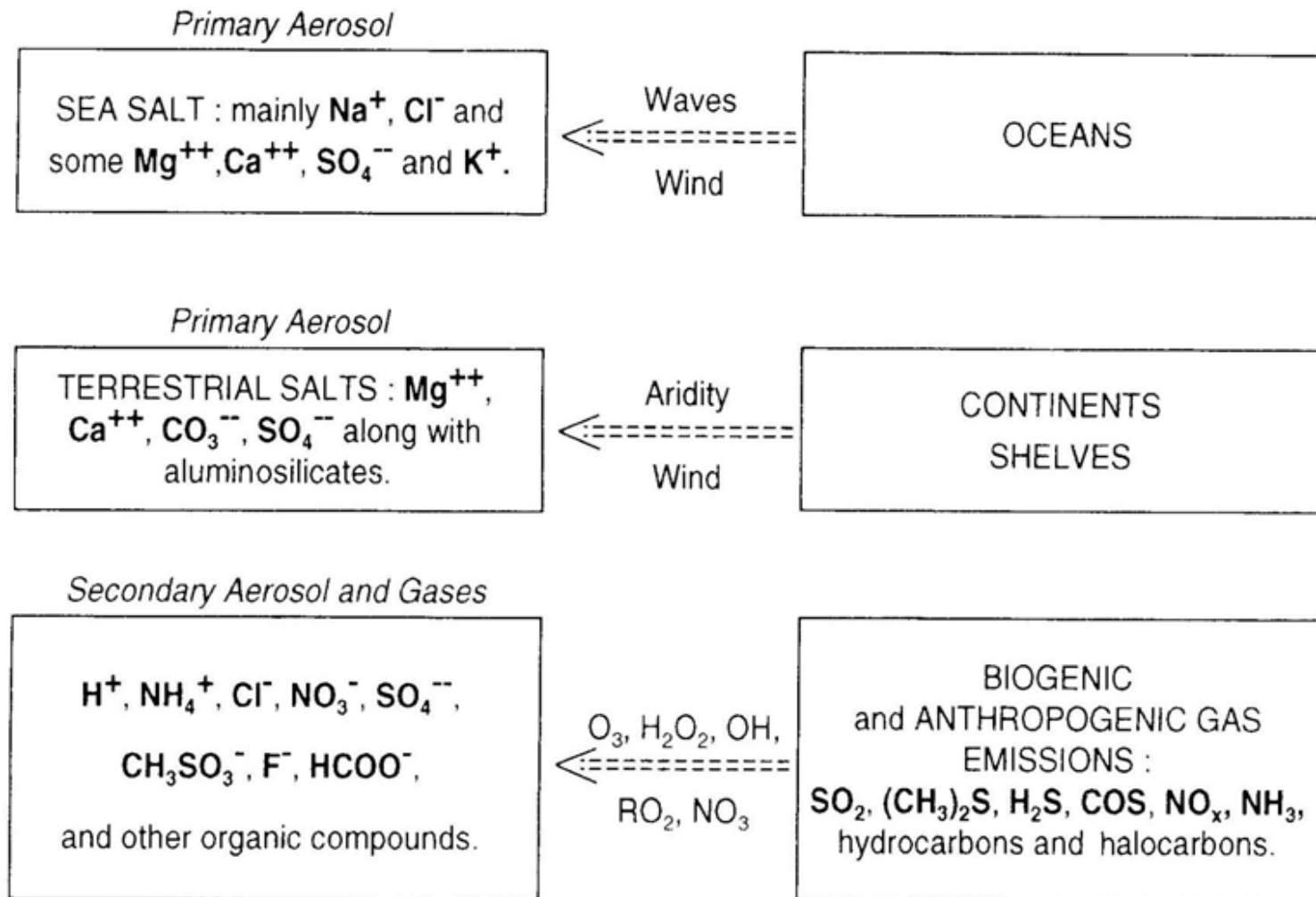


Relation entre la composition de  
l'atmosphère et la composition de la neige



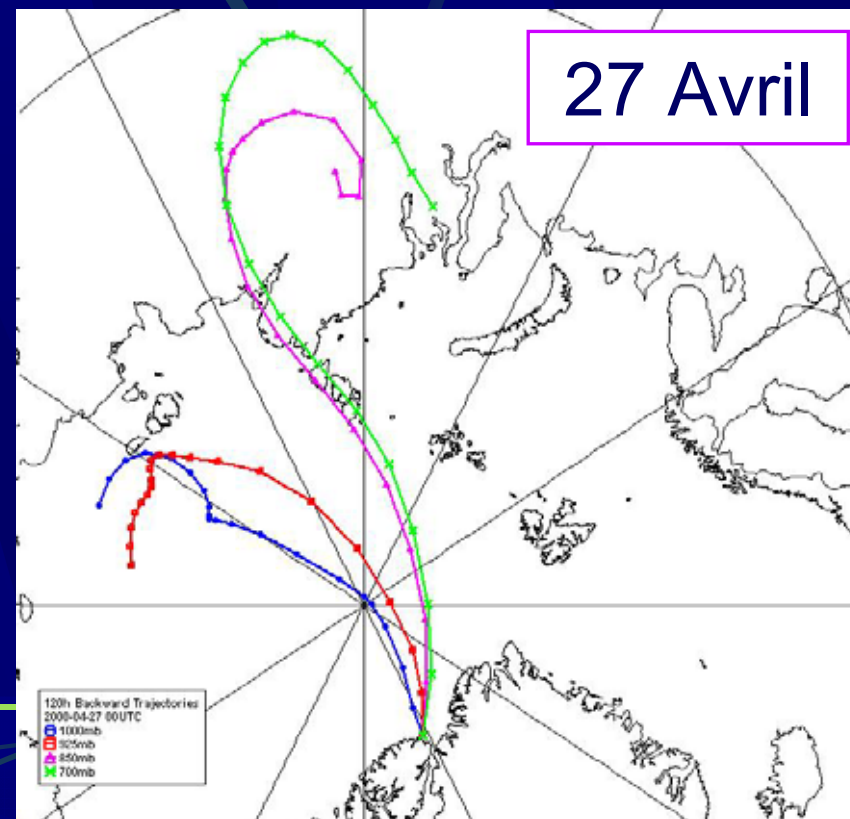
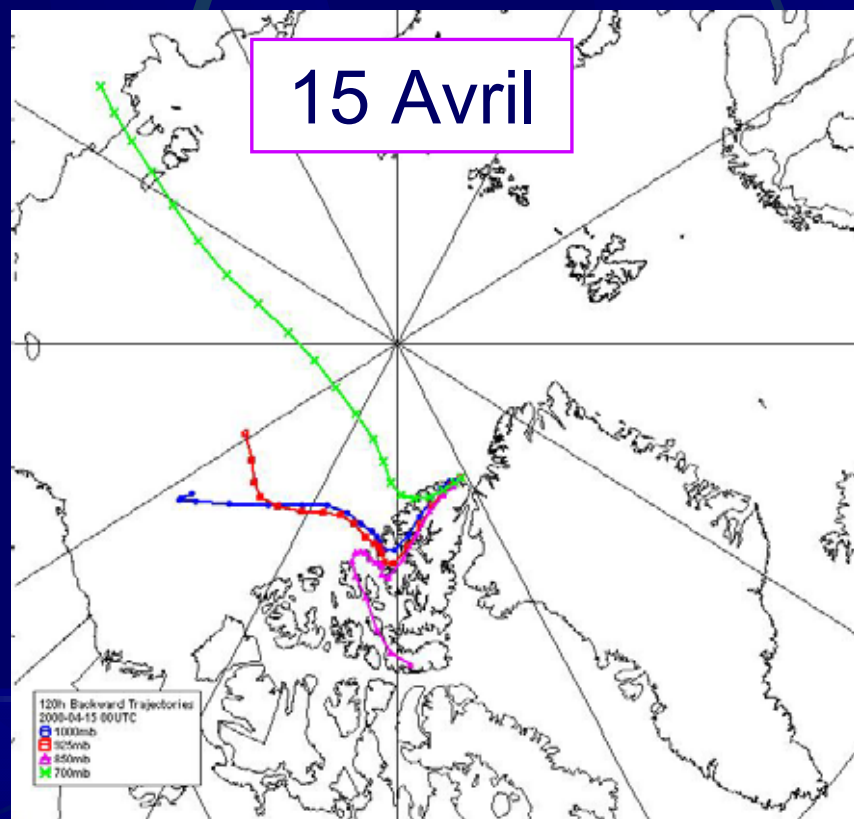
Neige et glace polaires

Sources

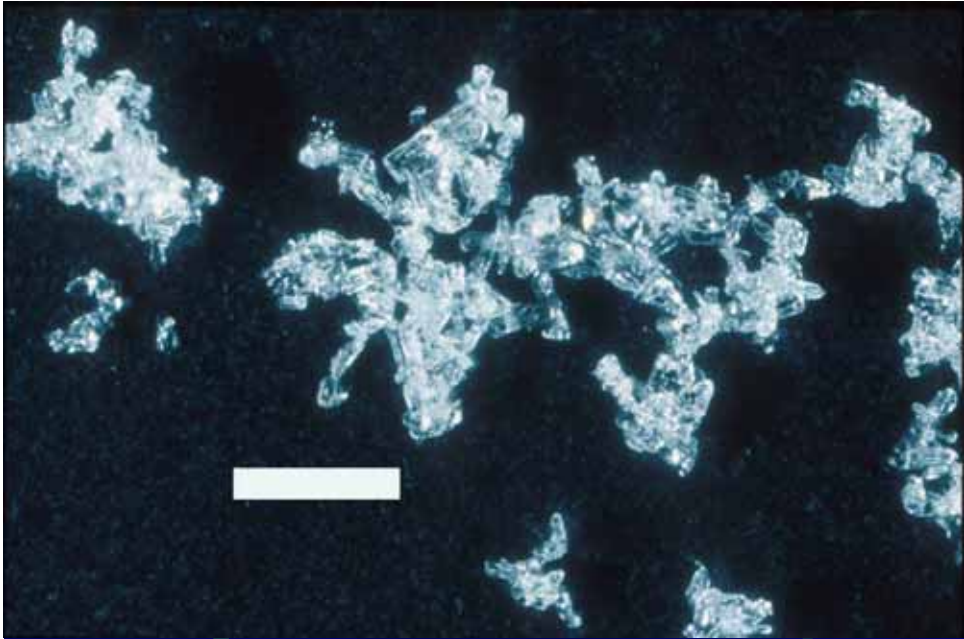
Aerosol : particule liquide ou solide en suspension dans l'air air. Taille : 0,01 to 10  $\mu\text{m}$ .

## Exemples de la composition ionique de la neige fraiche: aérosols

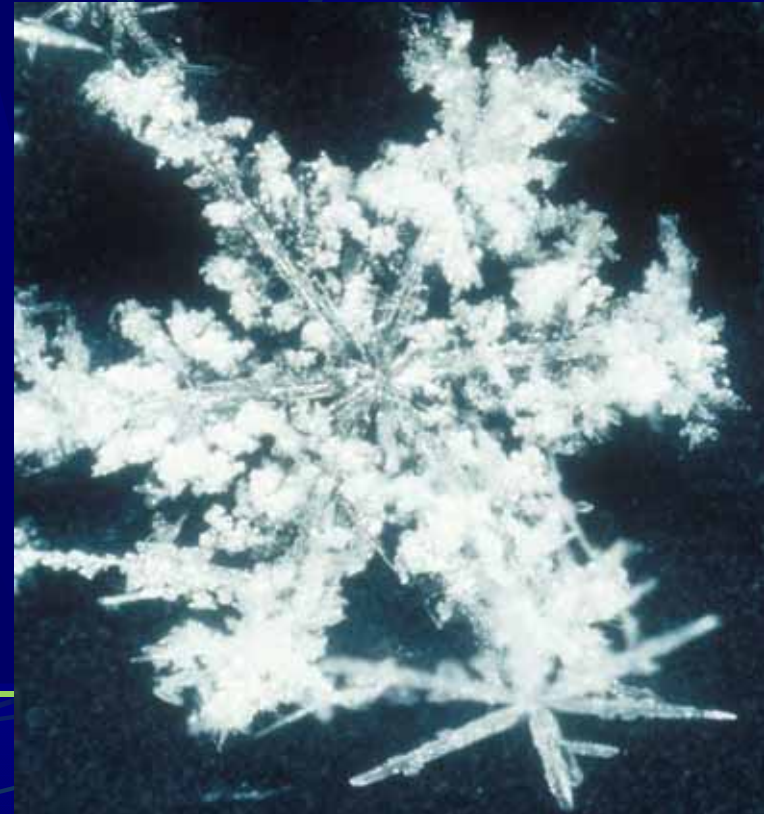
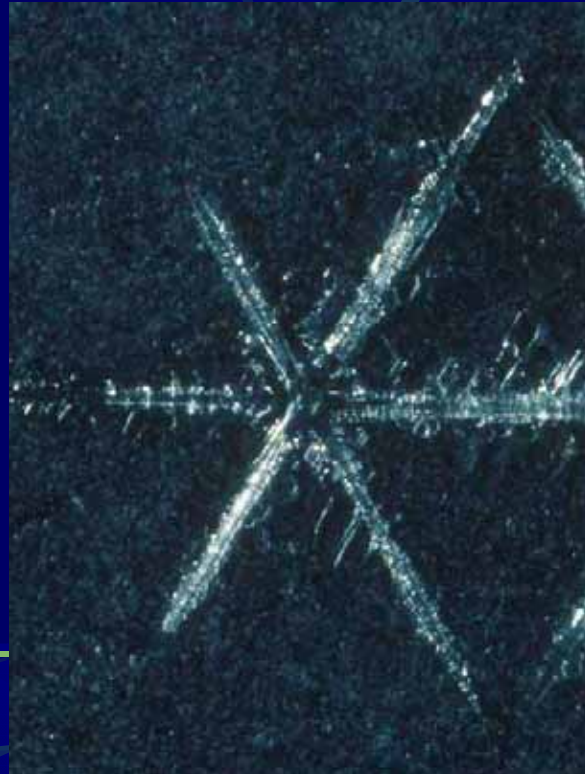
	$\mu\text{M}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{--}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$
<b>Alert, 15 Avril '00</b>		6,2	10,6	3,0	2,6	0,8	0,1	1,2	2,6
<b>Alert, 27 Avril '00</b>		72,6	7,3	9,0	45,9	3,4	1,6	8,9	7,5



Neige du 15 avril



Neige du 27 avril



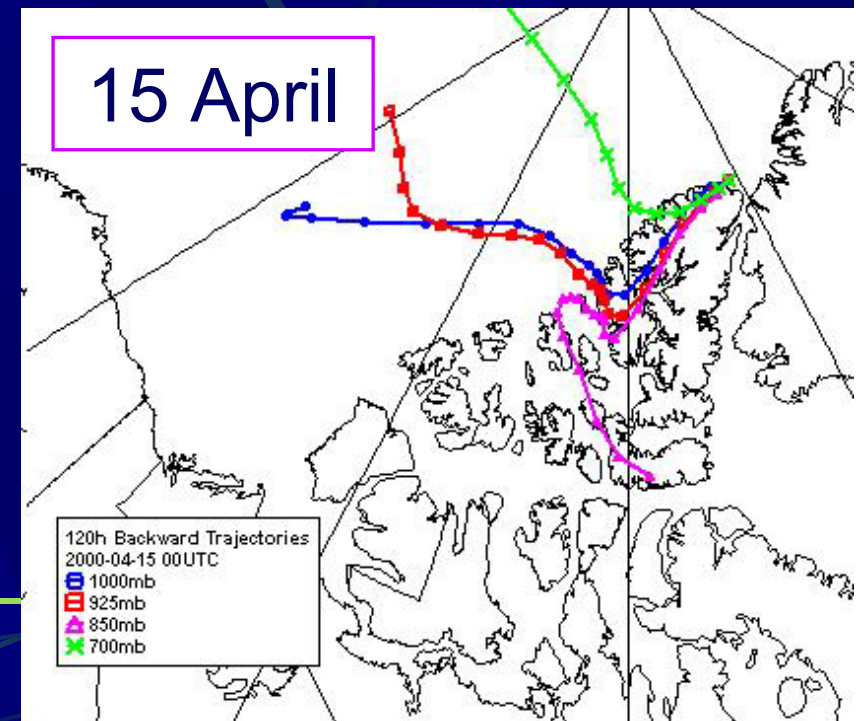
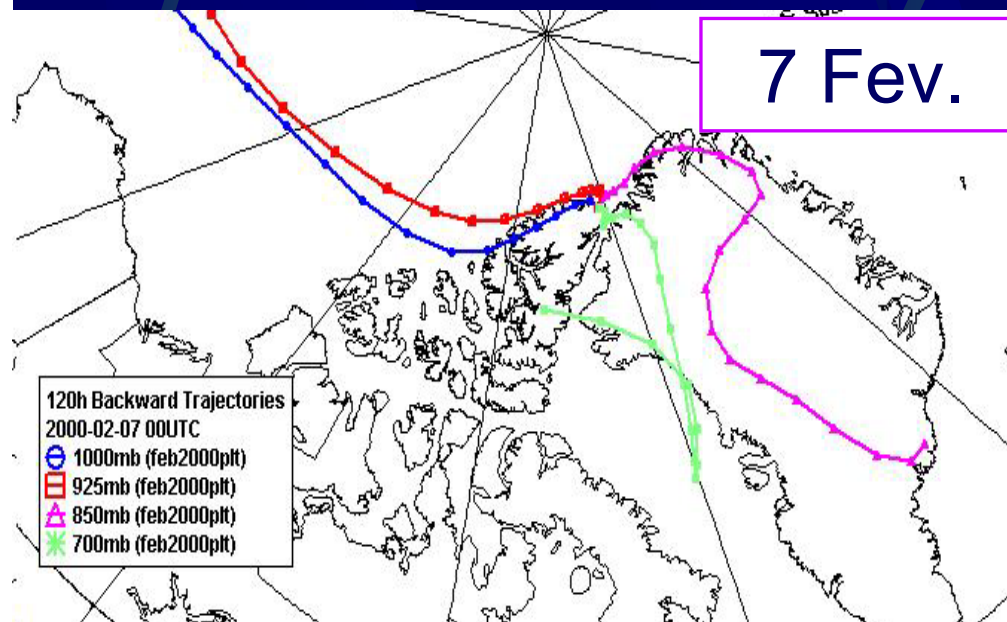


## La composition de la neige nous informe sur:

- La composition de la masse d'air mass où elle s'est formée.
- Le mecanisme de formation des cristaux de neige, qui affecte leur capacité à incorporer les particules (=aérosols).

## Exemples de la composition ionique de la neige fraiche: aerosols

$\mu\text{M}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{--}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$
<b>Alert, 7 Fev. '00</b>	19.5	2.1	3.7	11.5	1.2	0.8	<b>3.8</b>	<b>5.3</b>
<b>Alert, 15 Avril '00</b>	6.2	10.6	3.0	2.6	0.8	0.1	<b>1.2</b>	<b>2.6</b>





Fevrier

An aerial photograph showing a long, narrow fishing net laid out in a straight line across the ocean's surface. The net is supported by several vertical poles. The water is dark, and the sky is a mix of orange and grey, indicating a sunset or sunrise. The net extends from the foreground towards the horizon.



Avril

An aerial photograph showing a long, narrow fishing net laid out in a straight line across the ocean's surface. The net is supported by several vertical poles. The water is dark, and the sky is a mix of orange and grey, indicating a sunset or sunrise. The net extends from the foreground towards the horizon.

## La composition de la neige nous informe sur:

- L'état des régions sources potentielles.

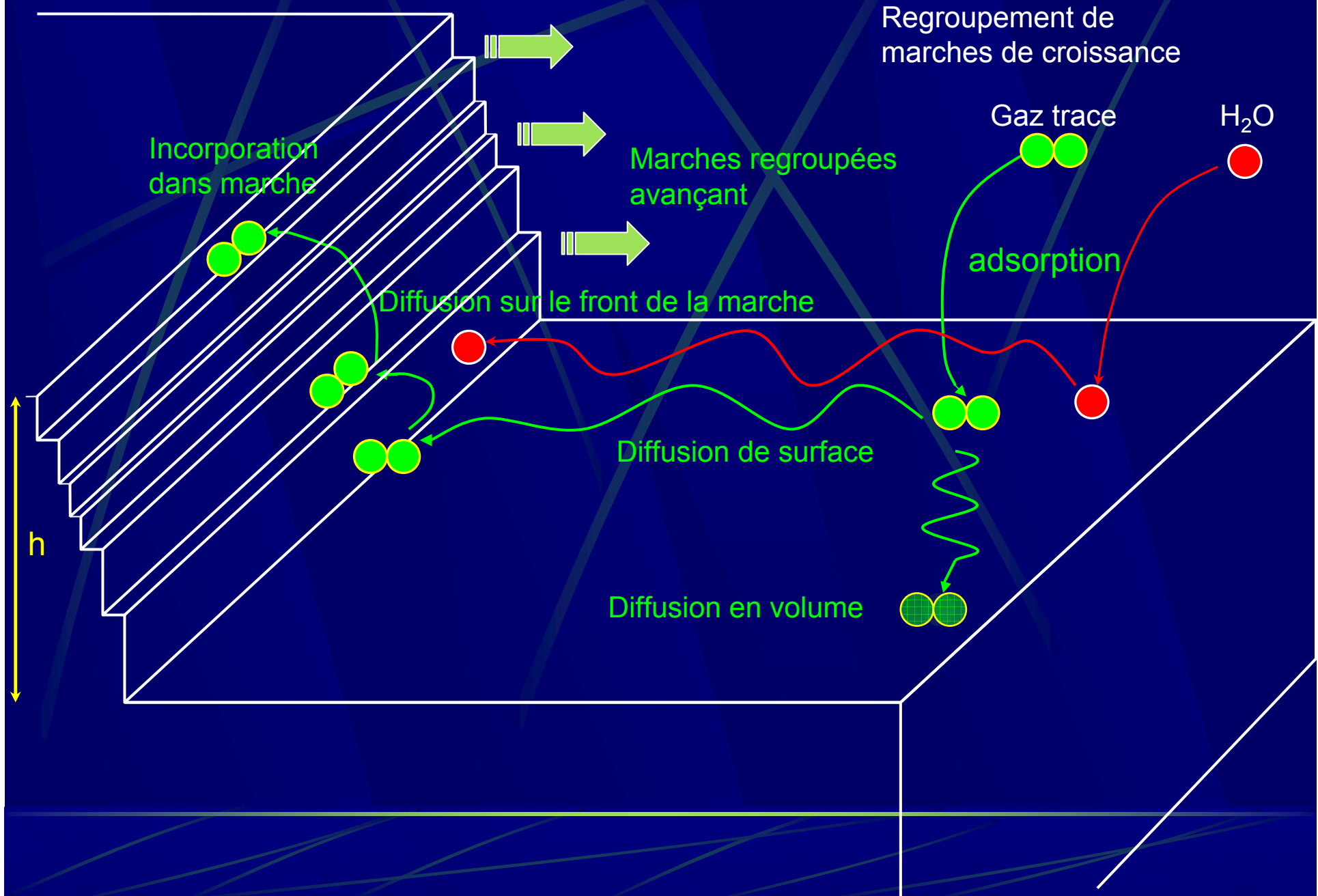
## Difficultés :

- La charge d' aérosols de la neige dépend de l'état de la source (couverte vs. exposée), sur la vitesse du vent, la direction du vent, etc...

⇒ L' interprétation des variations de composition de la neige en espèces sous forme d'aérosol sera difficile.



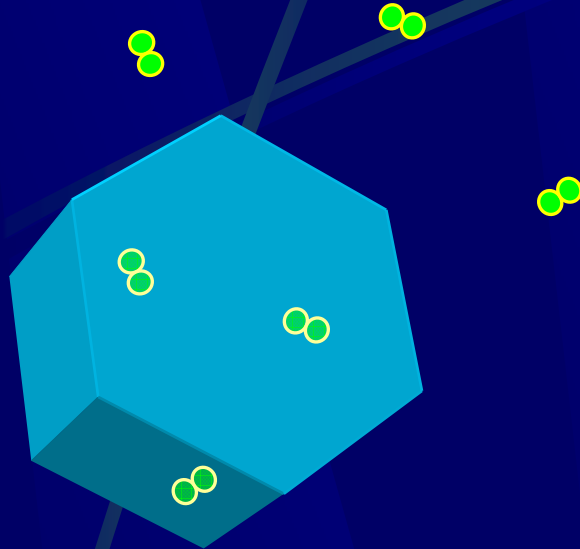
# La composition de la neige : espèces dissoutes



Si la croissance est rapide, la concentration en gaz dissous sera déterminée par des processus cinétiques

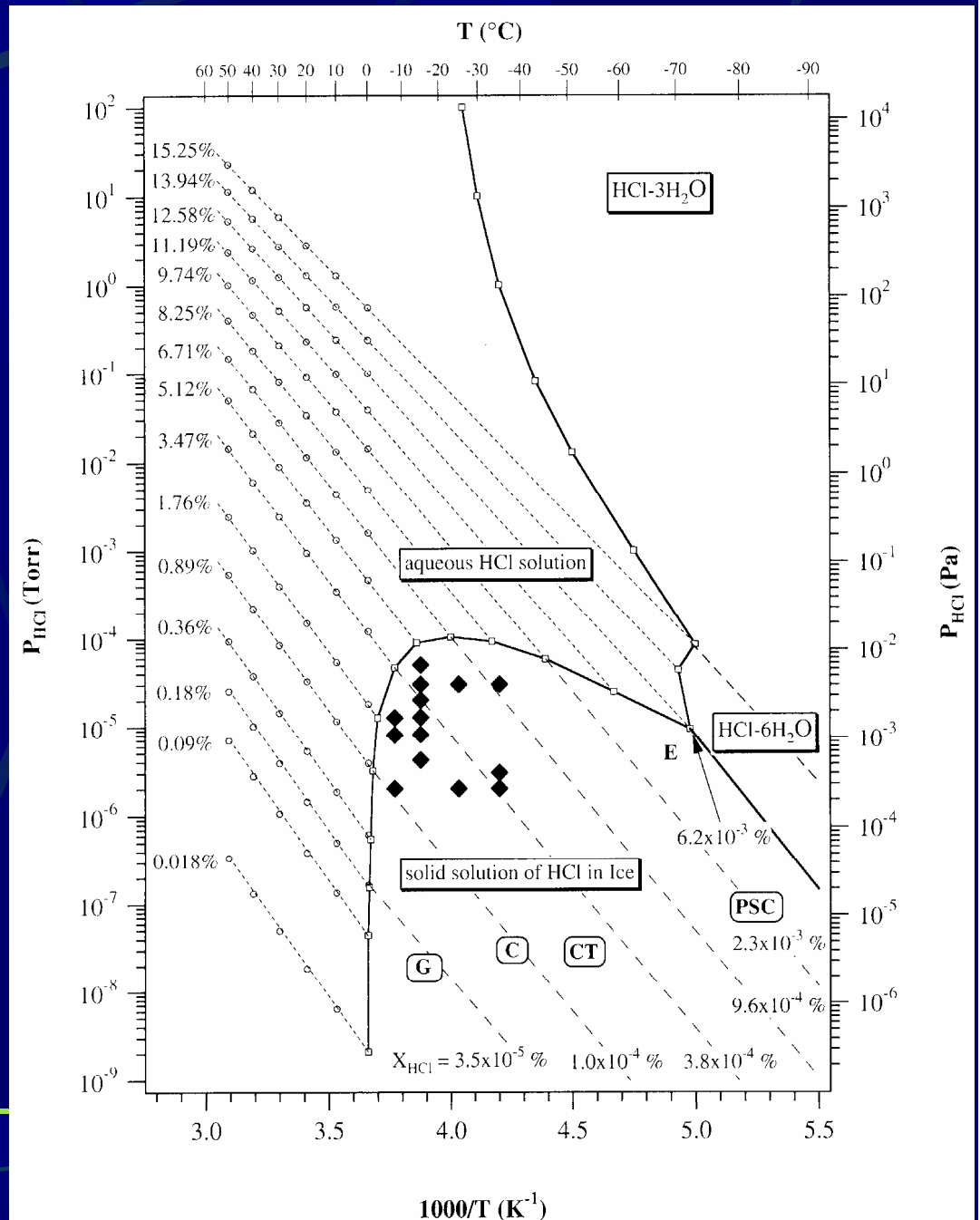
$$X_{gas} = \frac{P_{gas} \alpha_{gas}}{P_{H2O} \alpha_{H2O}} \sqrt{\frac{M_{H2O}}{M_{gas}}}$$

Si la croissance est lente, la concentration en gaz dissous sera déterminée par l'équilibre thermodynamique



Solubilité =  $f(P_{\text{gas}}, T)$

$$X_{\text{HCl}} = 6.13 \cdot 10^{-10} e^{\left(\frac{2806.5}{T}\right)} (P_{\text{HCl}})^{1/2.73}$$



## Cinétique

## Equilibre

$$X_{HCl} = \frac{P_{HCl} \alpha_{HCl}}{P_{H_2O} \alpha_{H_2O}} \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_{HCl}}}$$

$$X_{HCl} = 6.131^{-10} e^{(2806.5/T)} (P_{HCl})^{1/2.73}$$

$$T = -5^\circ\text{C}$$

$$P_{HCl} = 10^{-4} \text{ Pa}$$

$$X_{HCl} = 7.0 \times 10^{-10}$$

$$X_{HCl} = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$T = -35^\circ\text{C}$$

$$P_{HCl} = 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$$

$$X_{HCl} = 6.2 \times 10^{-6}$$

$$X_{HCl} = 5.0 \times 10^{-6}$$

$$T = -60^\circ\text{C}$$

$$P_{HCl} = 10^{-3} \text{ Pa}$$

$$X_{HCl} = 2.6 \times 10^{-4}$$

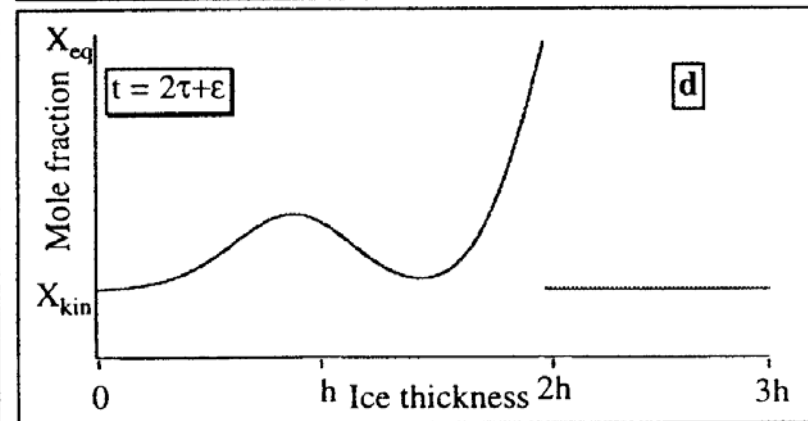
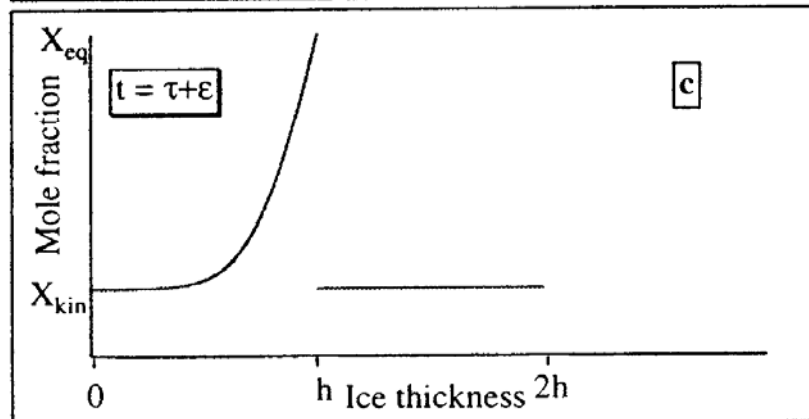
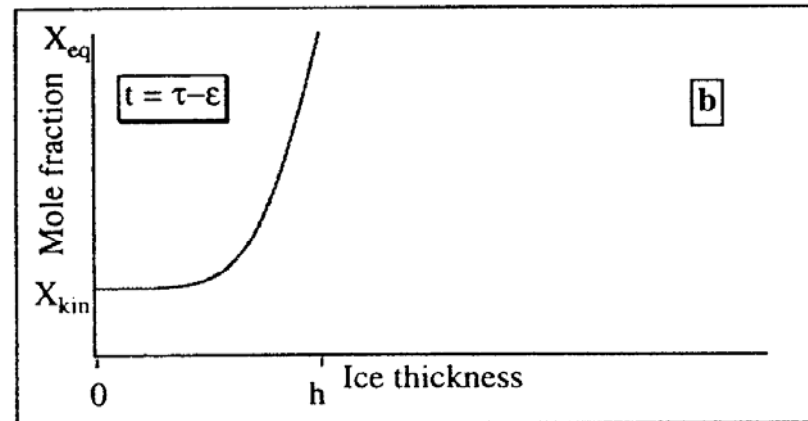
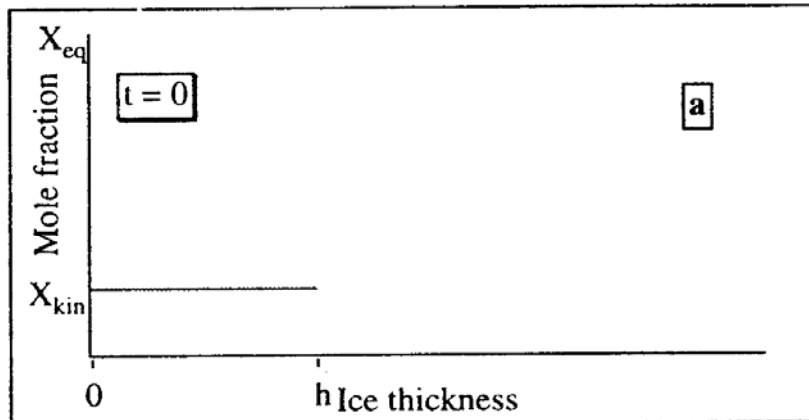
$$X_{HCl} = 2.6 \times 10^{-5}$$

T	$P_{\text{gas}}$	$X_{\text{kin}}/X_{\text{equilibrium}}$
-5°C	$P_{\text{HCl}}=10^{-6} \text{ Pa}$	0.005
-35°C	$P_{\text{HCl}}=5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$	1.2
-60°C	$P_{\text{HCl}}=10^{-3} \text{ Pa}$	10
-5°C	$P_{\text{HNO}_3}=10^{-7} \text{ Pa}$	0.07
-35°C	$P_{\text{HNO}_3}=10^{-5} \text{ Pa}$	3.2
-60°C	$P_{\text{HNO}_3}=5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$	106

L'écart à l'équilibre peut être énorme !!!!



# Comment la vitesse de croissance et la diffusion des gaz dissous déterminent la composition



Croissance lente, vitesse de diffusion des gaz dans la glace rapide  $\Rightarrow$  Equilibre

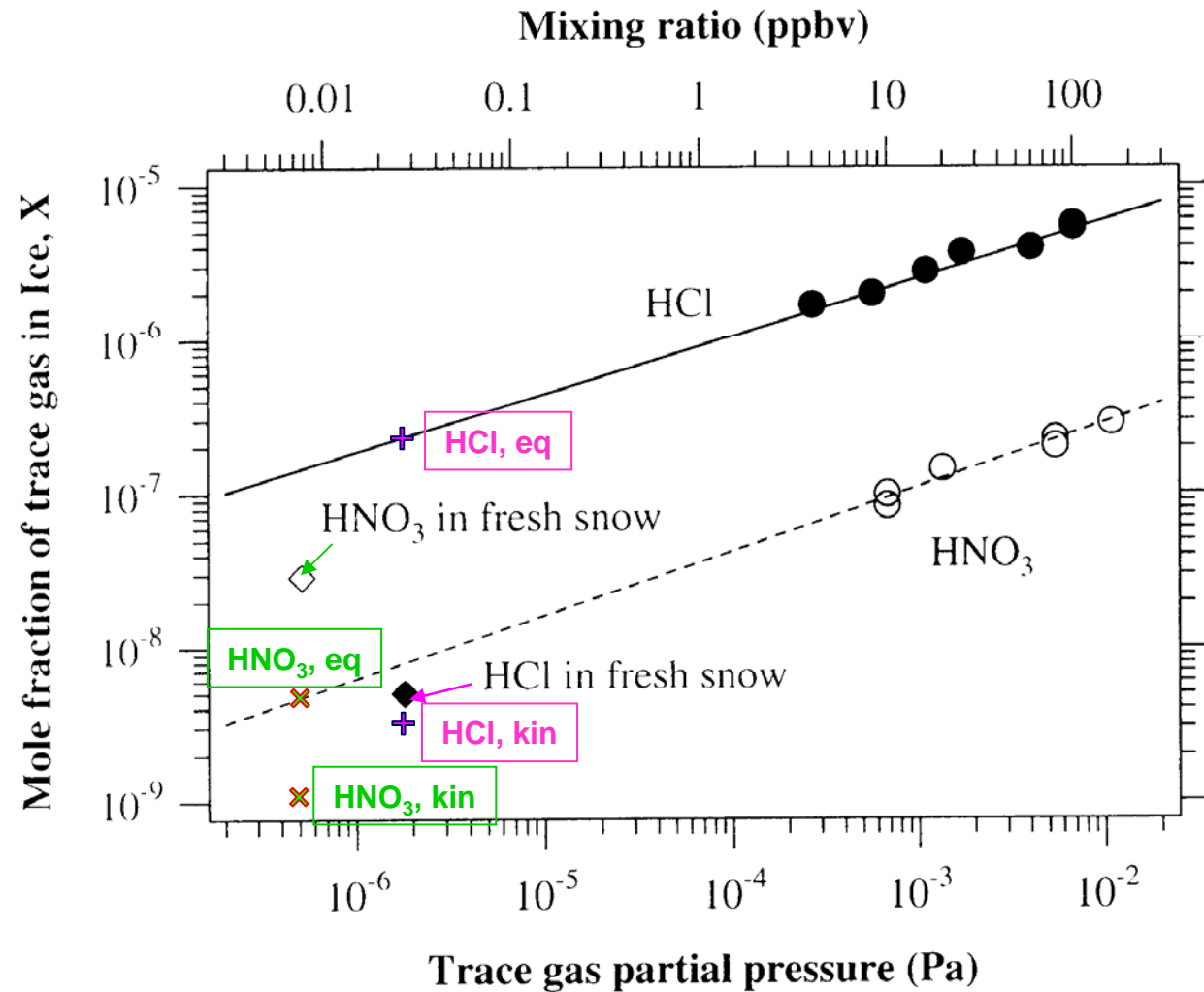
Croissance rapide, vitesse de diffusion des gaz dans la glace lente  $\Rightarrow$  Cinétique

# Neige du Groenland (Summit)

T=-15°C

$$D_{\text{HNO}_3} \approx 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{HCl}} \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$



Croissance lente, vitesse de diffusion des gaz dans la glace rapide ⇒ Equilibre

Croissance rapide, vitesse de diffusion des gaz dans la glace lente ⇒ Cinétique

## La concentration en gaz dissous dans les cristaux de neige formés par condensation de vapeur d'eau nous informe sur :

1. La composition de l'atmosphère
2. La vitesse de croissance des cristaux
3. La hauteur des marches de croissance des cristaux

Extraire des informations précises sur les concentrations en gaz atmosphériques à partir des analyses de neige nécessite de connaître :

$D_{\text{gas}}$  : coefficient de diffusion du gaz trace dans la glace

$\alpha_{\text{gas}}$  : coefficient de collage du gaz dans la glace

$h$  : hauteur des marches de croissance

La vitesse de croissance des cristaux

On en est loin ...

Et il peut aussi y avoir le givrage !!!



La neige givrée est-elle plus concentrée ?

Mesures simultanées de la neige et de l'air dans des nuages

<i>Orographic cloud</i> <i>T = -8°C</i>	Cloud gas phase	Cloud ice phase	Equilibrium	Kinetics
<b>HNO<sub>3</sub></b>	70 pptv $6 \times 10^{-8}$ mbar	61.3 $\mu$ M $X_{\text{HNO}_3} = 1.1 \times 10^{-6}$	$X_{\text{HNO}_3} = 7 \times 10^{-9}$	$X_{\text{HNO}_3} = 6.3 \times 10^{-9}$
<b>HCl</b>	17 pptv $1.2 \times 10^{-8}$ mbar	8.45 $\mu$ M $X_{\text{HCl}} = 1.5 \times 10^{-7}$	$X_{\text{HCl}} = 1.5 \times 10^{-7}$	$X_{\text{HCl}} = 1.7 \times 10^{-9}$



# Y a t-il une relation entre les compositions de l'atmosphère et de la neige ?

## Sans doute !

- Plus d' aérosol dans l'air ⇒ sans doute plus d'aérosols dans la neige
- Plus de gaz traces dans l'air ⇒ sans doute plus de gaz dissous dans la neige

## Mais :

- La composition de l'atmosphère n'est pas le seul facteur. D'autres facteurs sont :
  - La vitesse de croissance de la neige (gaz)
  - Mécanisme de croissance de la neige (hauteur de marche, givrage)
  - Forme des cristaux va influencer la capture (aerosols)

## Conclusion :

- Nous ne pouvons pas aujourd'hui prédire précisément la composition de la neige à partir de la composition de l'atmosphère.
- Le transfert chimique air-neige est un domaine pas encore à maturité.

# Une interpretation facile de la composition de la neige



Ny Alesund,  
Spitsberg, 79°N



# Une interpretation facile de la composition de la neige

	$\mu\text{M}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{--}$		$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$
<b>Spitsberg</b> <b>27 Avril '01</b>		28.9	3.8	5.77		24.6	3.5	0.72	2.9	2.6

Normalisée / Na	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{--}$		$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$
<b>Spitsberg</b> <b>27 Avril '01</b>	1.18	0.16	0.23		1	0.14	0.029	0.119	0.105
<b>Sel de mer</b>	1.16	$\approx 10^{-4}$	0.02		1	$\approx 10^{-4}$	0.022	0.113	0.022

Origine du  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  ?

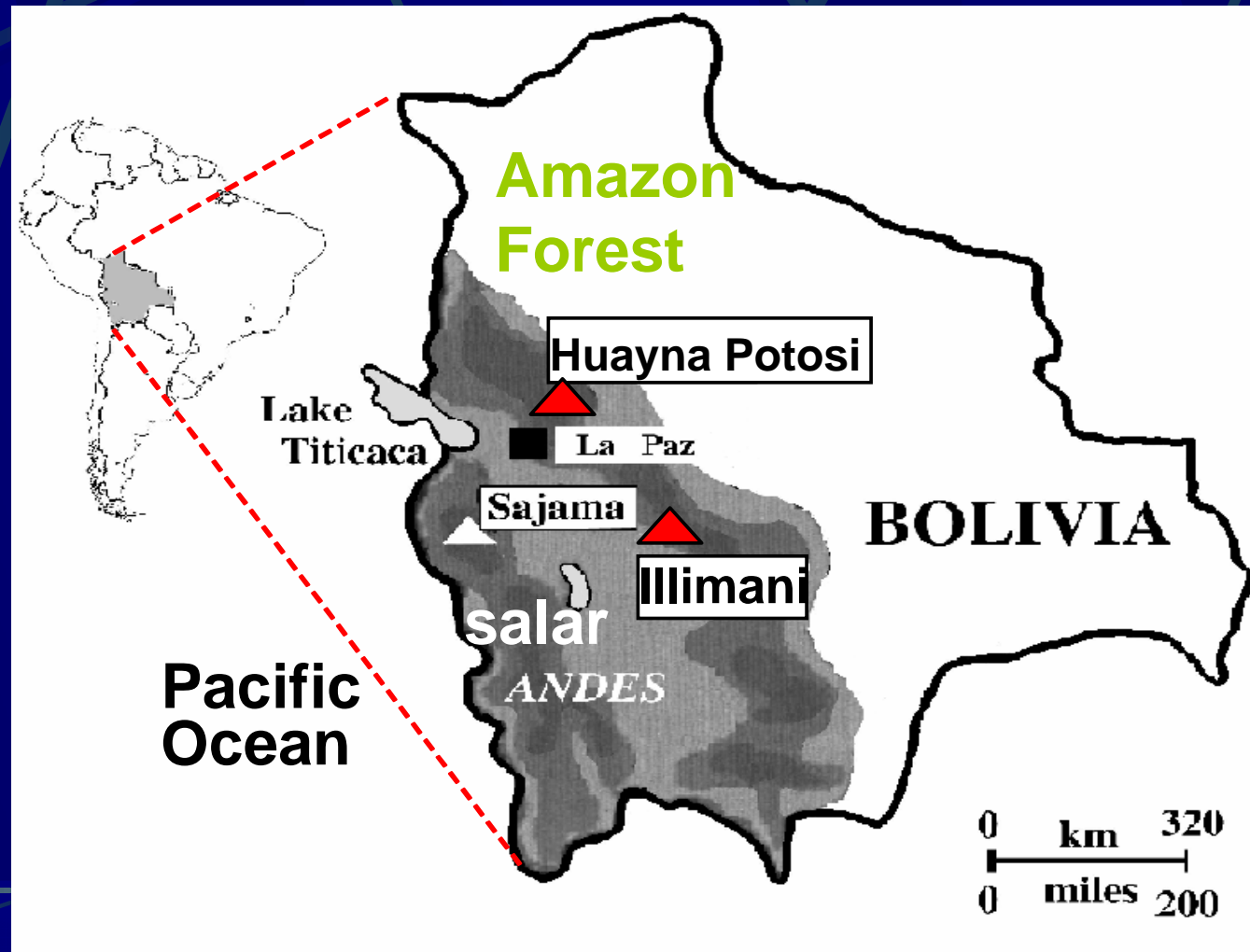
Origine du  $\text{SO}_4^{--}$  ?

Origine du  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  ?

Origine du  $\text{Ca}^{++}$  ?

Conclusion ??

# Utilisation de la composition de la neige pour comprendre la chimie et la physique de l'atmosphère





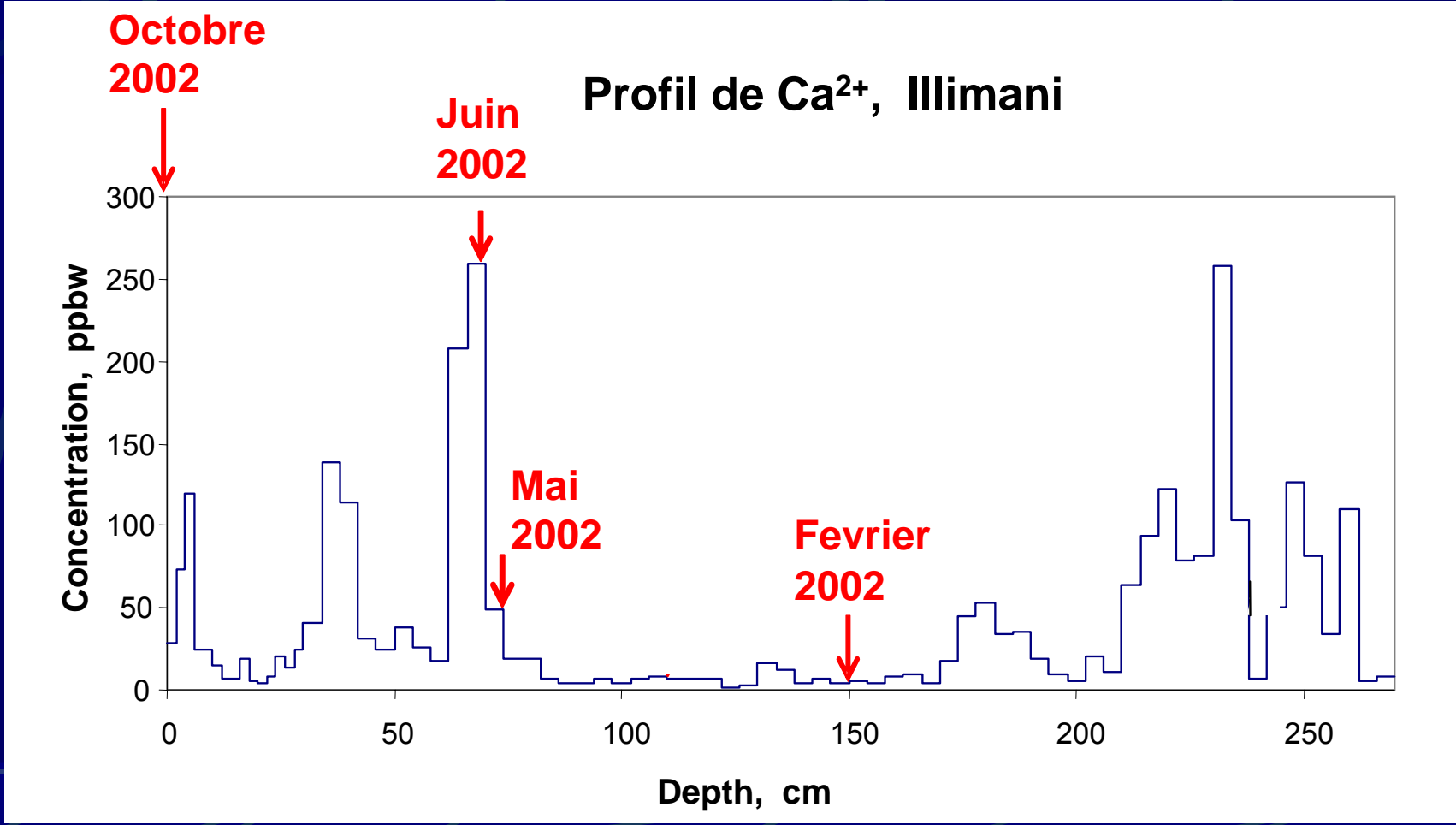
**Question** : Peut-on utiliser la composition de la neige sur les glaciers boliviens pour comprendre la circulation atmosphérique, et les sources d'ions dans la neige ?

Creusons des puits, analysons chaque couche de neige, et essayons de dater les couches pour répondre à cette question.

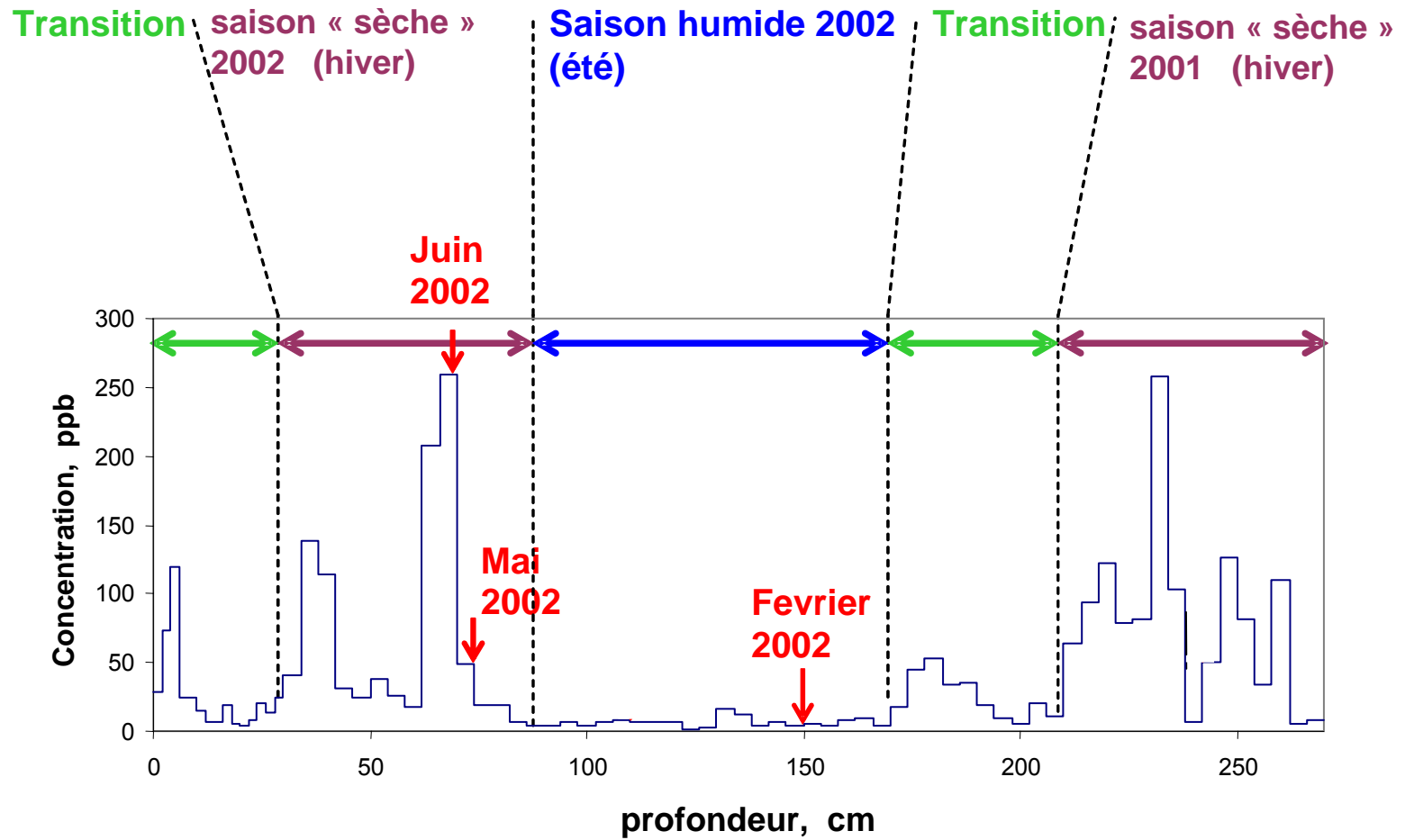
**Illimani, 6450 m** (reçoit des précipitations pendant la saison « sèche » )

Site d'étude, 6340 m



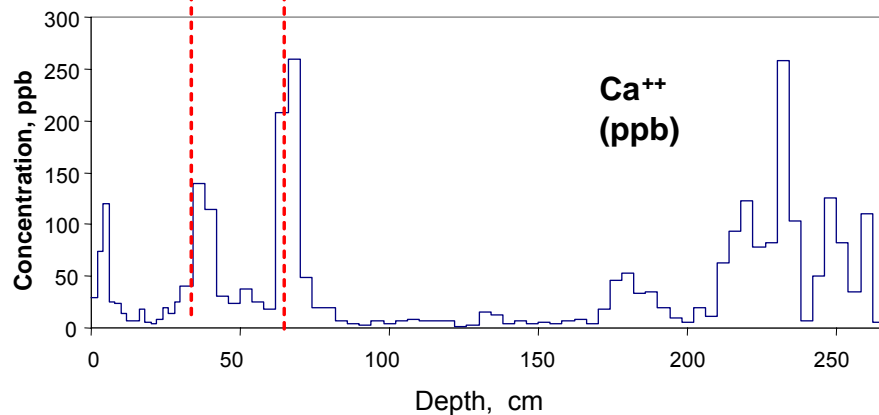
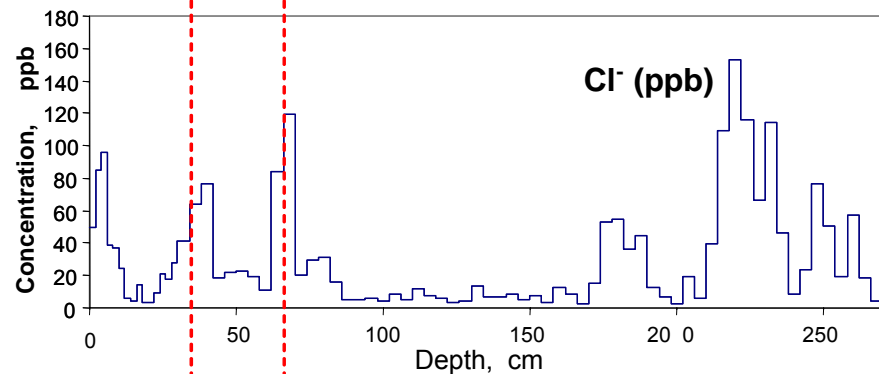
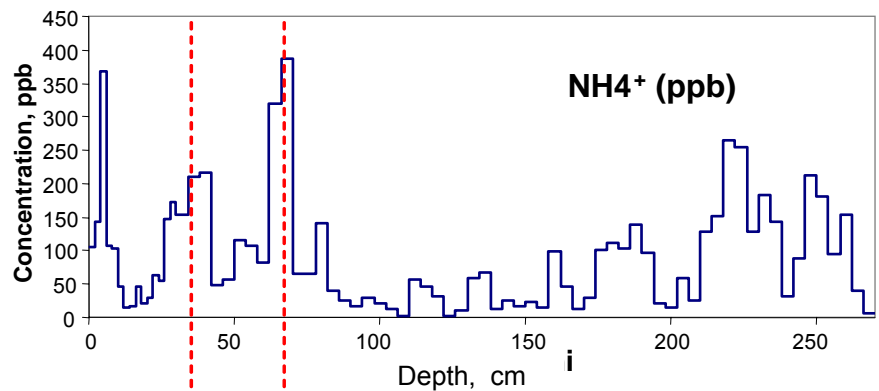


# Explication des cycles



**Profil  $\text{Ca}^{2+}$ , Illimani, Octobre 2002**

### Profils Illimani, Octobre 2002



Formiate (HCOO<sup>-</sup>),

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Cycles peu marqués

Cl<sup>-</sup>

Na<sup>+</sup>

K<sup>+</sup>

Mg<sup>2+</sup>

Ca<sup>2+</sup>

Cycles bien marqués



## Correlations entre ions

	For	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>
For	1									
Cl <sup>-</sup>	-0,23	1								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,34	-0,27	1							
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,04	0,00	0,53	1						
Na <sup>+</sup>	-0,22	<b>0,98</b>	-0,21	0,06	1					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,65</b>	-0,19	<b>0,90</b>	0,44	-0,14	1				
K <sup>+</sup>	0,02	<b>0,91</b>	0,02	0,01	<b>0,94</b>	0,10	1			
Mg <sup>2+</sup>	-0,17	0,19	0,60	0,49	0,28	0,40	0,37	1		
Ca <sup>2+</sup>	0,19	0,62	0,32	0,33	<b>0,72</b>	0,39	<b>0,83</b>	<b>0,66</b>	1	
H <sup>+</sup>	-0,37	0,07	-0,02	<b>0,71</b>	0,03	-0,18	-0,16	0,06	-0,11	1

Formiate, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

## Sources des ions

Formiate : feux de biomasse

$\text{NO}_3^-$  : émissions des sols, combustions (biomasse, carburants)

$\text{NH}_4^+$  : Animaux, combustion, sols

$\text{SO}_4^{2-}$  : Océan, Industries, feu de biomasse, volcans

$\text{Cl}^-$  : Sel de mer, volcans, industries

$\text{Na}^+$  : Sel de mer, salars

$\text{K}^+$  : Sel de mer

$\text{Mg}^{2+}$  : Sols, roches

$\text{Ca}^{2+}$  : Sols, roches

Cycles peu  
marqués

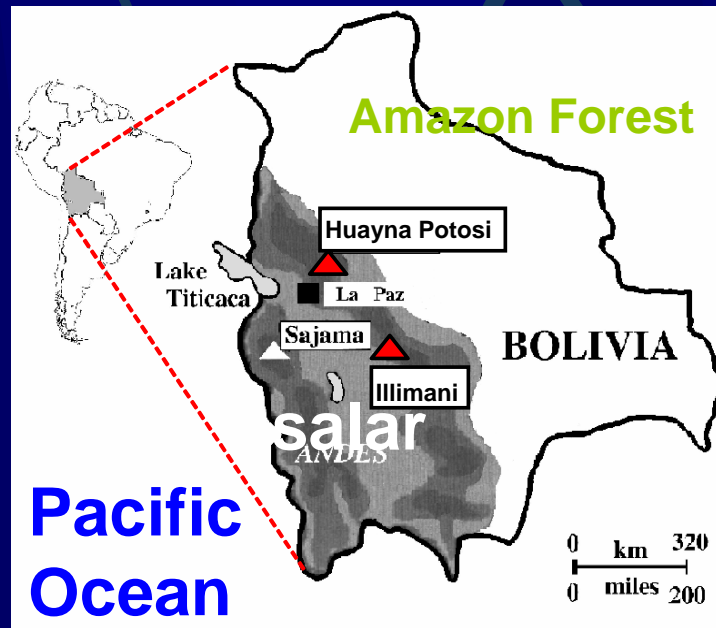
Cycles bien marqués,  
maximum saison  
sèche

# Des idées sur la circulation atmosphérique ?

Formiate,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

$\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$



?

?

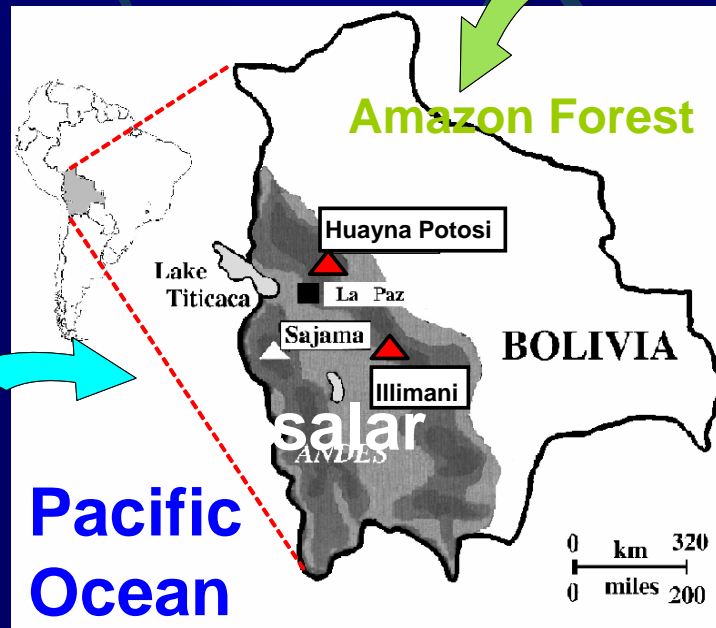
?

# Des idées sur la circulation atmosphérique ?

Emissions de la  
végétation, feux de  
biomasse

Formate,  
 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$

Saison humide,  
été



$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  
 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

Sel de mer,  
minéraux

Saison sèche  
hiver

$\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

?

# Chimie de la neige, sources d'ions, et circulation atmosphérique dans les Andes tropicales

## En utilisant :

- La saisonnalité des concentrations en ions,
- Les corrélations entre ions,
- Des considérations des régions sources potentielles,

## Nous avons pu :

- Déterminer la saisonnalité des vents dans les Andes tropicales.

## Autres utilisations de la chimie de la neige :

- Variations de la circulation atmosphérique, en particulier la force et la fréquences des événements ENSO/ el niño.
- L'impact du changement global sur ENSO.
- Variations dans l'intensité des feux de biomasse.
- .....