

Changements post-dépôt dans la  
composition de la neige

# Pourquoi étudier la composition de la neige ??

Atmosphère

Hydrosphère

Metéorologie

Chimie

Hydrologie

Composition des eaux de fonte

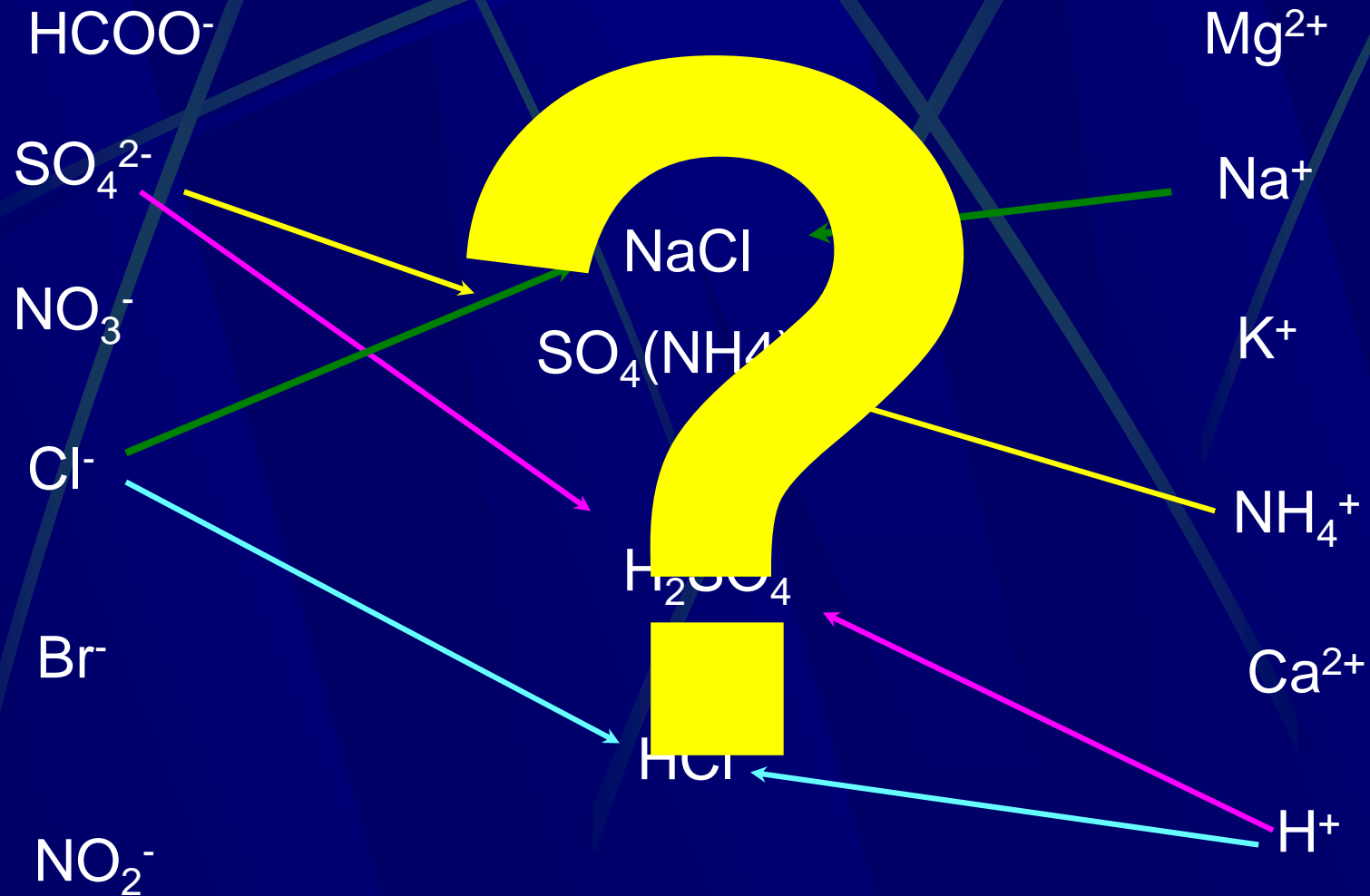
Present  
(chimie de la neige)

Passé  
(carottes de glace)

Qualité des  
eaux potables

Cycles  
biogéochimiques

# Notion de base : Mobilité des ions dans la neige



## Pourquoi est-ce important ?

HCl est volatil pendant le metamorphisme

NaCl est un solide qui reste dans la neige

Idem pour  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$

$\text{HNO}_3$  diffuse rapidement dans la glace :  $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$

$\text{NaNO}_3$  ne diffuse pas dans la glace

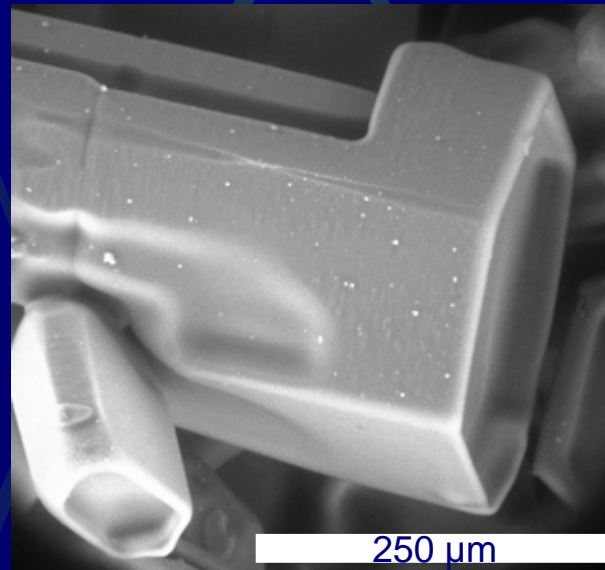
## Distance de diffusion

$$x = \sqrt{Dt}$$

$$D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$t = 4 \text{ jours} \approx 36 \times 10^4 \text{ s}$$

$$x = ?$$



$$D = 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$t = 4 \text{ jours} \approx 36 \times 10^4 \text{ s}$$

$$x = ?$$

$$D_{eff, HNO_3} = \frac{D_{NO_3^-} \times D_{H^+}}{D_{NO_3^-} + D_{H^+}}$$

$$D_{NO_3^-} \ll D_{H^+} \Rightarrow D_{HNO_3} \approx D_{NO_3^-} \approx 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{eff, NaNO_3} = \frac{D_{NO_3^-} \times D_{Na^+}}{D_{NO_3^-} + D_{Na^+}}$$

$$D_{NO_3^-} \gg D_{Na^+} \Rightarrow D_{NaNO_3} \approx D_{Na^+} \approx 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \ll$$

Si  $\text{NO}_3^-$  est associé à  $\text{H}^+$ , il diffusera rapidement dans la glace

Si  $\text{NO}_3^-$  est associé à  $\text{Na}^+$ , il sera immobile dans la glace

Un paramètre clé est le pH de la neige

Si la neige est acide, le contre cation sera  $\text{H}^+$

Si la neige est basique, le contre cation sera  $\text{Na}^+$ , or  $\text{Ca}^+$ , or  $\text{NH}_4^+$ ...

Comment le pH est-il calculé ?

A partir du bilan ionique de la neige.



# Le manteau neigeux

## Un milieu ventilé

Circulation de vent : le manteau neigeux peut filtrer les aérosols.  
Le vent peut déposer ou capturer des gaz dissous.

## Un milieu exposé à l'atmosphère

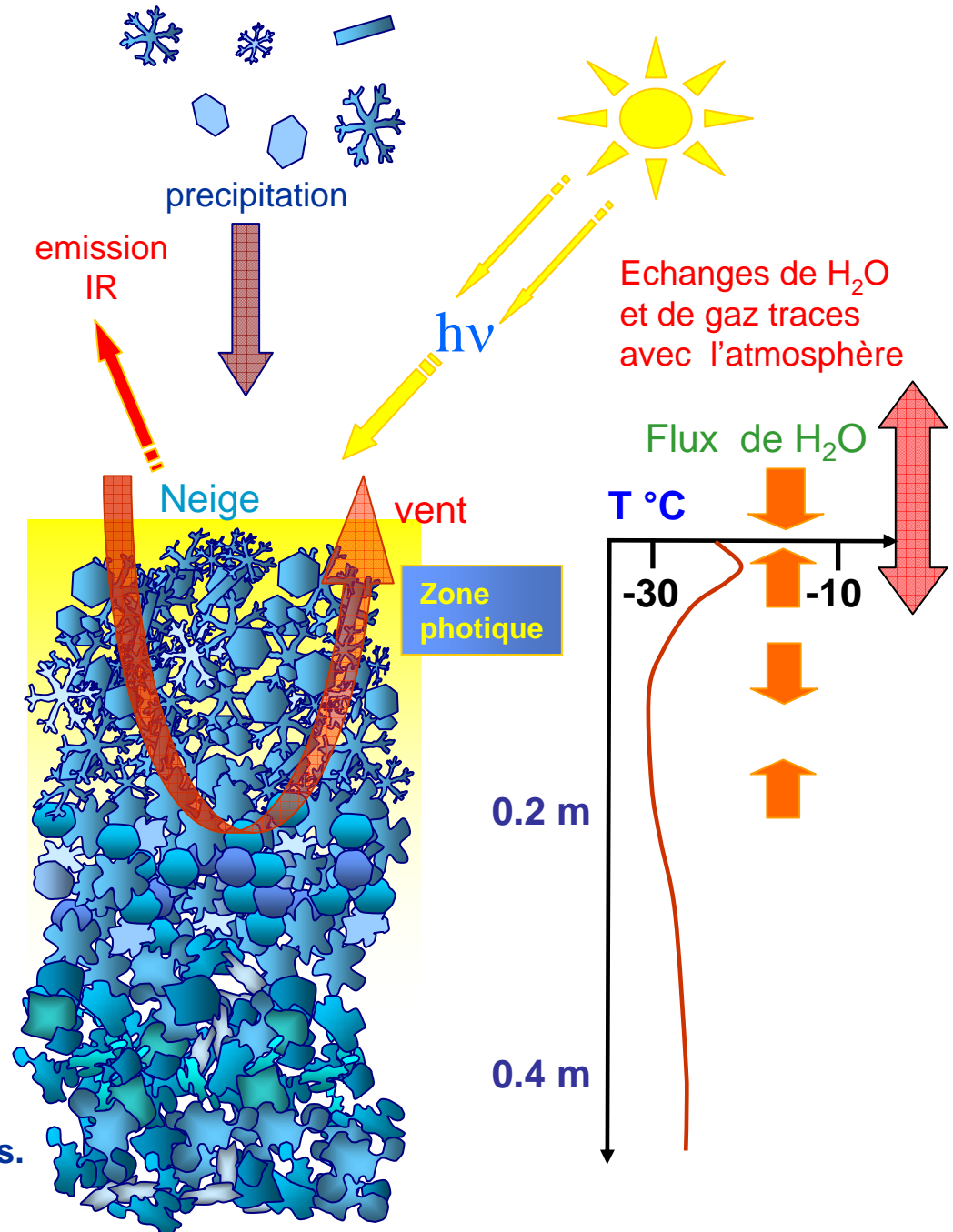
Dépôt sec de gaz et d'aérosols.  
Re-émission de gaz vers l'atmosphère.

## Un milieu physiquement actif

Le gradient de température induit des flux de vapeur d'eau.  
Des gaz traces sont relargués/ capturés.  
Et les aérosols ?

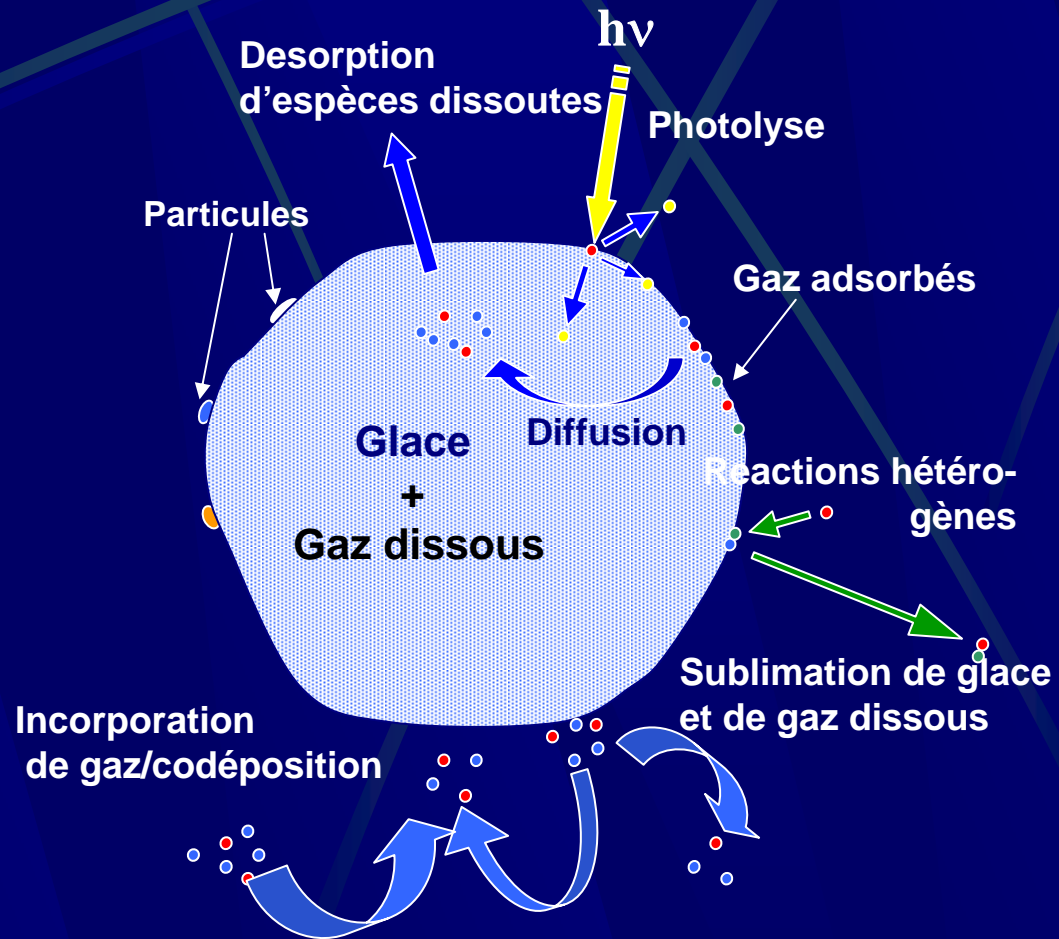
## Un milieu irradié

La lumière peut :  
• Photolyser des espèces adsorbées/dissoutes.  
• Initier des réactions photochimiques.





# Processus au niveau du grain de neige



## Deposition d'aérosols par le vent

Exemple : dépôt de sel de mer dans la neige par le vent dans un environnement marin à Ny Alesund

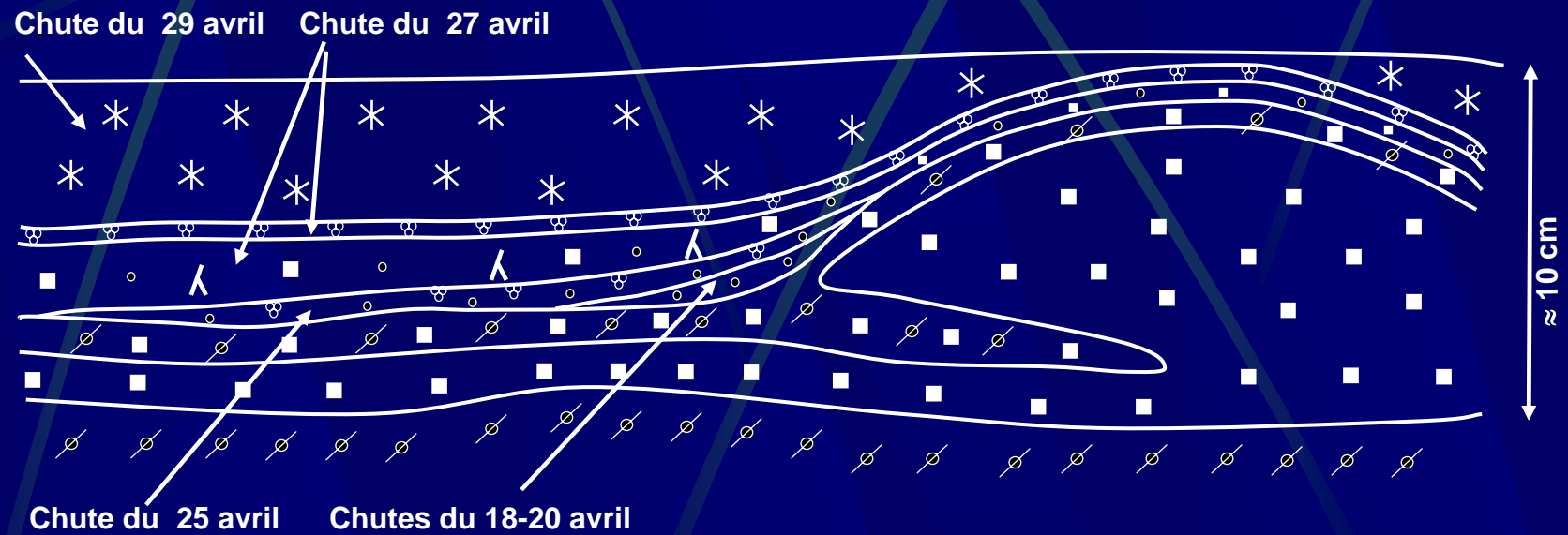
Ny Alesund,  
Spitsberg,  
79°N

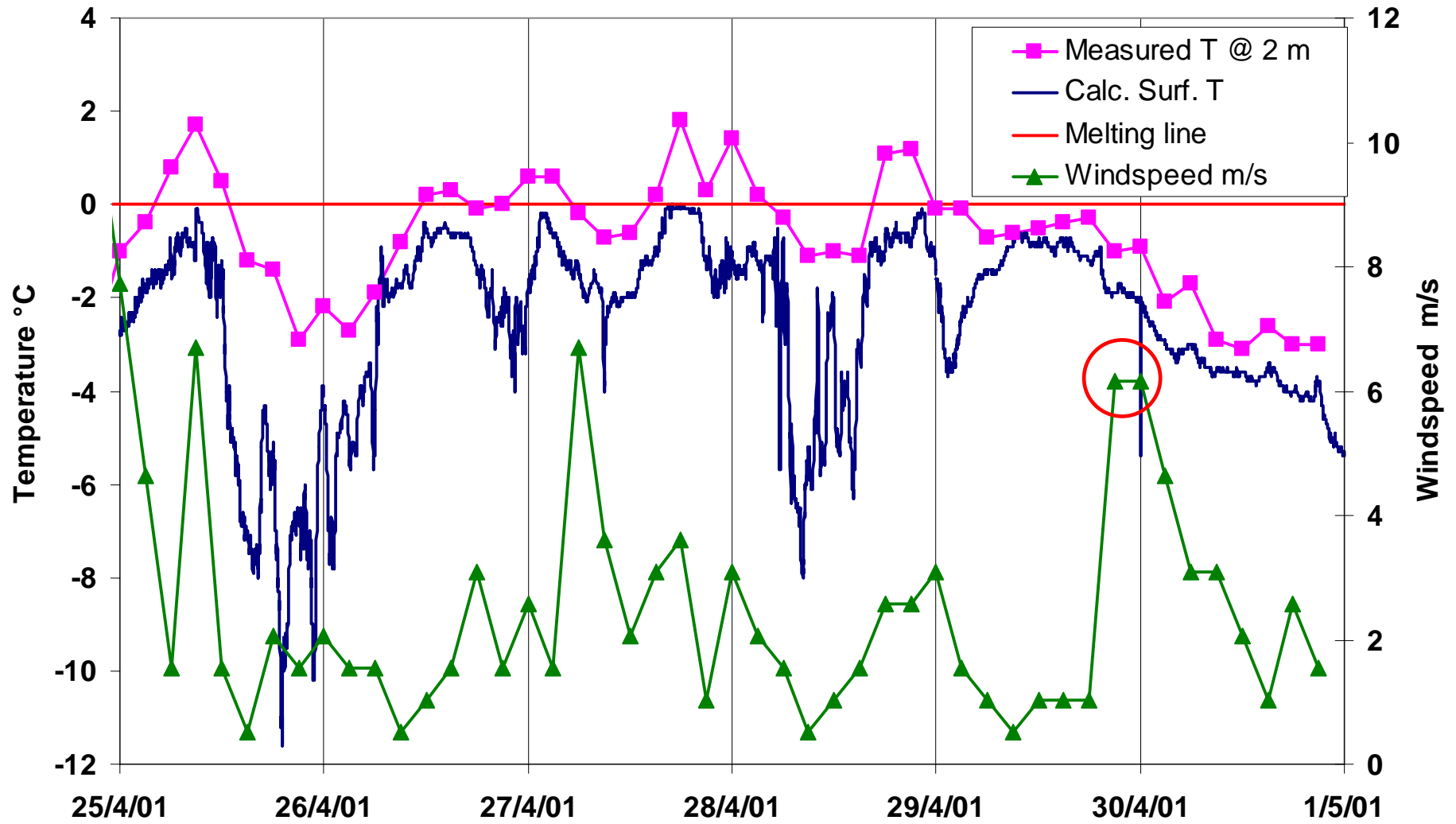


Ny Alesund, Avril 2001

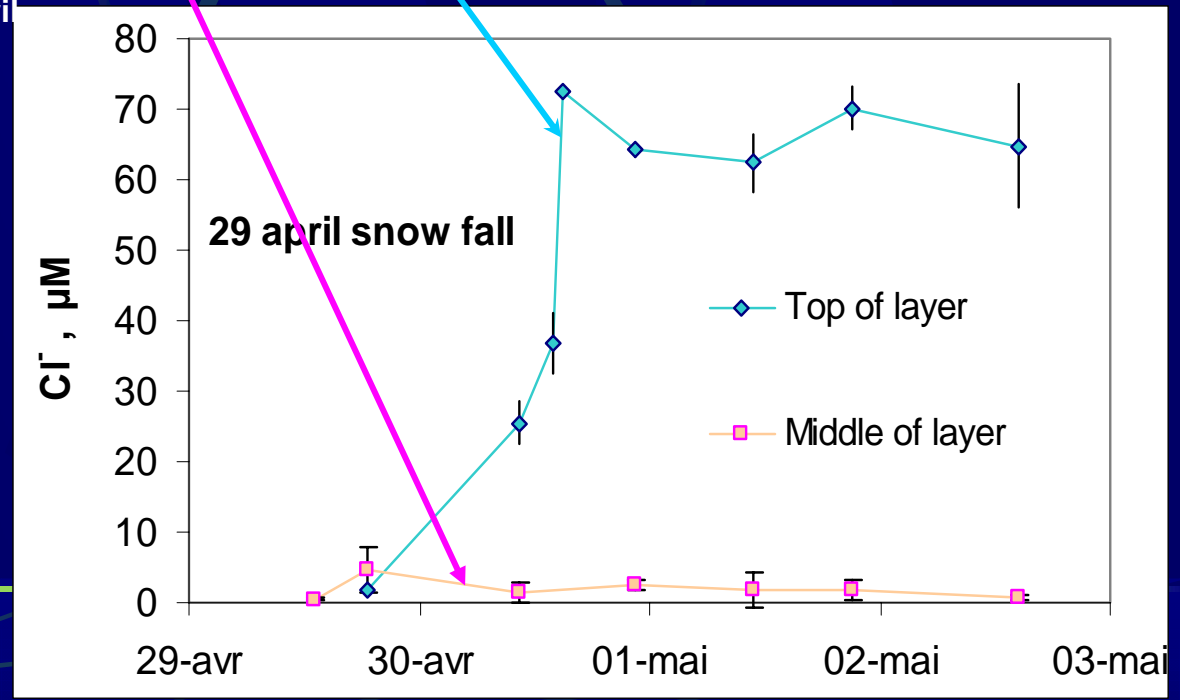
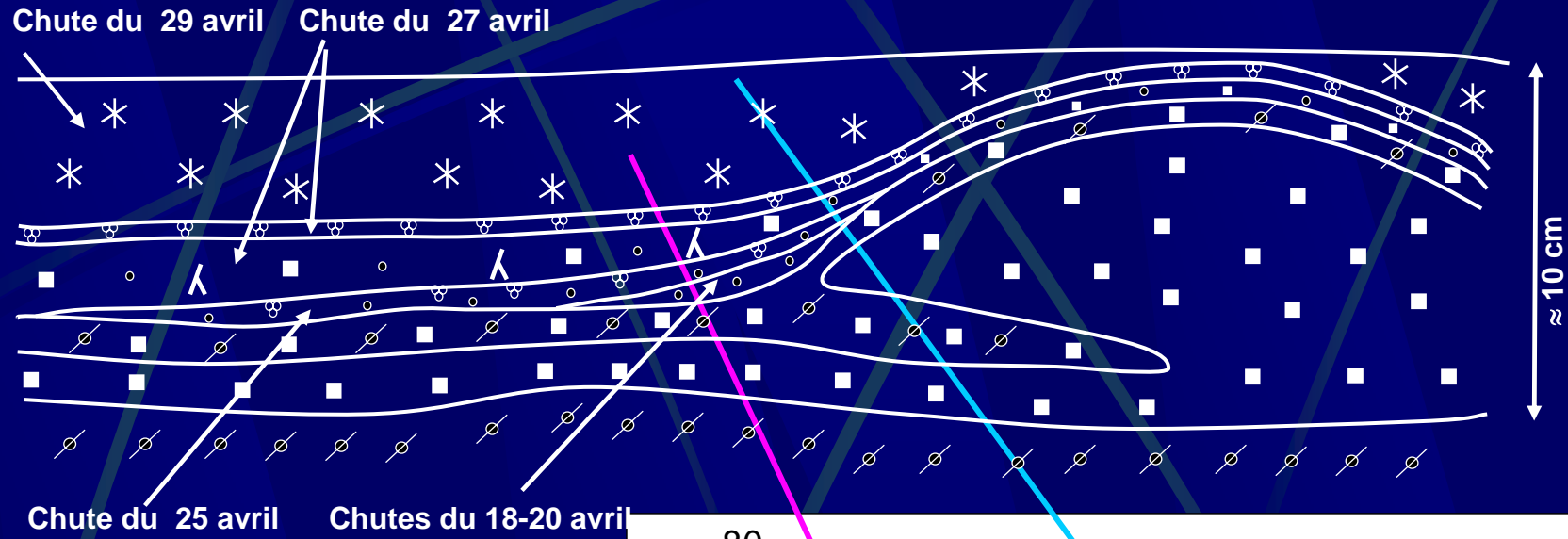


# Stratigraphie de la neige sur terre à Ny Alesund le 30 avril 2001

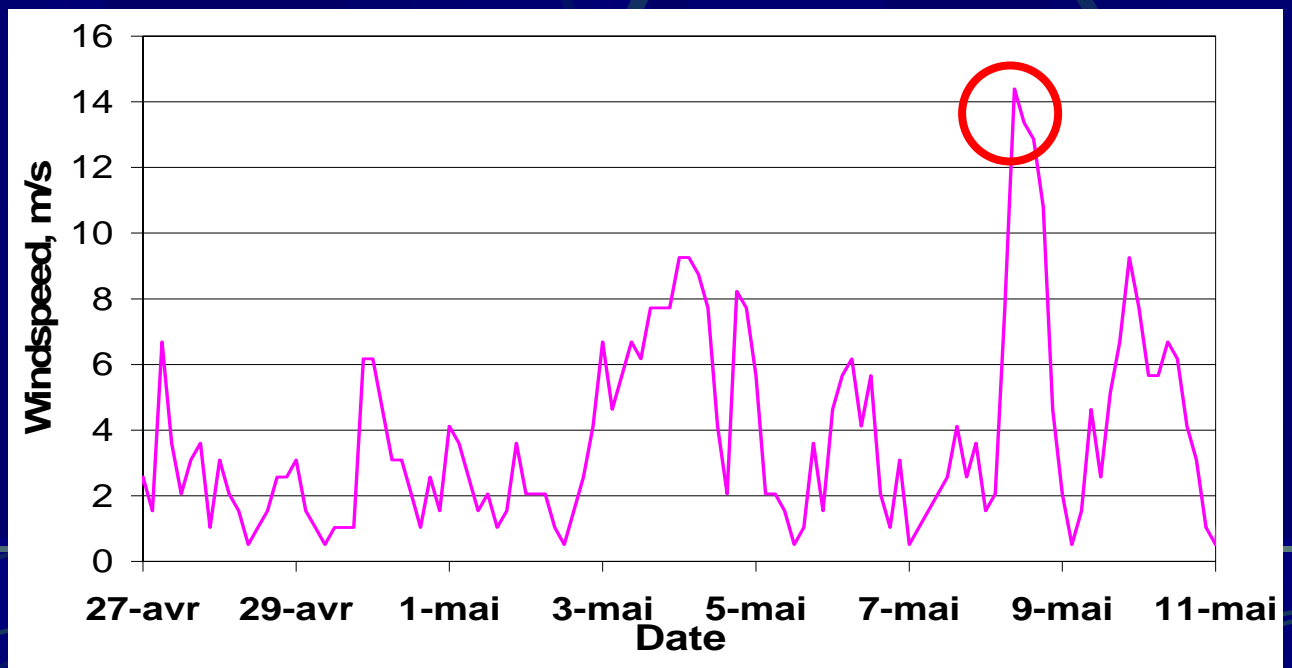
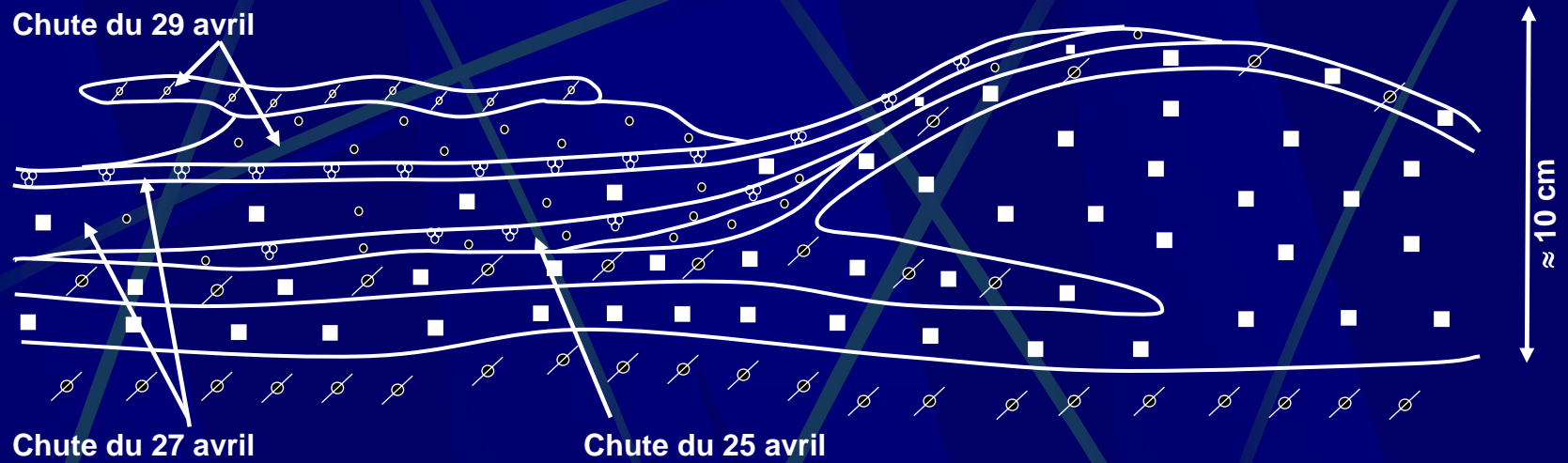




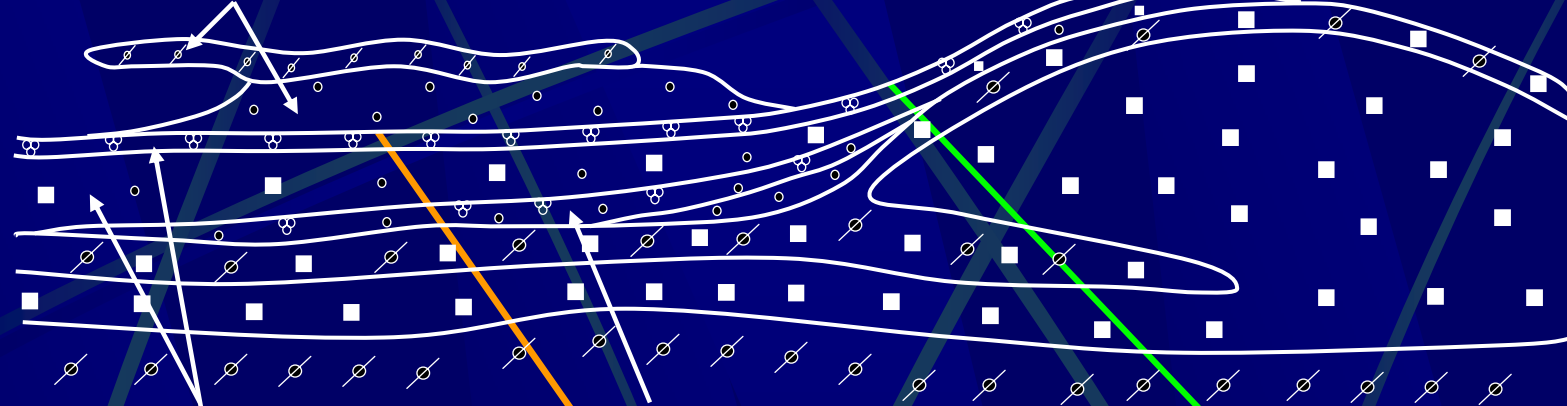
# Ny Alesund, sur terre, 30 avril.



# Ny Alesund, sur terre, 8 mai 2001



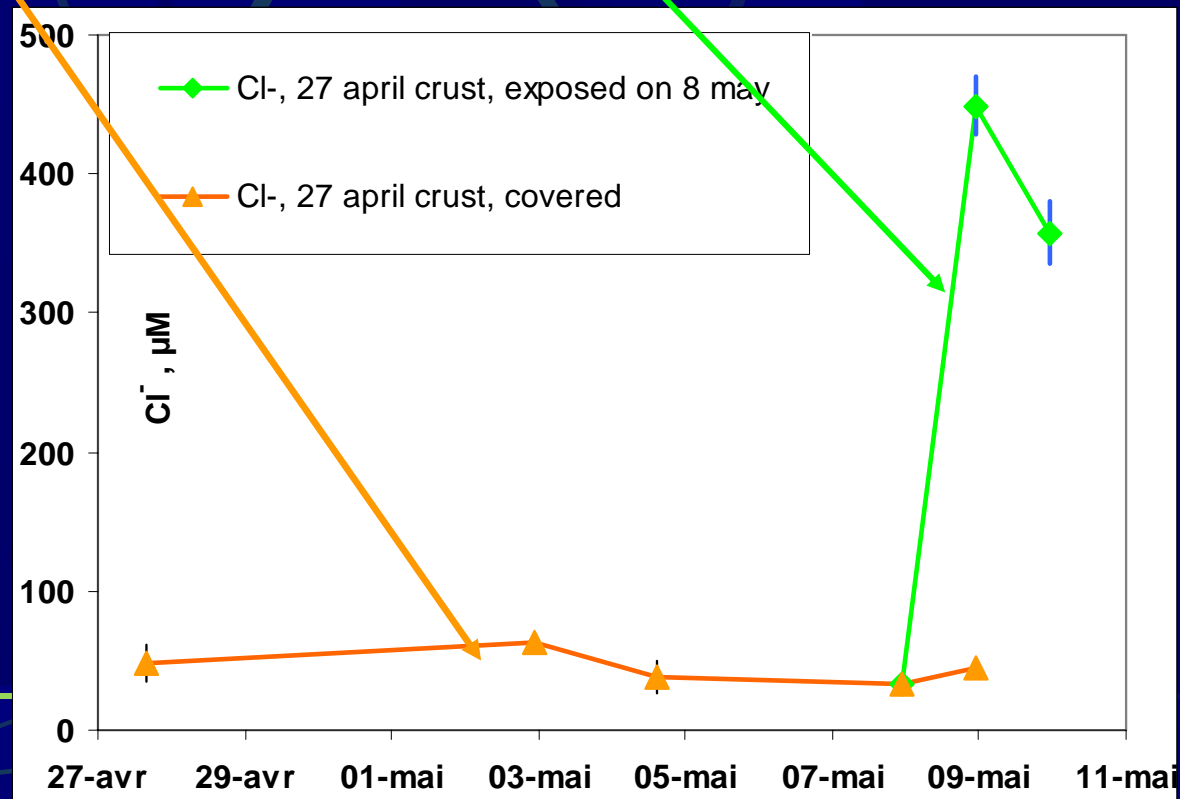
Chute du 29 avril



Chute du 27 avril

Chute du 25 avril

≈ 10 cm





# Dépôt d'aérosols par le vent

Exemple 1 : 30 avril

vent : 6 m/s

Aérosol  $\text{Cl}^-$  : 276 ng/m<sup>3</sup>

$\text{Cl}^-$  initial : 1  $\mu\text{M}$

$\text{Cl}^-$  final : 70  $\mu\text{M}$

Exemple 2 : 8 mai

vent : 14 m/s

Aérosol  $\text{Cl}^-$  : 649 ng/m<sup>3</sup>

$\text{Cl}^-$  initial : 35  $\mu\text{M}$

$\text{Cl}^-$  final : 450  $\mu\text{M}$

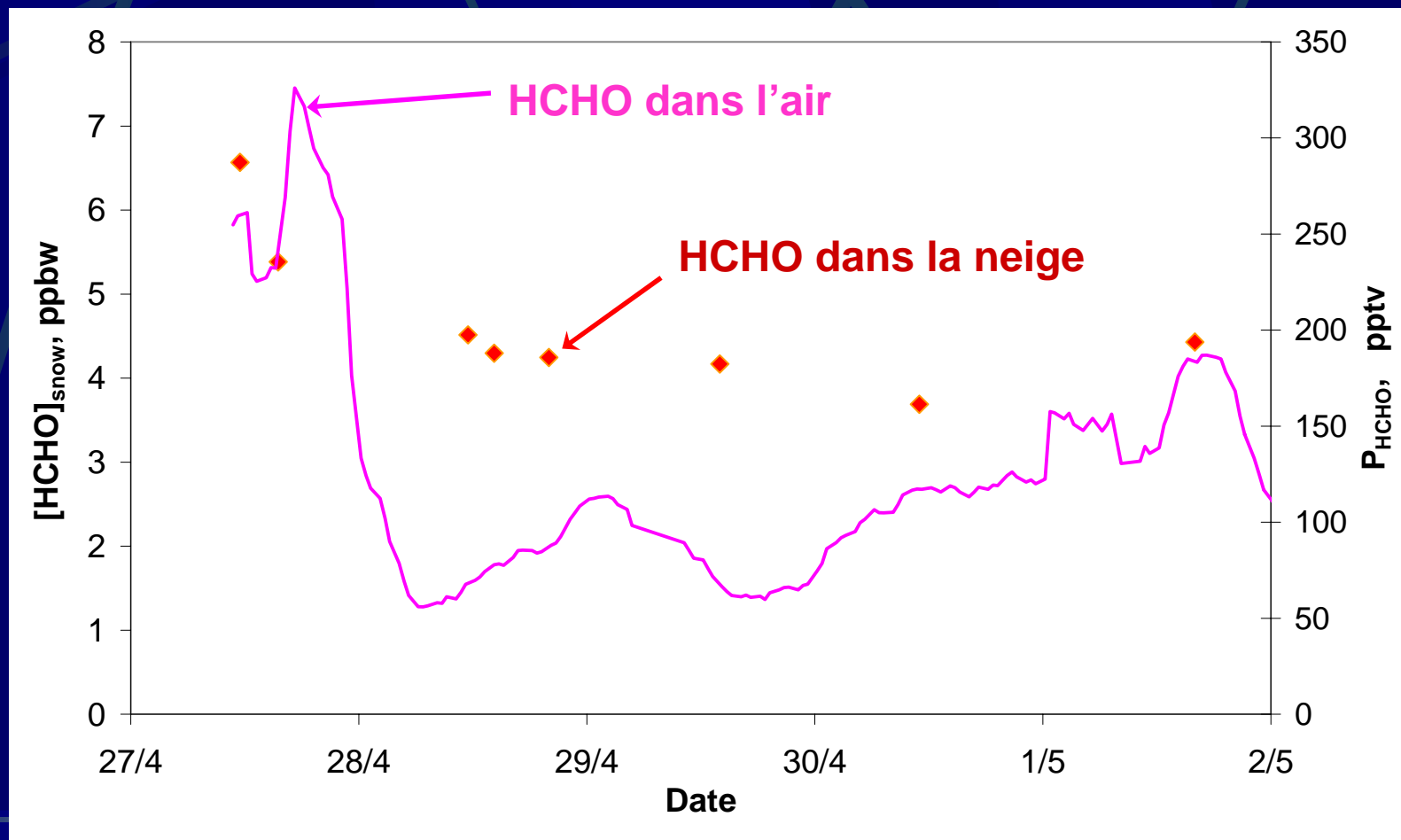
# Dépôt d'aérosols par le vent

Ces exemples montrent que :

- Des quantités énormes d'aérosols de sel de mer peuvent être déposées dans la neige par le vent.
- La signature chimique d'une chute de neige peut être complètement modifiée après dépôt.
- Les quantités déposées dépendent de :
  - la vitesse du vent
  - de la charge de l'air en aérosol de sel de mer
  - de la perméabilité de la neige

# Echanges physiques de gaz avec l'atmosphère

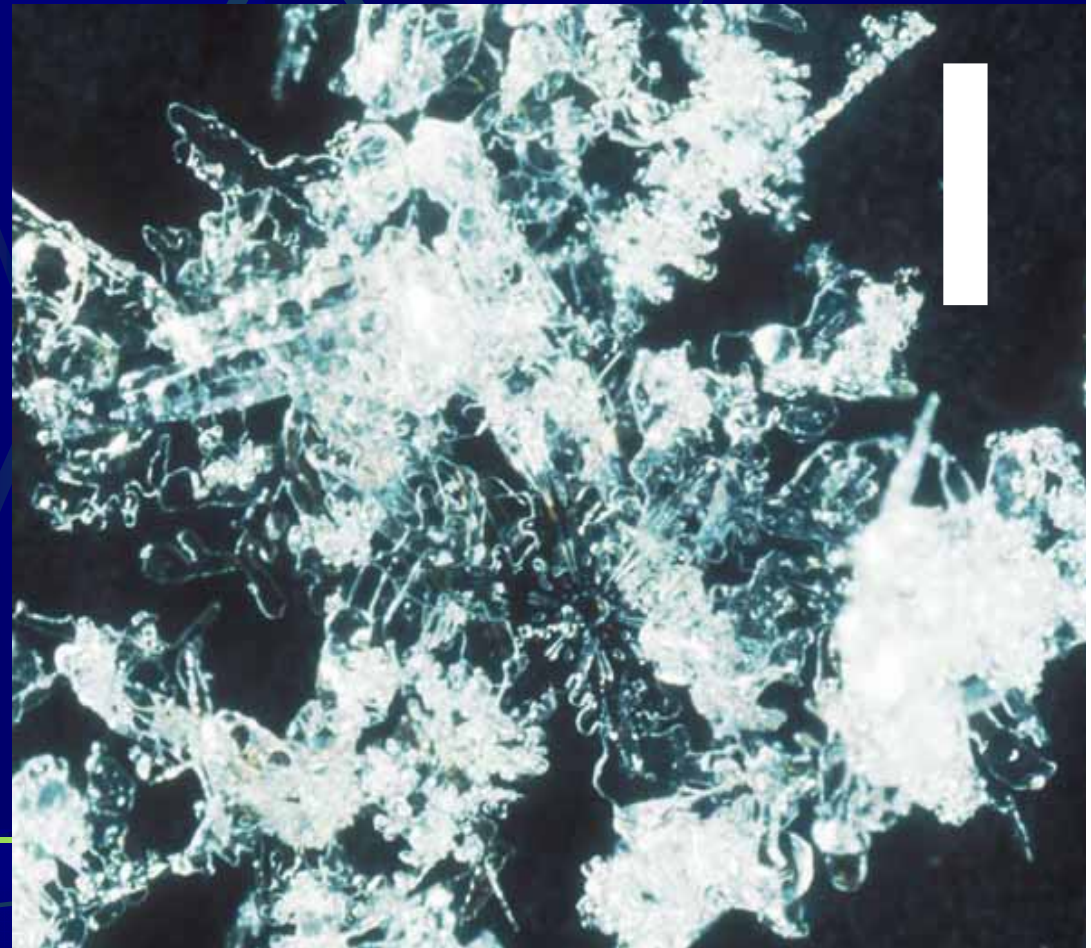
Exemple : relargage de HCHO vers l'atmosphère



# Changements dus à la diffusion en phase solide ou au métamorphisme ?

27 avril

29 avril



Quelle est la vitesse de diffusion en phase solide ?

Distance de diffusion :  $x = \sqrt{D t}$

Épaisseur des cristaux : environ 25  $\mu\text{m}$

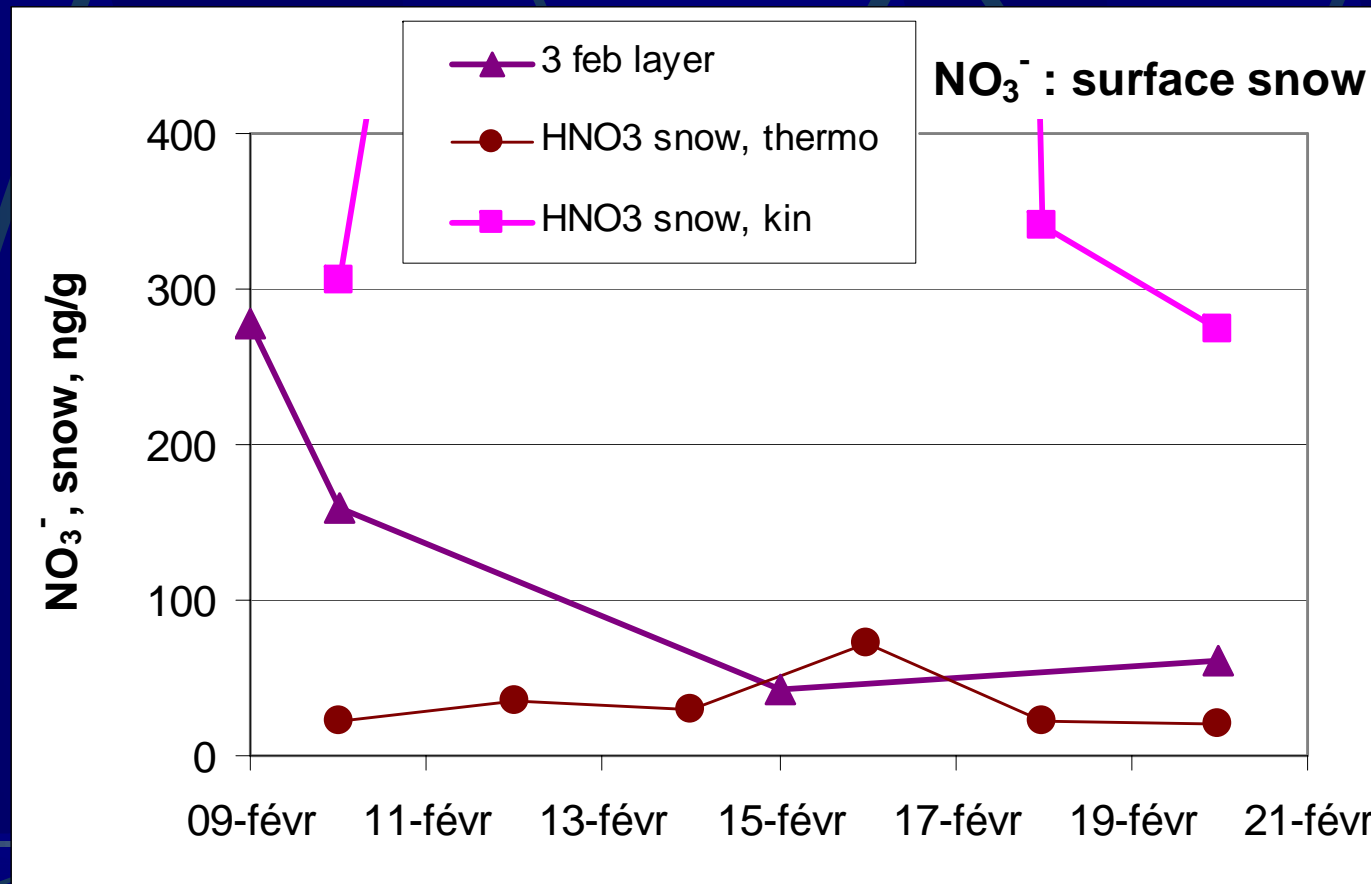
$$D \approx 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$t = 2 \text{ jours}$$

$$\Rightarrow x = 35 \mu\text{m}$$

# Un autre exemple de diffusion en phase solide

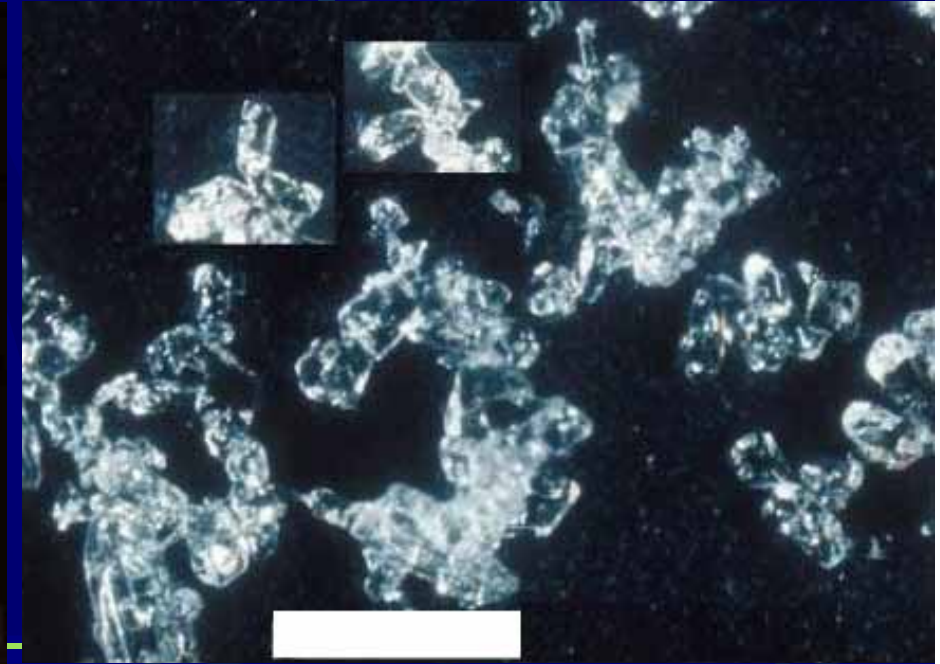
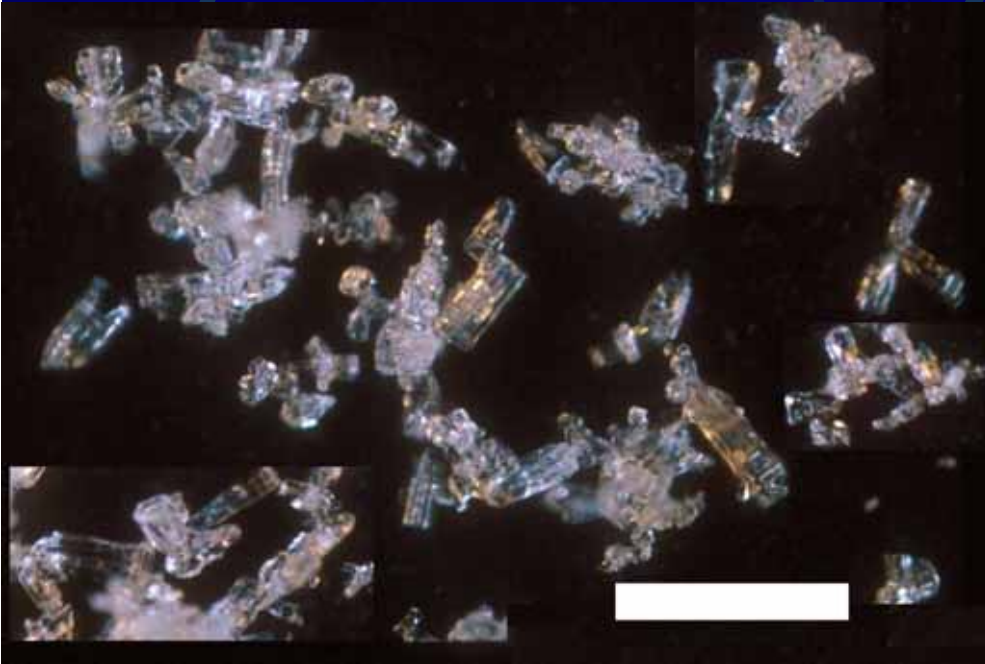
Relargage de  $\text{HNO}_3$  vers l'atmosphère (en l'absence de lumière, à Alert en hiver)



# Modification due à la diffusion en phase solide ou au métamorphisme ?

4 février

10 février



Distance de diffusion :

$$x = \sqrt{D t}$$

Épaisseur des cristaux : environ 60  $\mu\text{m}$  (colonnes creuses)

D à  $-35^{\circ}\text{C}$  =  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$

t = 2 days

$$\Rightarrow x = 64 \mu\text{m}$$

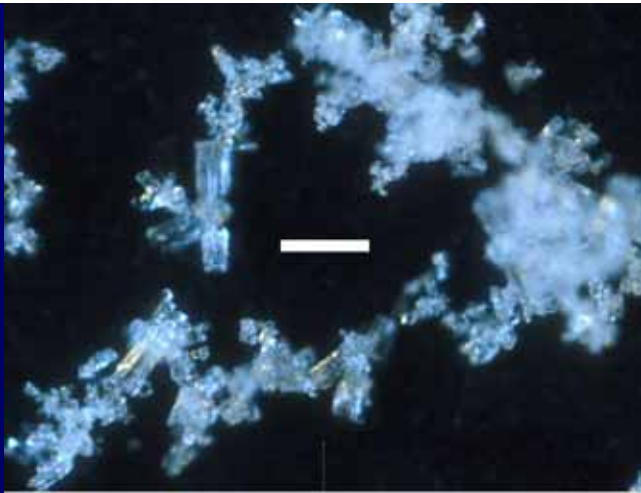
**La diffusion en phase solide est un processus physique qui :**

- permet à la neige de se re-équibrer avec l'atmosphère
- modifie la composition de la neige

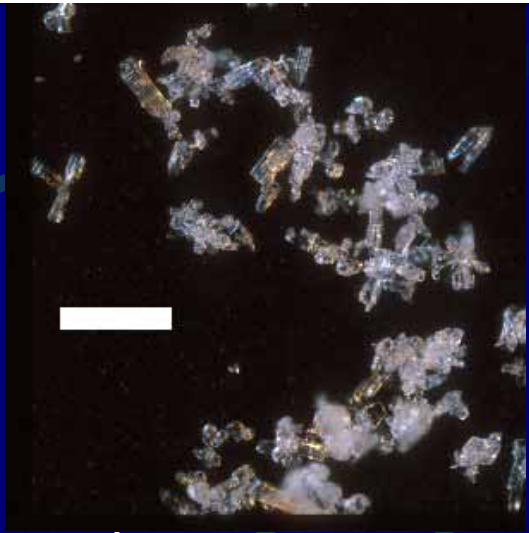


# Relargage des espèces ioniques pendant le métamorphisme

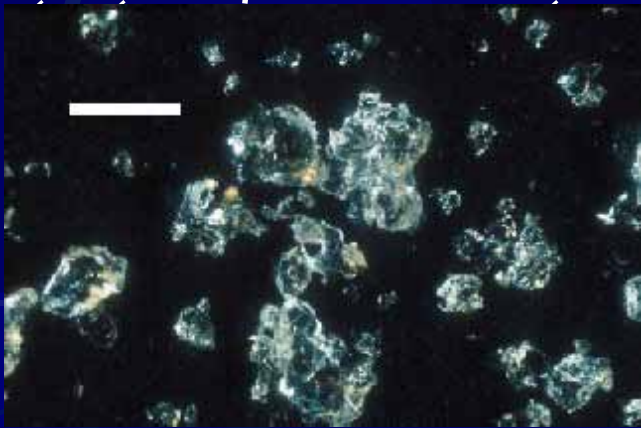
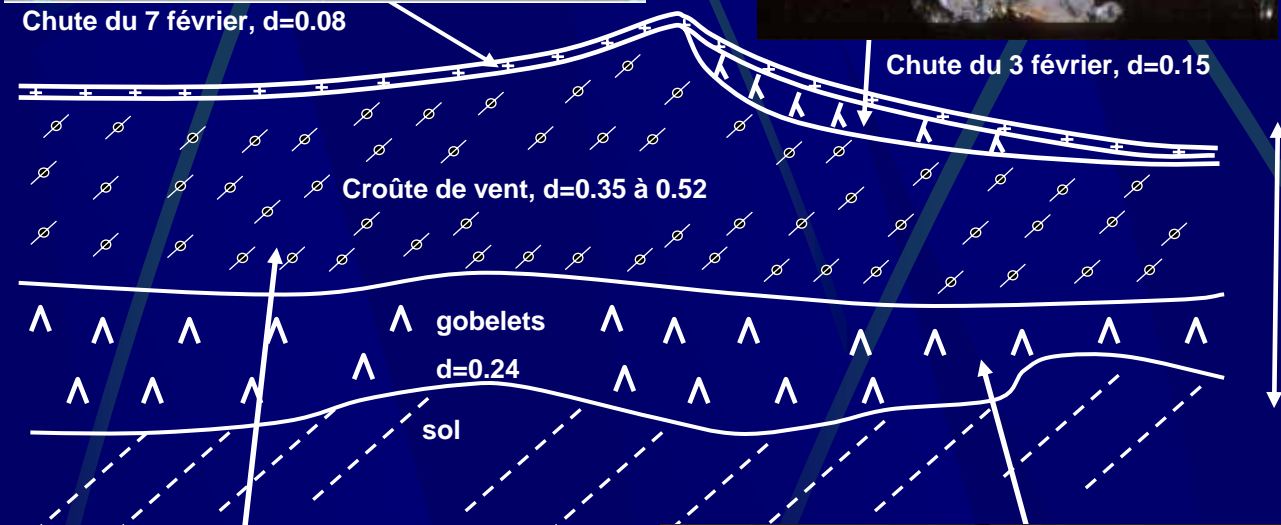
Stratigraphie du manteau neigeux sur terre à Alert le 20 février 2000

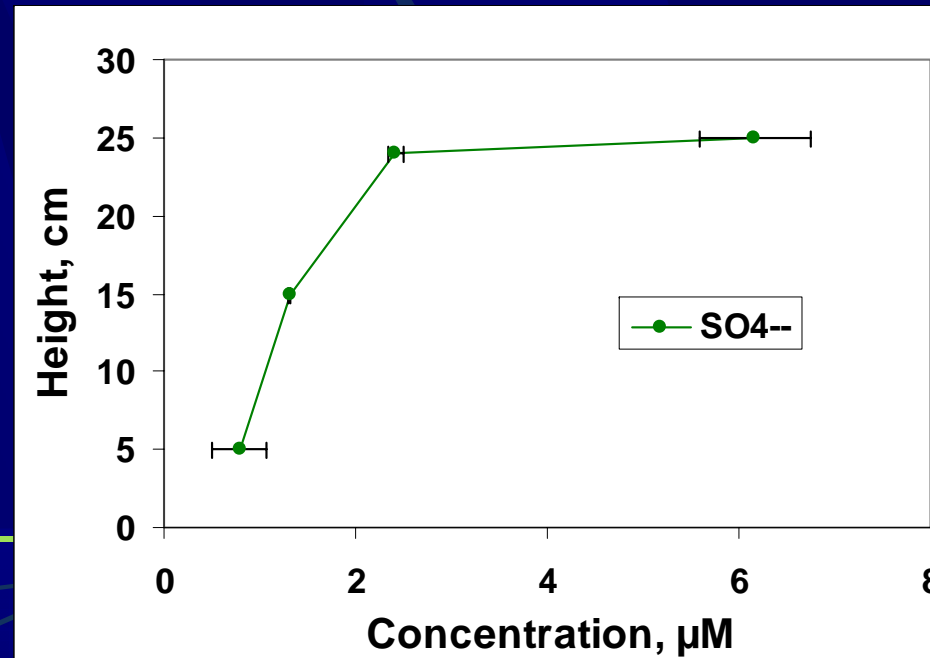
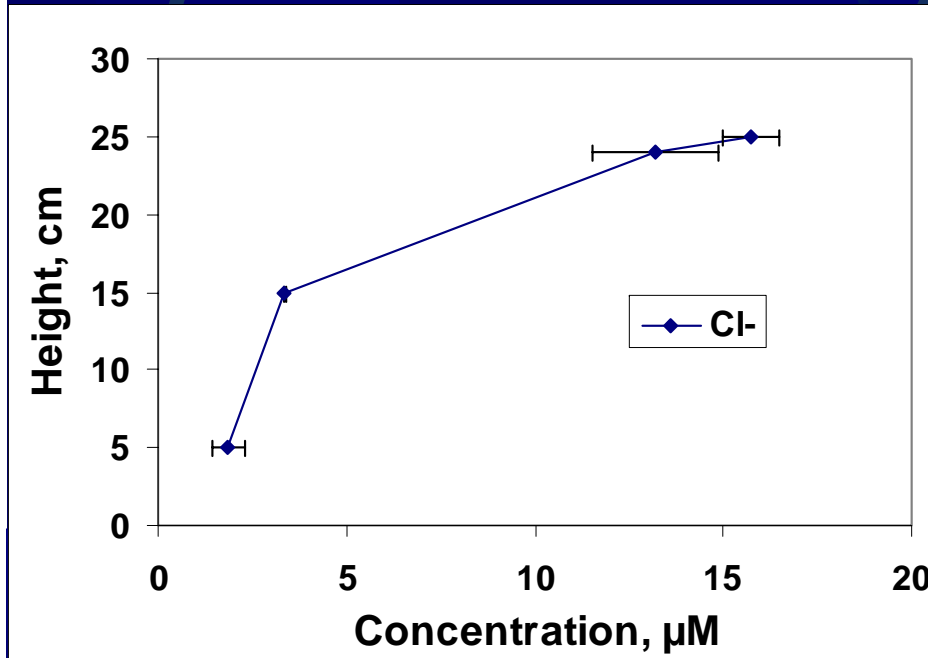
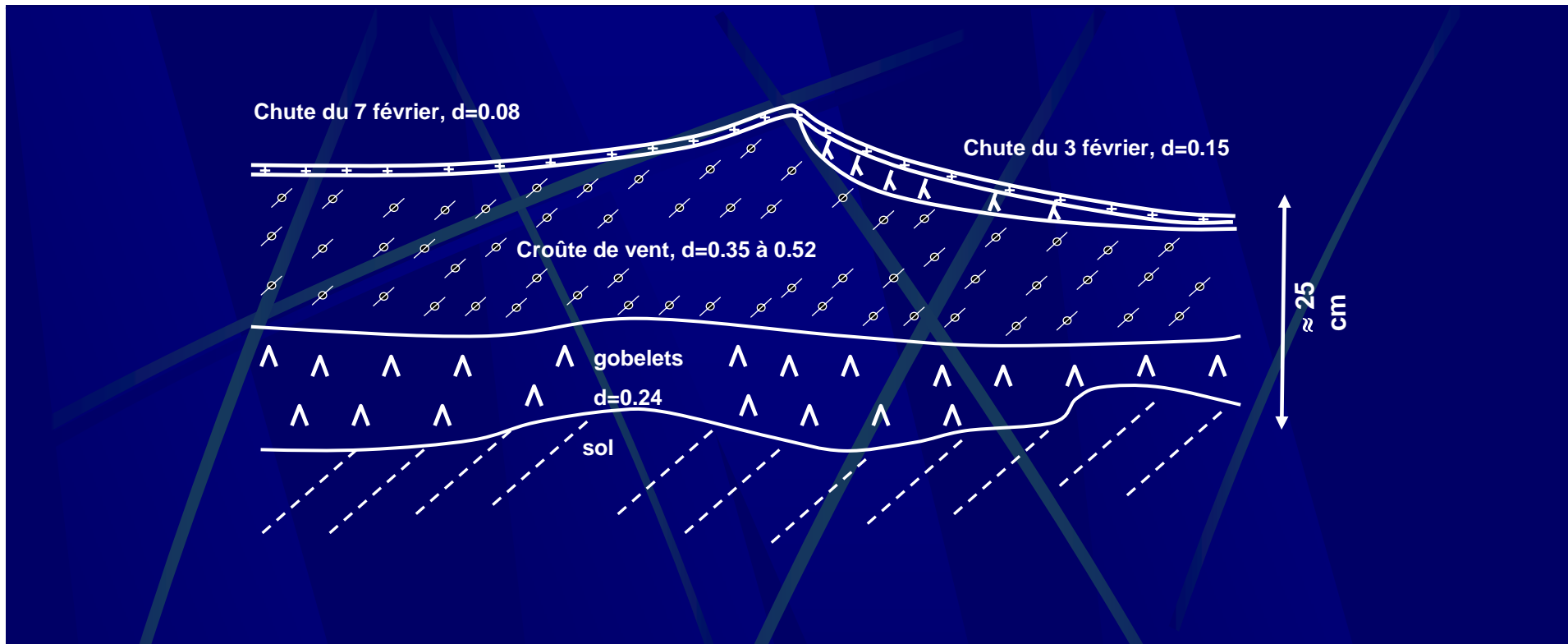


Chute du 7 février,  $d=0.08$



Chute du 3 février,  $d=0.15$





Chute du 7 février,  $d=0.08$

Chute du 3 février,  $d=0.15$

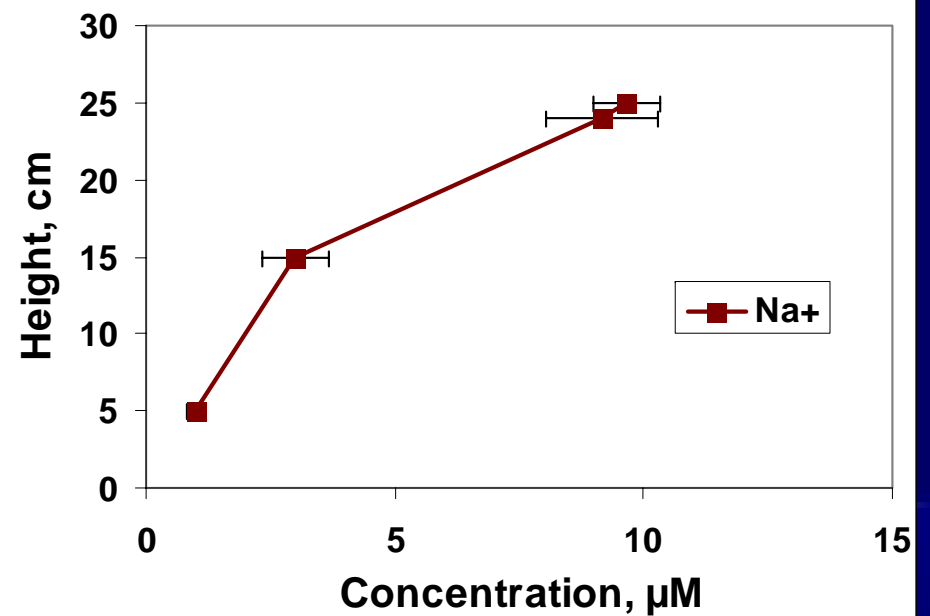
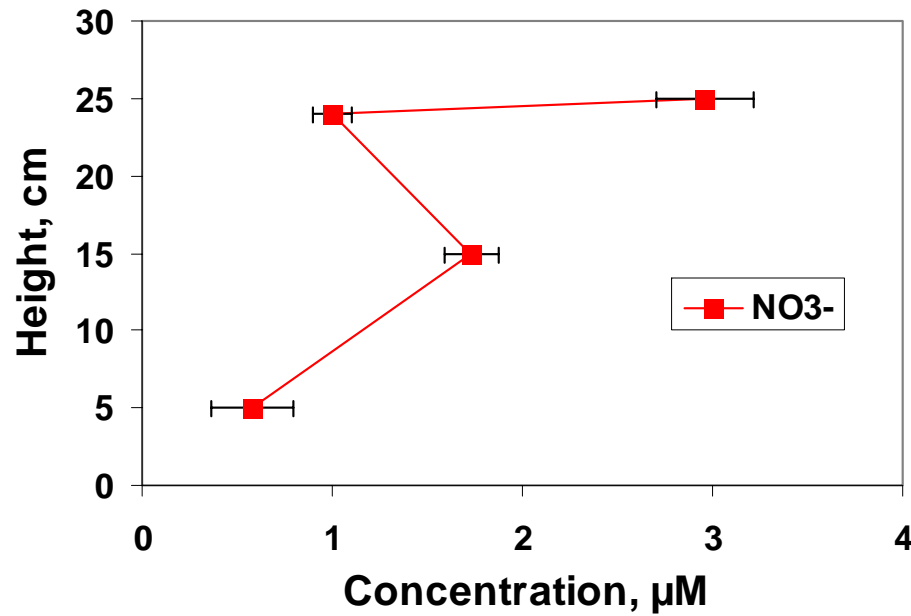
Croûte de vent,  $d=0.35$  à  $0.52$

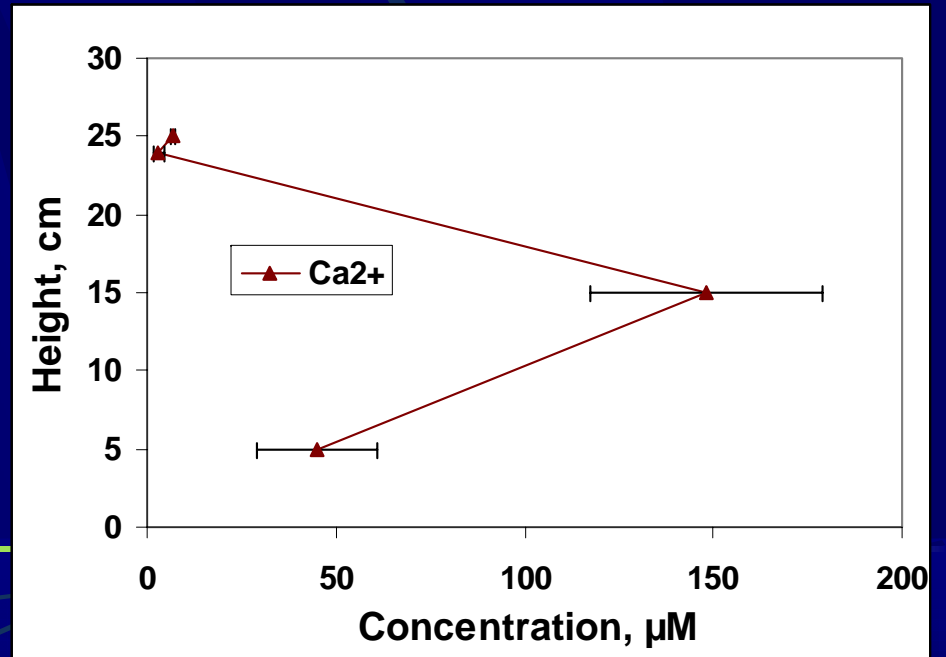
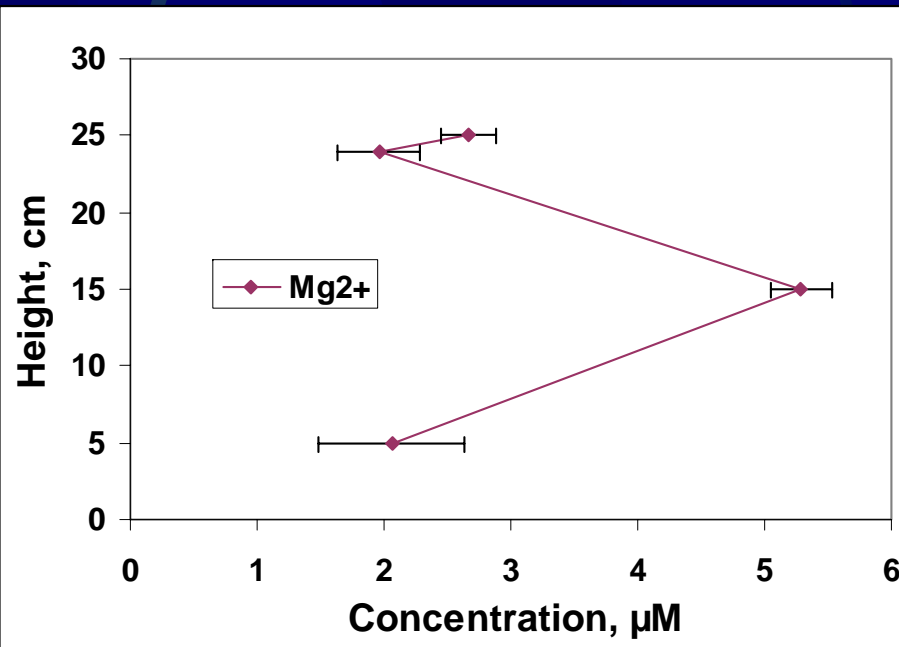
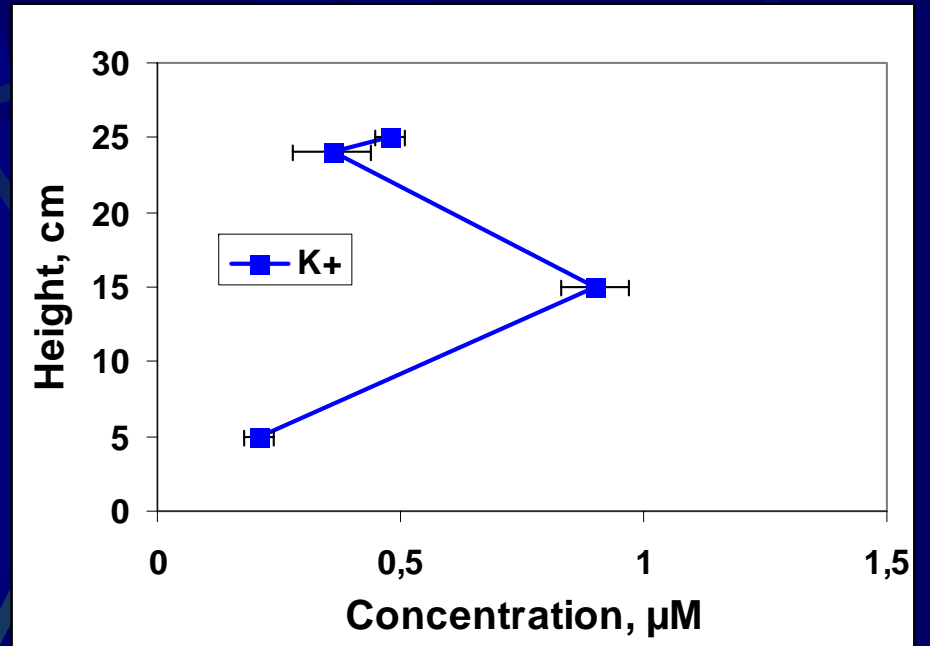
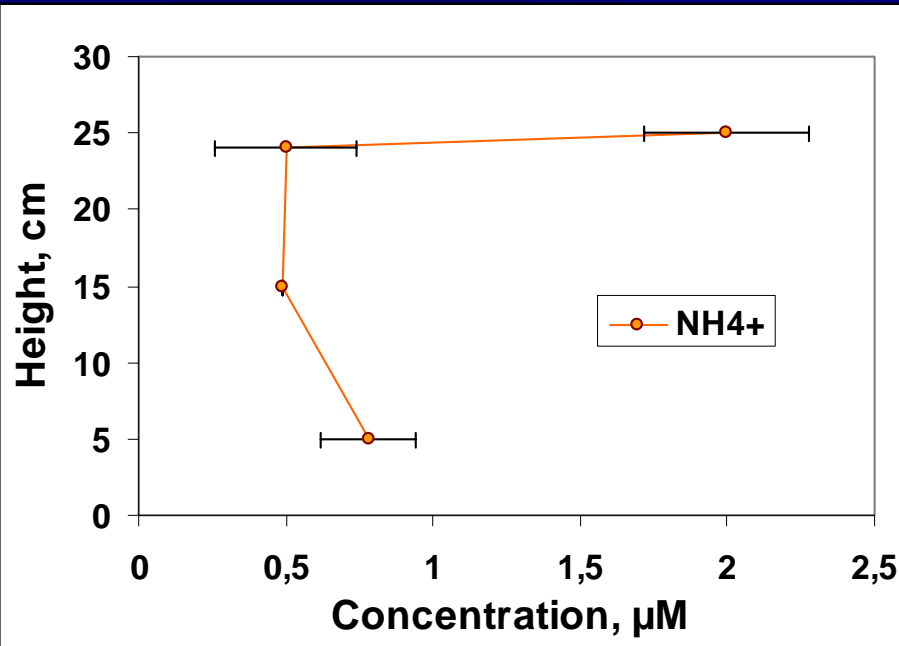
gobelets

$d=0.24$

sol

$\approx 25$   
cm

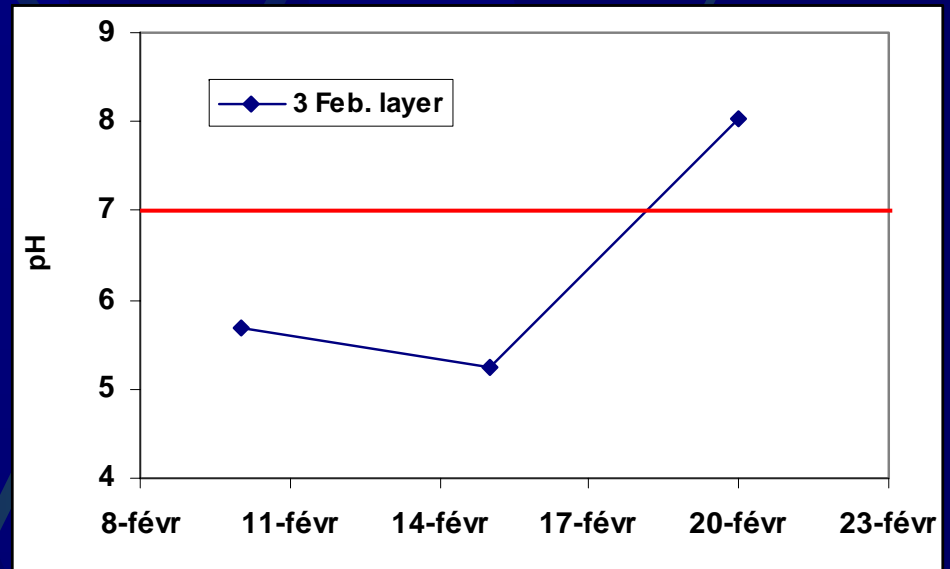
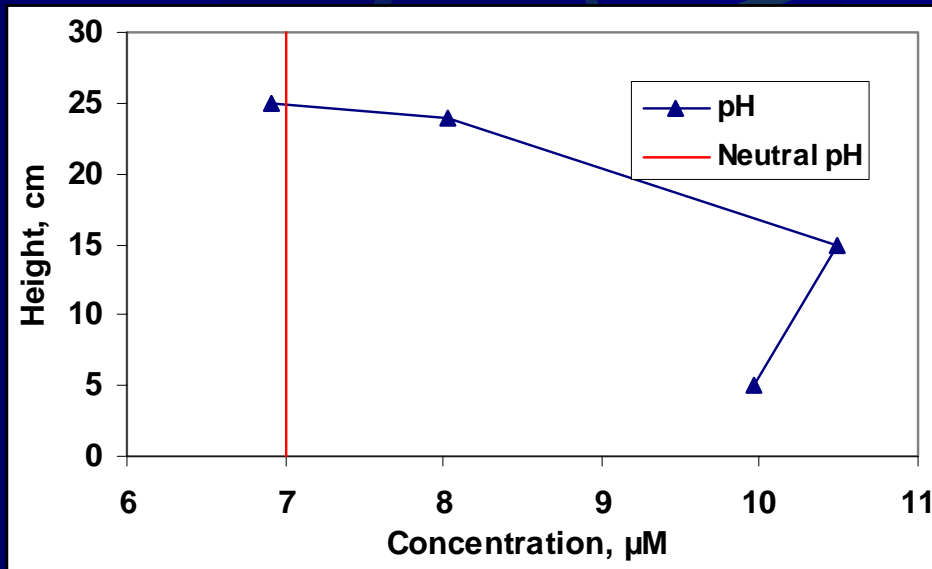




# Relargage des espèces ioniques pendant le métamorphisme

L'exemple d'Alert suggère que :

- certaines espèces peuvent être relarguées pendant le métamorphisme
- d'autres espèces sont moins affectées
- mobilité des ions dans la neige ?



Le pH augmente au cours du métamorphisme

Les espèces mobiles (gaz dissous) sont relarguées.  
 Les espèces immobiles (aérosols) restent... ou tombent si elles  
 sont libérées par la sublimation

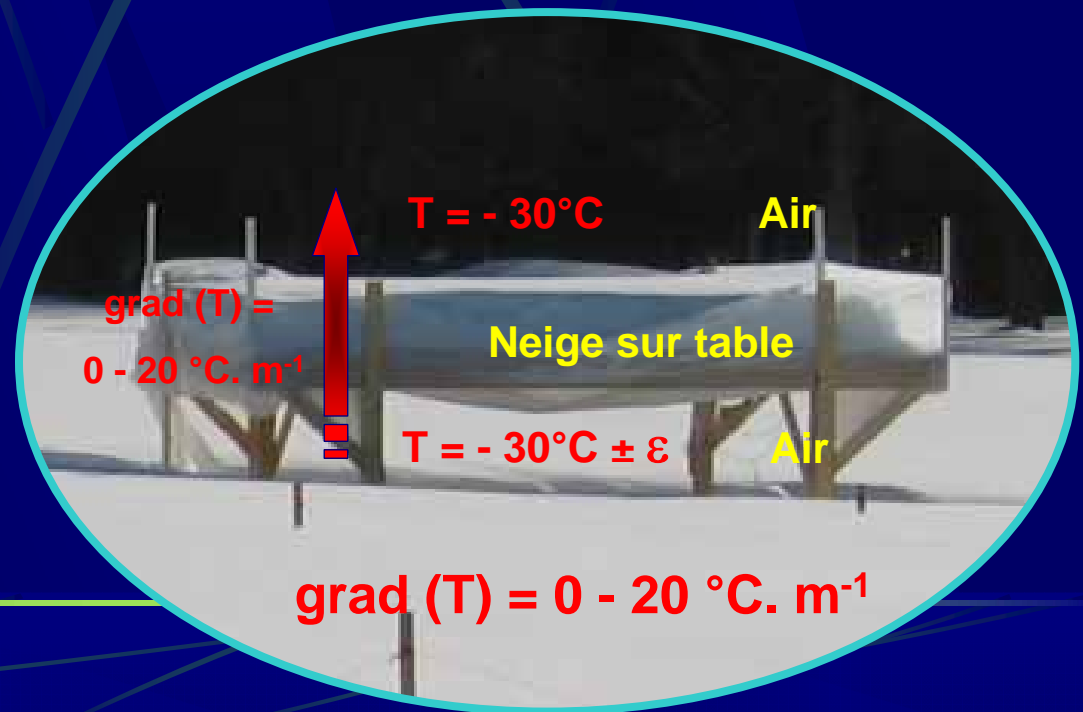
# Metamorphism de la neige de Fairbanks, Alaska

(Trabant and Benson, 1972)

Trabant and Benson ont étudié le métamorphisme de la neige :

- sous fort gradient de T
- en conditions quasi isothermes

Ils ont mesuré la conductivité électrique, sans spéciation ionique





Conductivité électrique, sans spéciation ionique :

<u>Niveau</u>	<u>avec gradient de T</u>	<u>Isotherme</u>
4	3.7	4.4
3	3.8	3.5
2	4.1	5.5
1	4.3	7.0

# Réactions photochimiques hétérogènes dans la neige

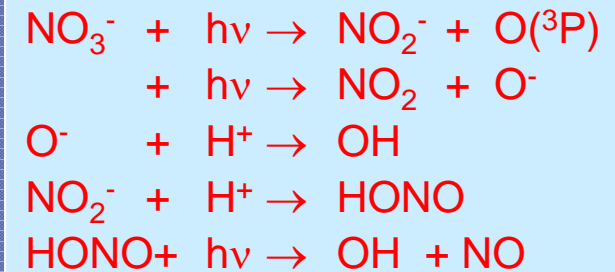
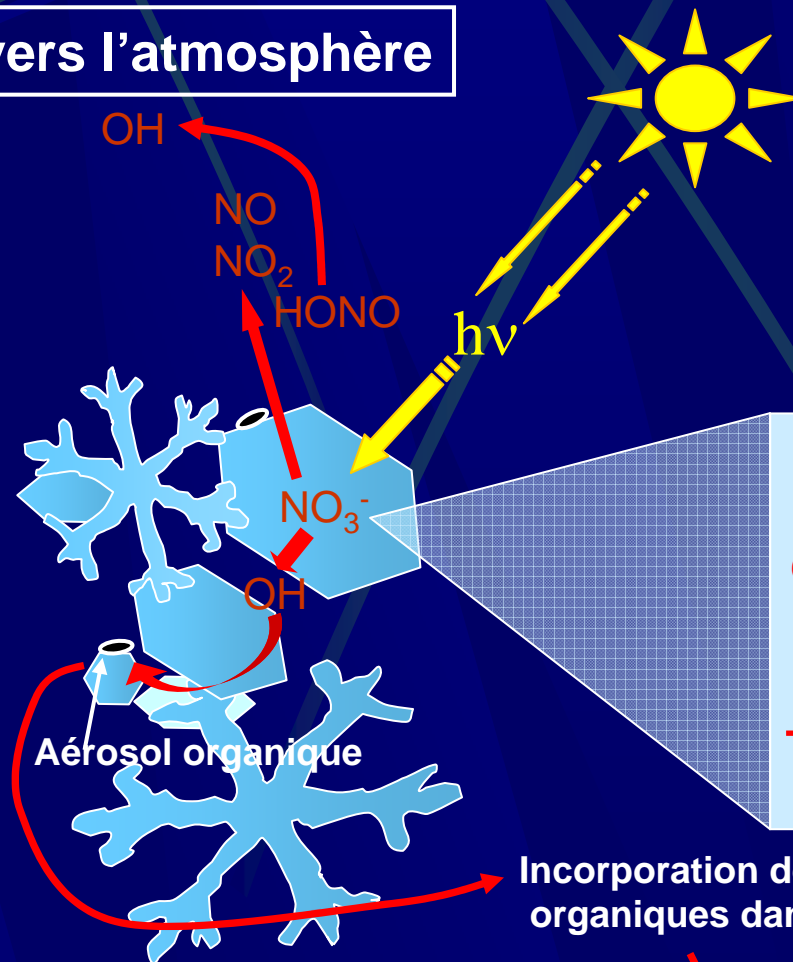
Qu'est ce qu'une réaction photochimique ?

Qu'est ce qu'une réaction hétérogène ?

Qu'est ce qu'une réaction photochimique hétérogène ?

# Exemple : la photolyse du nitrate dans la neige

Emissions vers l'atmosphère

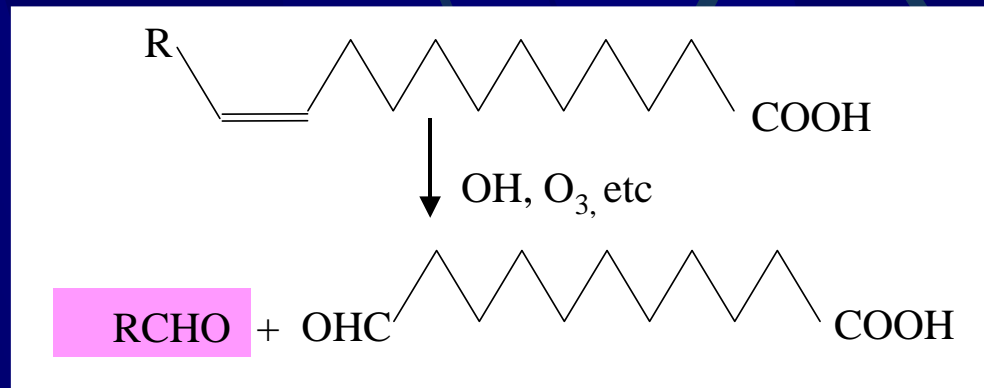


Modification de la composition de la neige

# Conséquences de la photolyse du nitrate dans la neige

La production photochimie de composés carbonylés (HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>) a été observés dans la neige arctique, à partir de précurseurs organiques

Mécanisme possible de production de composés carbonylés à partir de neige irradiée contenant des acides gras :



La quantification de tels processus nécessite de connaître :

- la composition chimique de la neige en organiques

Mesures de terrain

- les constantes de vitesse des réactions hétérogènes

Mesures de labo

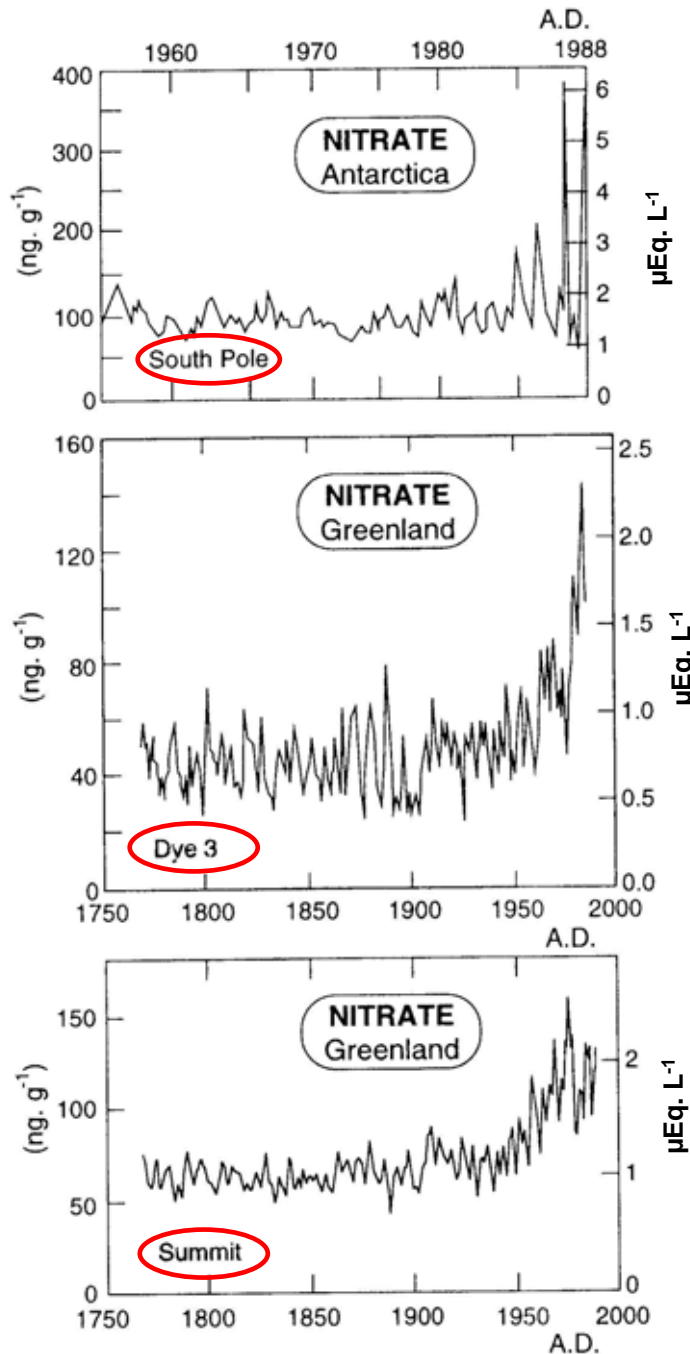
## Conséquences de la photolyse du nitrate dans la neige

### Le $\text{NO}_3^-$ dans les carottes de glace

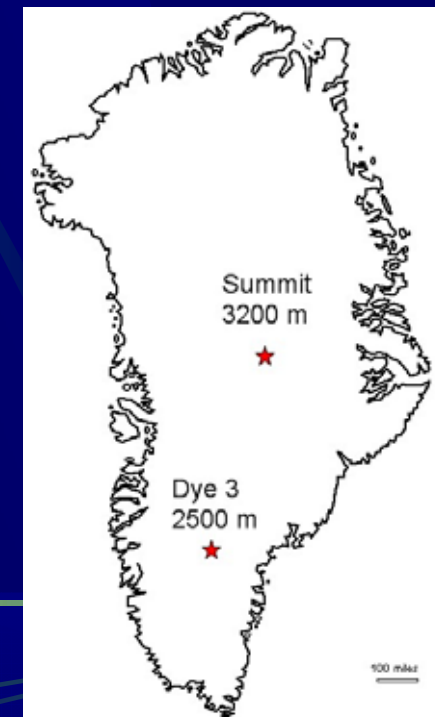
L'augmentation du  $\text{NO}_3^-$  dans les carottes est-elle due à :

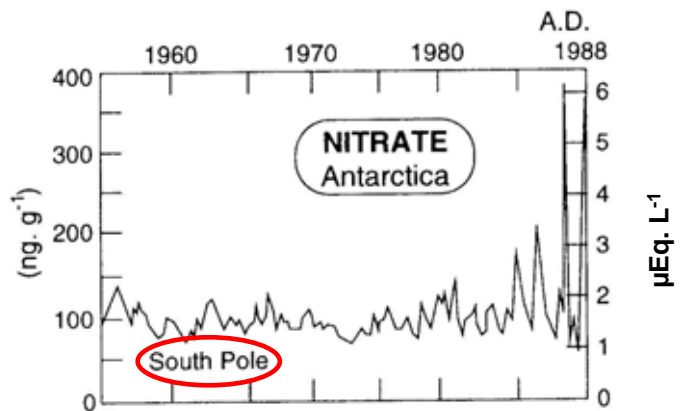
- des effets anthropiques ?
- des effets post-dépôt (photolyse, métamorphisme...)?

Comment expliquer les effets de site ?

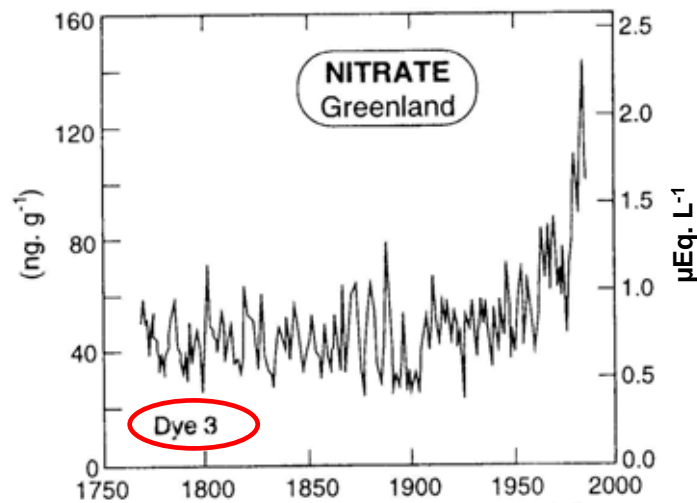


Legrand & Mayewski (1997)  
*Rev. Geophys.* 35, 219

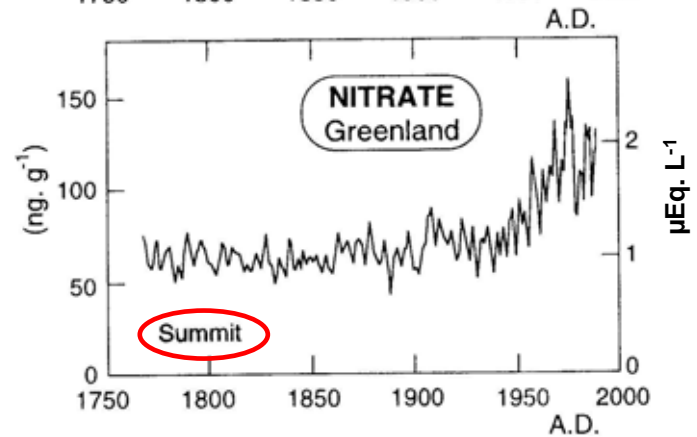




Accumulation :  
8 cm eq. eau



Accumulation :  
50 cm eq. eau



Accumulation :  
20 cm eq. eau

### Sources de $\text{NO}_3^-$ :

- Dans l'hémisphère Nord ?
- Dans l'hémisphère sud ?
- Avant et pendant l'ère industrielle ?

### Spécificité de l'Antarctique :

- Eloigné des sources industrielles
- Dénitrification de la stratosphère

Relation concentration – accumulation - Flux

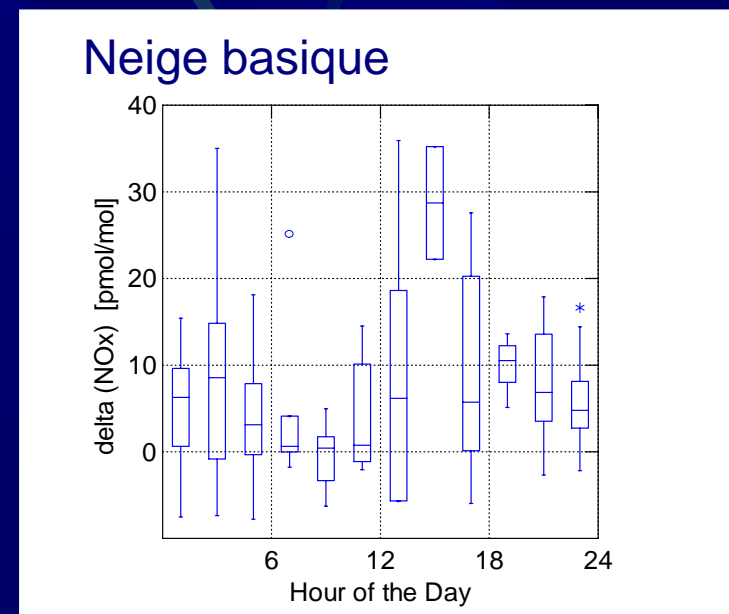
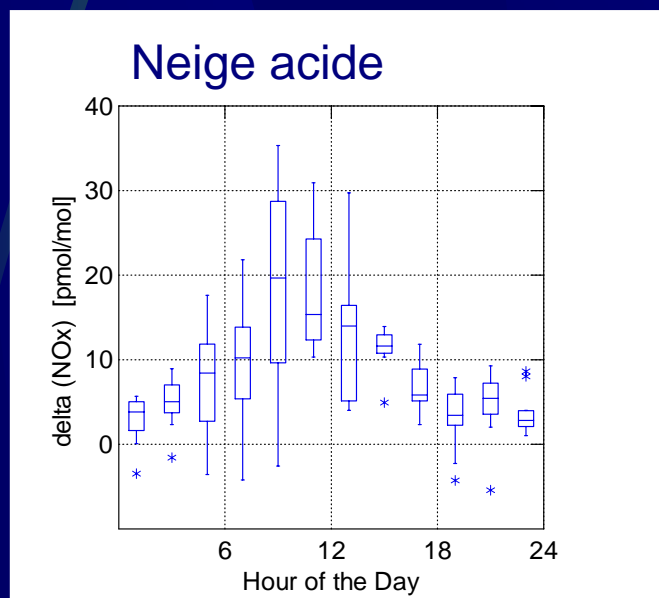
### Conclusion :

- Relargage/photolyse post dépôt
- Préservation par l'accumulation

# La photolyse du nitrate a-t-elle toujours lieu ?

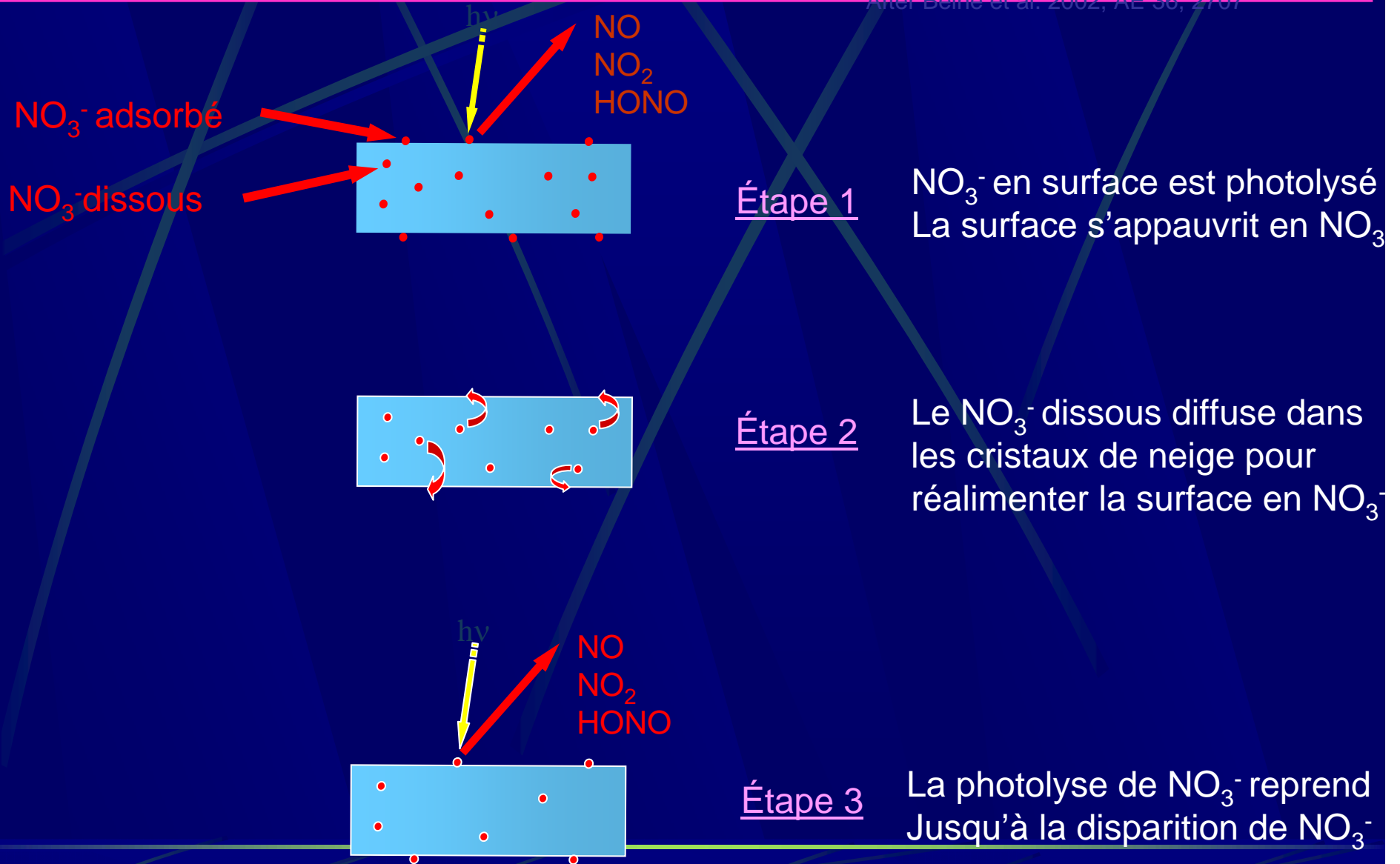
Mesures de flux à Alert :

Beine et al. (2002) JGR 107, 4584.



# Émission de $\text{NO}_x$ et de HONO par la neige à partir de la photolyse du nitrate: mécanisme

After Deine et al. 2002, AE 36, 2707





## La mobilité des ions est cruciale

Dans la neige acide  $\Rightarrow$  le contre cation est  $H^+$  (c.a.d.  $NO_3^-$  sous forme de  $HNO_3$ )

$$D_{HNO_3} = \frac{D_{H^+} D_{NO_3^-}}{D_{H^+} + D_{NO_3^-}} \approx D_{NO_3^-} \quad \text{car } D_{H^+} \gg D_{NO_3^-}$$

Dans la neige basique  $\Rightarrow$  le contre cation est  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$   
(c.a.d.  $NO_3^-$  sous forme de  $NaNO_3$ , etc)

$$D_{NaNO_3} = \frac{D_{Na^+} D_{NO_3^-}}{D_{Na^+} + D_{NO_3^-}} \approx D_{Na^+} \quad \text{car } D_{Na^+} \ll D_{NO_3^-}$$

$\Rightarrow$  la faible mobilité de  $NO_3^-$  dans la neige basique l'empêche d'atteindre la surface pour être photolysé

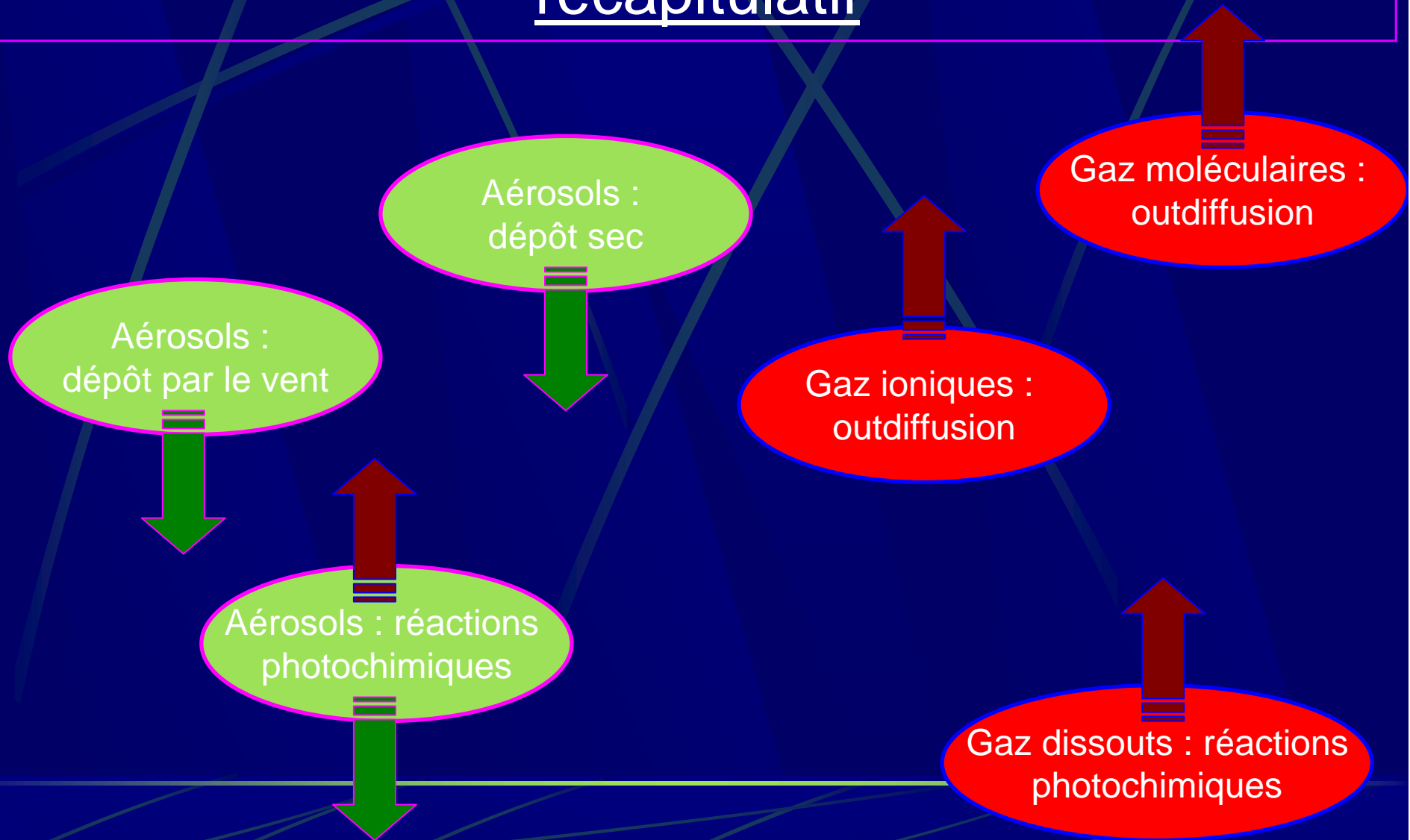
# Modifications post-dépôt de la composition de la neige

## récapitulatif

- le vent peut déposer des aérosols dans la neige.
- le dépôt sec des aérosols peut aussi avoir lieu sans vent.
- les gaz solubles peuvent diffuser dans et hors des cristaux de neige et être échangés avec l'atmosphère.
- le métamorphisme peut relarguer (où capturer ?) des espèces.
- les impuretés de la neige peuvent être photolysées. Les produits peuvent être relargués vers l'atmosphère ou initier des réactions chimiques dans la neige.

# Modifications post-dépôt de la composition de la neige

## récapitulatif



- La neige est soumise à des modifications considérables, à la fois physiques et chimiques, après son dépôt.
- Ces modifications dépendent de nombreuses variables environnementales: température, gradient de température, vitesse du vent, saisonnalité de la chimie atmosphérique, etc.....
- Peut-on espérer déduire des informations fiables des carottes de glace ??