}_{\text{ex}_i} - 0.515 \delta^{34}\text{S}_{\text{ex}_i} \end{aligned}$$

$$\Delta^{36}\text{S}_{\text{ex}_i} = \delta^{36}\text{S}_{\text{ex}_i} - 1.9 \delta^{34}\text{S}_{\text{ex}_i}$$

2. Sulfate resulting from the mix of them, in the proportions defined by: R_ph, R_ex , and R_OH (input data)

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{mix}_i} = R_{\text{ph}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{ph}_i} + R_{\text{ex}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{ex}_i} + R_{\text{OH}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{OH}_i}$$

$$\delta^{33}\text{S}_{\text{mix}_i} = R_{\text{ph}} * \delta^{33}\text{S}_{\text{ph}_i} + R_{\text{ex}} * \delta^{33}\text{S}_{\text{ex}_i} + R_{\text{OH}} * \delta^{33}\text{S}_{\text{OH}_i}$$

$$\delta^{36}\text{S}_{\text{mix}_i} = R_{\text{ph}} * \delta^{36}\text{S}_{\text{ph}_i} + R_{\text{ex}} * \delta^{36}\text{S}_{\text{ex}_i} + R_{\text{OH}} * \delta^{36}\text{S}_{\text{OH}_i}$$

For excess of the mix, linear definitions are used:

$$\Delta^{33}\text{S}_{\text{mix}_i} = \delta^{33}\text{S}_{\text{mix}_i} - 0.515 * \delta^{34}\text{S}_{\text{mix}_i}$$

$$\Delta^{36}\text{S}_{\text{mix}_i} = \delta^{36}\text{S}_{\text{mix}_i} - 1.9 * \delta^{34}\text{S}_{\text{mix}_i}$$

3. Substrate (SO2) composition after at the end of the step:

- N_substrat_old was the quantity of substrate before this step of oxidation (N_{i-1})
- N_substrat_new (N_i) is the quantity left after the previous steps of oxidation

N_substrat_new = N_substrat_old – N_consumed (For example, in my test, I have a N_substrate of 10 at the very beginning, and chose a step=1 (N_consumed=1 at each loop), and therefore 10 steps in the simulation.

- Isotopic composition

$$\delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})_i} = (N_{\text{substrat_old}} * \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})_{i-1}} - N_{\text{consumed}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{mix}_i}) / N_{\text{substrat_new}}$$

$$\delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})_i} = (N_{\text{substrat_old}} * \delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})_{i-1}} - N_{\text{consumed}} * \delta^{33}\text{S}_{\text{mix}_i}) / N_{\text{substrat_new}}$$

$$\delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})_i} = (N_{\text{substrat_old}} * \delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})_{i-1}} - N_{\text{consumed}} * \delta^{36}\text{S}_{\text{mix}_i}) / N_{\text{substrat_new}}$$

$$\Delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})_i} = \delta^{33}\text{S}_{(\text{substrate})_i} - 0.515 \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})_i}$$

$$\Delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})_i} = \delta^{36}\text{S}_{(\text{substrate})_i} - 1.9 \delta^{34}\text{S}_{(\text{substrate})_i}$$

End of the script.

6. Data Set of the paper

Sample	mid depth (m)	estimated age	[SO ₄ ²⁻] (ppb)	Volc. fraction f _v	Corrected isotopic values				Uncertainty			
					δ ³³ S	δ ³⁴ S	δ ³⁶ S	Δ ³³ S	Δ ³⁶ S	σ (δ ³⁴ S)	σ (Δ ³³ S)	σ (Δ ³⁶ S)
Ev 06-01	12.65	1820	82	0.10	8.02	15.54	30.33	0.03	0.40	0.60	0.01	0.25
Ev 06-02	12.77	1818	109	0.33	4.41	8.93	18.09	-0.19	0.87	0.60	0.00	0.02
Ev 06-03	12.99	1815	172	0.57	3.91	7.45	14.53	0.05	0.02	1.69	0.06	0.69
Ev 06-04	13.01	1813	129	0.43	7.92	15.11	29.00	0.13	-0.33	2.79	0.10	1.20
Ev 06-05	13.13	1812	100	0.27	4.90	9.63	19.32	-0.06	0.74	0.60	0.04	0.55
Ev 06-06	13.25	1810	267	0.72	-10.72	-20.80	-40.49	-0.02	-1.26	0.99	0.03	0.38
Ev 06-07	13.37	1808	164	0.55	0.76	1.09	1.68	0.16	-0.64	1.83	0.06	0.75
Ev 06-08	13.49	1806	66	0.00	7.75	14.93	29.28	0.07	0.52	0.60	0.06	0.09
Ev 10-01	21.58	1626	63	0.00	4.15	8.53	16.76	-0.25	0.31	0.60	0.02	0.10
Ev 10-02	21.68	1623	196	0.64	2.66	4.42	6.91	0.36	-1.75	1.32	0.05	0.52
Ev 10-03	21.78	1620	193	0.64	8.69	14.62	25.18	1.16	-3.05	1.35	0.05	0.54
Ev 10-04	21.88	1618	93	0.24	8.36	15.99	30.81	0.14	0.02	0.60	0.02	0.10
Ev 10-05	21.98	1616	78	0.10	8.69	16.83	32.30	0.05	-0.10	0.60	0.01	0.12
Ev 13-01	29.81	1463	90	0.00	6.69	12.91	25.18	0.05	0.33	0.60	0.02	0.06
Ev 13-03	29.98	1460	291	0.68	-4.49	-7.38	-12.75	-0.72	1.08	1.16	0.04	0.45
Ev 13-04	30.04	1459	455	0.79	-4.08	-6.87	-12.35	-0.57	0.50	0.77	0.03	0.29
Ev 13-05	30.09	1458	460	0.80	0.46	0.82	1.31	0.02	-0.45	0.76	0.03	0.28
Ev 13-06	30.13	1457	239	0.61	4.89	8.08	15.06	0.71	-0.65	1.49	0.05	0.60
Ev 13-07	30.21	1455	99	0.05	4.01	7.70	14.91	0.03	0.04	0.60	0.02	0.19
Ev 13-08	30.31	1453	98	0.04	7.87	15.18	29.89	0.06	0.66	0.60	0.01	0.00
Ev 15-01	34.66	1349	85	0.05	8.55	16.66	32.50	-0.01	0.42	0.60	0.01	0.13
Ev 15-02	34.76	1346	84	0.04	7.72	15.17	29.98	-0.08	0.77	0.60	0.02	0.27
Ev 15-03	34.86	1344	211	0.62	3.75	6.55	11.26	0.35	-1.47	1.44	0.05	0.58
Ev 15-04	34.96	1342	171	0.53	9.75	15.96	27.89	1.53	-2.98	1.97	0.07	0.81
Ev 15-06	35.16	1337	77	0.00	8.44	16.48	32.28	-0.02	0.55	0.60	0.01	0.12
Ev 16-01	38.73	1252	79	0.00	8.51	16.52	32.46	0.02	0.65	0.60	0.03	0.26
Ev 16-02	38.63	1255	105	0.23	9.70	18.05	34.44	0.43	-0.33	0.60	0.02	0.19
Ev 16-03	38.55	1256	308	0.74	14.40	23.77	42.93	2.20	-2.93	0.94	0.03	0.36
Ev 16-04	38.50	1258	794	0.90	9.93	16.46	29.95	1.47	-1.76	0.53	0.02	0.19
Ev 16-05	38.45	1259	1021	0.92	-0.02	0.02	0.99	-0.04	0.77	0.49	0.02	0.17
Ev 16-06	38.41	1261	500	0.84	-5.79	-9.75	-17.12	-0.79	1.19	0.66	0.02	0.24
Ev 16-07	38.33	1263	121	0.33	3.66	7.84	16.00	-0.38	0.87	0.60	0.02	0.09
Ev 16-08	38.23	1266	101	0.20	7.13	13.88	27.42	-0.01	0.68	0.60	0.03	0.18
Ev 16-09	38.13	1268	144	0.44	3.53	6.71	13.24	0.04	0.07	2.73	0.10	1.17
Ev 16-10	38.03	1271	148	0.45	4.18	8.30	16.40	0.04	-0.08	2.57	0.09	1.09
Ev 16-11	37.93	1273	82	0.02	8.17	15.66	29.84	0.13	-0.30	0.60	0.03	0.15
Ev 16-13	37.75	1276	461	0.82	3.16	5.43	10.91	0.35	0.37	0.69	0.02	0.25
Ev 16-14	37.70	1277	257	0.69	1.58	3.32	6.91	-0.15	0.38	1.13	0.04	0.44
Ev 16-15	37.63	1279	105	0.23	7.00	13.82	26.68	-0.11	0.07	0.60	0.01	0.25
Ev 16-17	37.43	1283	114	0.29	8.46	15.88	30.14	0.30	-0.43	0.60	0.03	0.08
Ev 16-19	37.23	1287	199	0.59	1.21	2.80	4.12	-0.26	-1.45	1.56	0.05	0.63
Ev 16-20	37.13	1290	122	0.34	5.69	10.96	21.42	0.05	0.30	0.60	0.04	0.18
Ev 16-21	37.03	1292	99	0.18	5.79	11.63	23.69	-0.19	1.28	0.60	0.01	0.08
Ev 17-01	39.79	1224	67	0.00	7.81	15.17	24.33	0.00	0.16	0.60	0.00	0.21
Ev 17-02	39.67	1227	132	0.42	11.17	18.65	36.83	1.57	0.67	2.91	0.10	1.25
Ev 17-03	39.55	1230	232	0.67	-2.28	-3.39	-3.69	-0.56	2.56	1.20	0.04	0.47
Ev 17-04	39.43	1233	121	0.37	4.38	9.26	18.85	-0.40	0.99	0.60	0.01	0.26
Ev 17-05	39.31	1237	114	0.33	5.56	10.72	21.18	0.05	0.53	0.60	0.03	0.29
Ev 17-06	39.19	1240	85	0.10	7.85	15.13	29.28	0.08	0.15	0.60	0.01	0.21
Ev 22-01	50.10	952	90	0.00	7.56	14.61	29.16	0.04	1.02	0.60	0.01	0.16
Ev 22-02	50.18	949	143	0.37	6.89	13.08	25.12	0.16	-0.05	0.60	0.02	0.03
Ev 22-03	50.26	947	198	0.54	6.62	11.70	20.69	0.58	-2.00	1.89	0.07	0.77
Ev 22-04	50.34	945	159	0.43	4.10	7.14	11.83	0.39	-2.18	2.81	0.10	1.20
Ev 22-05	50.42	943	91	0.01	7.56	14.44	28.35	0.14	0.54	0.60	0.09	0.41
Ev 30-01	64.26	578	99	0.00	7.30	14.11	27.50	0.04	0.33	0.60	0.03	0.46
Ev 30-02	64.34	576	150	0.33	4.32	8.62	17.16	-0.12	0.53	0.60	0.01	0.03
Ev 30-03	64.40	574	324	0.69	0.67	0.95	1.53	0.15	-0.50	1.12	0.04	0.44
Ev 30-04	64.44	573	319	0.68	3.83	6.08	10.11	0.68	-1.71	1.14	0.04	0.45
Ev 30-05	64.50	571	207	0.51	4.23	6.93	13.05	0.64	-0.49	2.11	0.07	0.88
Ev 30-06	64.58	569	109	0.07	10.63	20.37	39.94	0.18	0.69	0.60	0.00	0.00
Ev 31-01	65.56	543	103	0.00	7.50	14.42	28.18	0.08	0.42	0.60	0.02	0.02
Ev 31-02	65.64	541	159	0.35	4.33	8.55	16.92	-0.08	0.43	0.60	0.01	0.14
Ev 31-03	65.72	539	264	0.61	-0.39	-0.89	-1.96	0.04	-0.47	1.48	0.05	0.59
Ev 31-04	65.80	537	164	0.37	6.73	12.33	23.10	0.38	-0.63	0.60	0.02	0.09
Ev 31-05	65.88	535	125	0.18	5.98	11.38	21.77	0.12	-0.15	0.60	0.02	0.08
Ev 31-06	65.96	533	103	0.00	8.19	15.89	30.78	0.02	0.19	0.60	0.01	0.19
Ev 46-01	90.39	-112	95	0.11	7.62	14.90	29.37	-0.04	0.67	0.60	0.03	0.21
Ev 46-02	90.47	-115	181	0.54	1.72	3.54	6.91	-0.13	-0.11	1.92	0.07	0.79
Ev 46-03	90.54	-117	253	0.67	4.10	7.30	13.30	0.32	-0.87	1.20	0.04	0.47
Ev 46-04	90.59	-118	224	0.63	5.34	9.16	16.27	0.61	-1.48	1.40	0.05	0.56
Ev 46-05	90.66	-119	152	0.45	6.27	11.44	20.19	0.36	-2.05	2.64	0.09	1.13
Ev 46-06	90.75	-122	120	0.30	6.92	13.45	26.14	0.00	0.25	0.60	0.02	0.11
Ev 46-07	90.84	-124	101	0.17	7.44	14.13	26.91	0.18	-0.28	0.60	0.03	0.21
Ev 46-08	90.92	-127	84	0.00	8.51	16.26	31.21	0.16	-0.09	0.60	0.02	0.12
Ev 46-09	91.02	-129	105	0.20	7.73	15.06	29.41	-0.01	0.42	0.60	0.01	0.12
Ev 46-10	91.11	-131	127	0.34	6.69	12.85	24.75	0.08	0.02	0.60	0.01	0.16
Ev 46-11	91.19	-134	127	0.34	7.19	13.93	27.09	0.03	0.27	0.60	0.03	0.11
Ev 46-12	91.28	-136	126	0.33	7.07	13.75	26.83	0.00	0.35	0.60	0.02	0.14
Ev 46-13	91.38	-138	73	0.00	8.24	15.92	30.89	0.05	0.24	0.60	0.01	0.22
Ev 46-15	91.56	-143	77	0.00	8.97	17.45	33.48	0.01	-0.13	0.60	0.01	0.07
Ev 46-16	91.64	-146	118	0.29	5.77	11.65	22.99	-0.22	0.54	0.60	0.02	0.21
Ev 46-17	91.73	-148	166	0.50	6.55	12.13	23.88	0.29	0.33	2.22	0.08	0.93
Ev 46-18	91.83	-150	127	0.34	6.42	12.09	23.15	0.20	-0.12	0.60	0.01	0.07
Ev 46-19	91.91	-153	96	0.13	2.47	4.57	8.82	0.10	-0.06	0.60	0.04	0.17
Ev 49-01	97.08	-289	128	0.30	3.95	8.07	16.49	-0.21	0.91	0.60	0.02	0.17
Ev 49-02	97.15	-291	323	0.72	-3.69	-5.98	-9.54	-0.64	1.64	1.00	0.03	0.38
Ev 49-03	97.19	-292	351	0.74	6.82	11.40	20.94	0.95	-1.06	0.92	0.03	0.35
Ev 49-04	97.25	-294	195	0.54	7.91	13.88	24.95	0.76	-1.90	1.92	0.07	0.79
Ev 49-05	97.34	-296	145	0.38	8.69	16.41	30.69	0.25	-0.90	0.60	0.01	0.08
Ev 49-06	97.44	-299	115	0.22	7.30	13.99	26.98	0.10	0.04	0.60	0.02	0.13
Ev 49-07	97.53	-301	90	0.00	8.32	15.93	30.53	0.13	-0.15	0.60	0.03	0.10
Ev 50-01	98.20	-319	103	0.11	8.72	16.95	32.57	0.01	-0.06	0.60	0.01	0.22
Ev 50-02	98.30	-321	137	0.33	8.45	16.45	31.71	0.00	0.03	0.60	0.02	0.08
Ev 50-03	98.39	-324	163	0.44	6.10	12.05	22.84	-0.11	-0.58	2.72	0.10	1.16
Ev 50-05	98.56	-328	129	0.29	6.67	13.01	25.14	-0.02	0.09	0.60	0.02	0.19
Ev 50-06	98.66	-331	104	0.12	6.78	13.20	25.39	-0.01	-0.03	0		

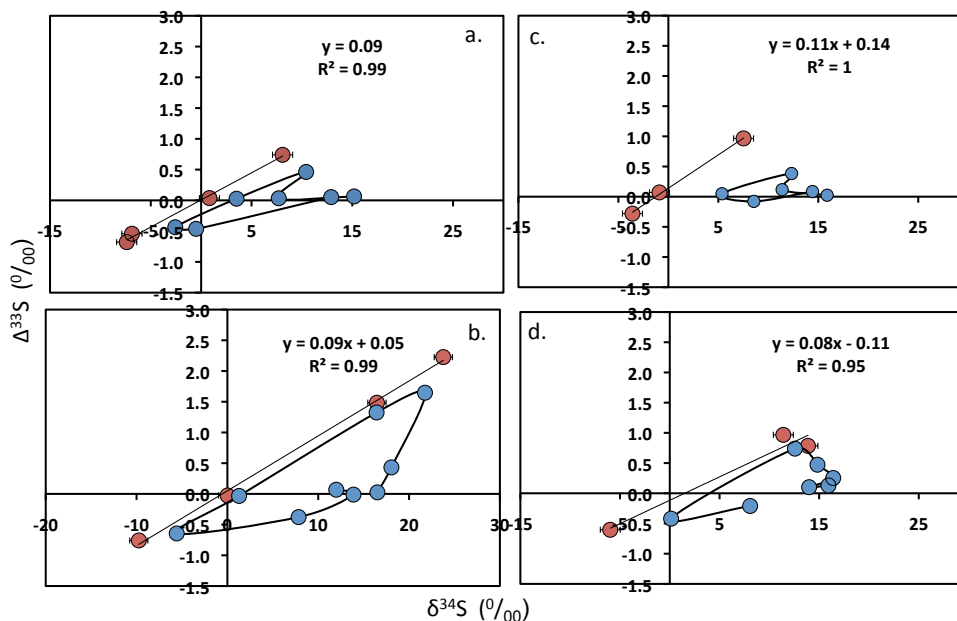


Figure S1 - Cross plot of $\Delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ for 4 different volcanic events: a. Kuwae 1459 - b: 1259 - c: Event 31: 540 - d.: Event 49: 426 BC. Blue dots are data uncorrected from background. Red dots are points mostly volcanic (more than 60%), after correction from the background contribution. Invisible uncertainties are included in the size of the point.

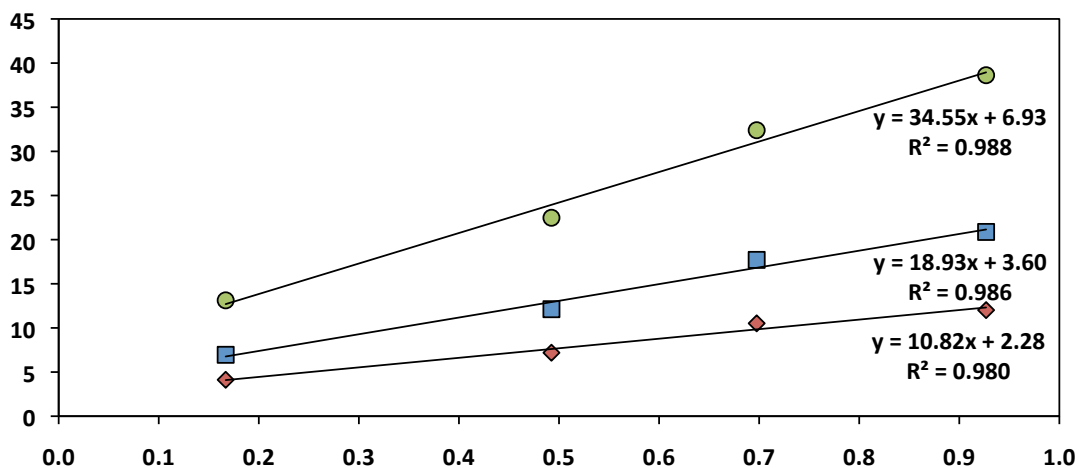


Figure S2 - Change in sulfate isotopic composition during SO_4^{2-} stratospheric formation. $\delta^x\text{S}$ is the isotopic composition in the accumulated product (i.e: deposited sulfate). Red diamonds are $\delta^{33}\text{S}$ values, blue squares are $\delta^{34}\text{S}$, and green dots are $\delta^{36}\text{S}$. F represents the fraction of reacted substrate (more precisely, $F = -f \cdot \ln(f) / (1-f)$, f being the fraction of un-reacted SO_2). The fraction of unreacted SO_2 is calculated considering that the deposited sulfate is representative of the sulfate formed in the stratosphere (no loss of mass during transportation), which is not true for every event. Slopes represent the fractionation ϵ . The event considered in this example is the Samalas (1259).

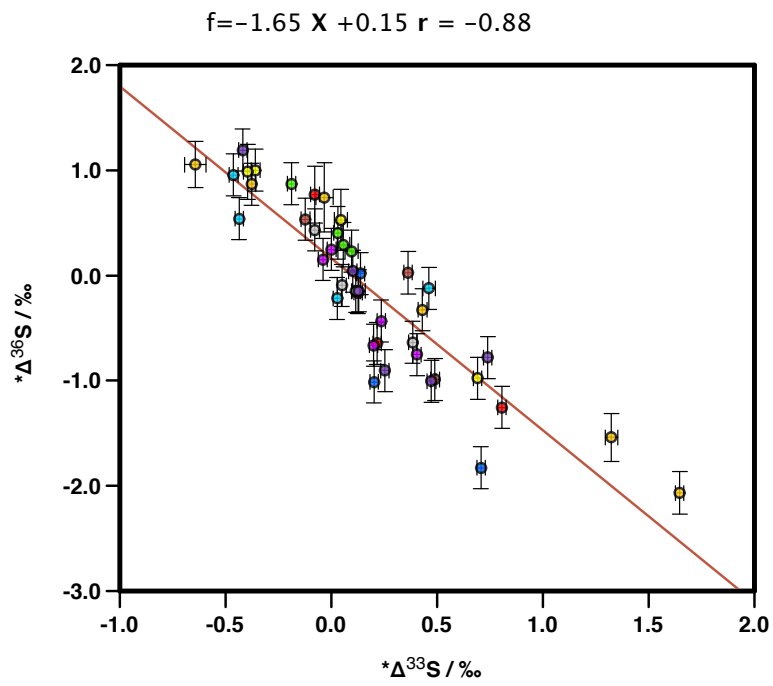


Figure S3 - Cross plot of $\Delta^{36}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$. Plotted data points are not background corrected values; the slope is not affected by background mixing, and this allows for plotting more data with reduced uncertainties.

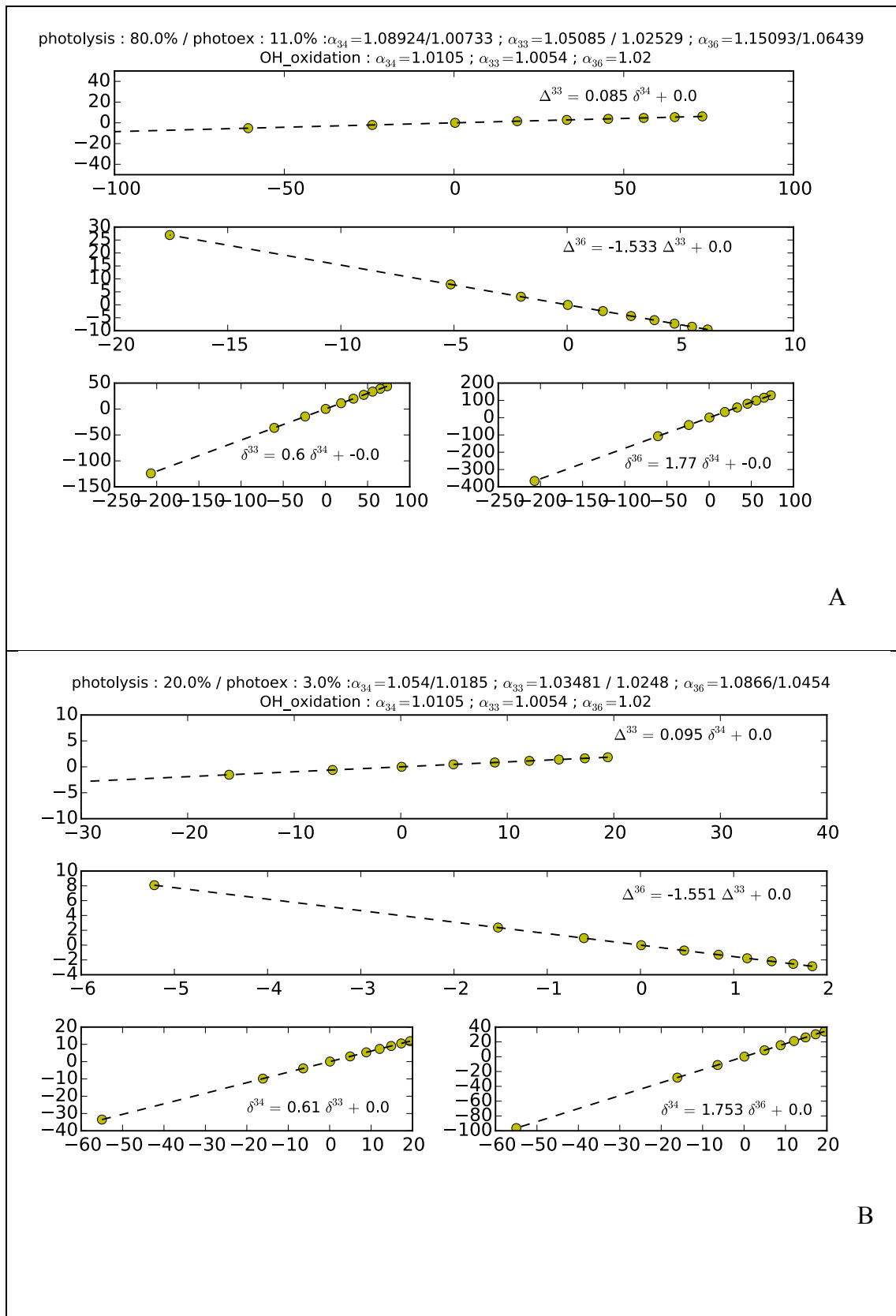


Figure S4 - Set of trends obtained for two different sets of fractionation factors, all using (Harris et al., 2012) fractionation factors for OH-oxidation. A) is relying on (Whitehill et al., 2015) for photolysis and photoexcitation. B) is relying on (Endo et al., n.d.; Whitehill and Ono, 2012) for photolysis and photoexcitation respectively.

Annexe B: Supplementary Online Materials (SOM-2)

Volcanic fraction	$1\sigma - \delta^{34}\text{S}$	$1\sigma - \Delta^{33}\text{S}$	$1\sigma - \Delta^{36}\text{S}$
0.9	0.68	0.02	0.24
0.8	0.82	0.03	0.30
0.7	1.03	0.04	0.41
0.6	1.34	0.05	0.55
0.5	1.80	0.06	0.78
0.4	2.53	0.09	1.13
0.3	3.75	0.13	1.69
0.2	6.21	0.23	2.87
0.1	13.70	0.52	6.49

Table S1: Uncertainties arising when isotopic values are corrected from the background contribution, obtained through Monte Carlo error propagation method.

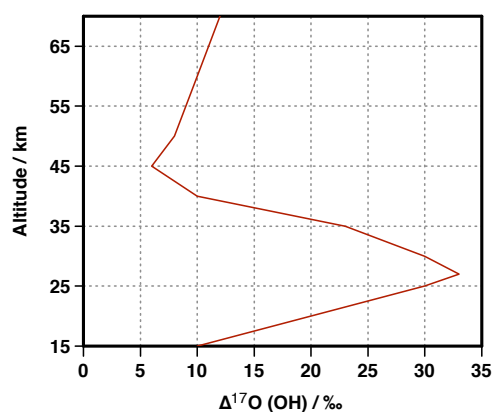


Figure S1 – Schematic representation of the evolution of $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$ with altitude in the stratosphere, adapted from (Zahn et al., 2006). OH excess is maximum around 30 km of altitude (a similar trend would be followed by H_2O , Zahn et al. fig. 10). It then decreases by half above 40 km. In that sense, the ^{17}O -excess of sulfate could reflect the altitude of formation of the aerosols in the stratosphere.

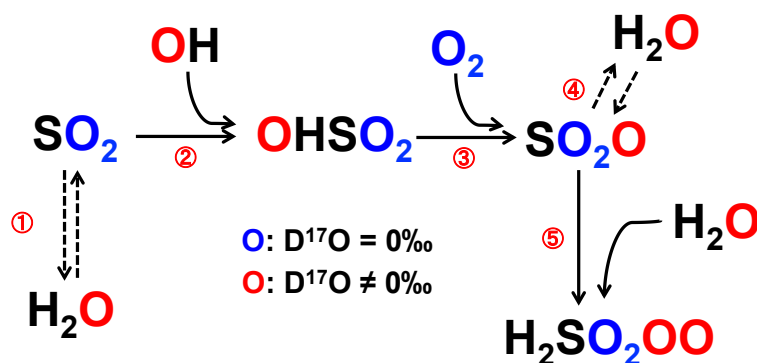


Figure S2 – Mechanisms involved in SO_2 oxidation through reaction with OH radicals in the stratosphere. Step 2, 4 and 5 can transfer a ^{17}O -excess to the end product sulfate molecule. Note that ^{17}O -excess has different value in OH and H_2O . Source: S. Hattori.